



## مقدمه

در طی سالیان متمادی، تغییرات زیادی در فرایند هال - هرولت و تکنولوژی ذوب به وجود آمده است. از عمده‌ترین پیشرفت‌های فنی، تکنولوژیکی در صنعت تولید آلومینیوم افزایش جریان (آمپراژ) و به تبع آن افزایش بازدهی تولیدی (راندمان) در واحد زمان و کاهش مصرف انرژی و برخی مواد مصرفی عمده نظیر آند، آلومینیوم فلوراید و غیره به ازاء تولید هر کیلوگرم آلومینیوم و استفاده از سیستم‌های تغذیه نقطه‌ای می‌باشد.

از آنجا که آلومینا علاوه بر ماده اولیه، وظایف دیگری را نیز بر عهده دارد، طبیعت فرآیند الکترولیز و نوع تکنولوژی تغذیه آلومینا و همچنین نیازهای متفاوتی که هر یک بنا به موازنه حرارتی و حالت پایدار دیگر نیاز دارد، لزوم کنترل خواص فیزیکی و شیمیایی آلومینا را برای یک فرآیند بهینه مشخص می‌نماید.

از طرف دیگر، مشخصات (spec.) و یا خصوصیات یکسانی برای آلومینا وجود ندارد در حقیقت یک ارتباط منطقی و هماهنگی کامل بین آلومینای بهینه برای یک تکنولوژی خاص و آلومینایی که در دسترس و یا اقتصادی است، وجود ندارد و نیاز است که هماهنگ سازی در این راستا صورت پذیرد.

سوال اساسی کارکنان کارگاه‌های احیاء (potroom operators) پس از تغییر نوع آلومینا این است:

" چرا این اتفاق افتاد؟! "

و انتظار از تکنولوژیست‌ها و و کارشناسان کنترل کیفیت، پاسخ بدین سوال است که: " بهترین توافق بین قیمت و کیفیت کدام است؟! "

در جهت ساختن دانشی که به سوالات فوق پاسخ دهد، آن چه را که نباید از نظر دور داشت، در نظر گرفتن خواصی از آلومینا است که بر روی حمل و نقل، تشکیل قشر، بازدهی جریان، خلوص فلز تولیدی، نرخ انحلال و ... تاثیرگذار می‌باشد. در پژوهش حاضر، این خواص و تاثیرات آنها بر پارامترهای فرآیندی هال - هرولت بررسی می‌گردد.



## آلومینا و خواص آن :

آلومینا دارای چندین نقش در دیگهای احیاء آلومینیم می باشد [۱] :

- 1- به عنوان ماده اولیه جهت تولید فلز .
  - 2- به عنوان ماده جاذب ( Adsorbent ) و عامل تصفیه ( Scrubbing Agent ) گازها و مواد حاصل از نشر فلوراید به وسیله جذب شیمیایی .
  - 3- به عنوان سپر یا عایق حرارتی ( Thermal Insulation ) در سطوح فوقانی دیگ ، جهت به حداقل رسانیدن تلفات حرارتی و نگهداشتن دما در شرایط و دمای عملیاتی مورد نظر .
  - 4- به عنوان روکش و پوشش آند ( Anode Cover ) جهت کاهش اکسیداسیون و هواسوزی آند ( Air Burn ) .
  - 5- به عنوان نگهدارنده بخارات فلوراید در قشر .
  - 6- ماده ای اختیاری ، جهت سپر حرارتی در پوسته دیگهای احیاء ( پائین ترین لایه ) .
- خواصی از آلومینا ، همچون : اندازه ذرات ، توزیع آن ، شکل ذرات ، ناخالصی ها مثل  $CaO$  ،  $Na_2O$  ،  $H_2O$  ، مواد آلی و ... بسته به نوع بوکسیت مورد استفاده ( منو هیدرات یا تری هیدرات ) ، روش استخراج ، ترسیب ، طبقه بندی ، کلسیناسیون و سایر پارامترهای فرآیندی بایرمتفاوت است تا همین اواخر ، اختلاف در کیفیت آلومینا به وسیله ترم های " آردی " و " ماسه ای " بیان می شد . ریشه تاریخی این نامگذاری ، به شرایط فرآیندی تولید آلومینا و نوع بوکسیت استفاده شده در فرآیند بایر باز می گشت . به طور عمومی آلومینا با میزان  $\alpha-A I_2O_3$  بالا را که شامل میزان بالای ذرات ریزدانه (  $45 \mu m$  - ) می باشد



"آردی" و آلومینایی که در دماهای پائین تر کلسینه شده و حدود ۲-۲۵٪ حاوی فاز  $\alpha$  است "ماسه ای" می نامند [۱۲].

برخی از خواص این دو نوع آلومینا به صورت ذیل است :

خواص نوع آلومینا	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	مساحت سطح $m^2/gr$	زاویه قرار °	LOI 300-1000 °C%	$-45\mu m$ %	دانسیته $g/cm^3$
آردی	۷۵-۹۰	<5	>40	0/2	20-50	0/8-0/9
ماسه ای	۲-۲۵	۳۰-۸۰	۳۰-۳۴	۰/۸-۳	۴-۲۰	۰/۹-۱/۱

### خواص فیزیکی (Physical Properties)

#### سطح مخصوص (Surface Area) :

مساحت سطح آلومینا ، رابطه مستقیم بر میزان جذب HF و  $SO_2$  دارد و دانستن میزان آن جهت مطمئن شدن از توانایی جذب ترکیبات گازی فلئوئور و جلوگیری از آلودگی محیط زیست لازم است. هر چه مساحت سطح آلومینا بیشتر باشد ، مکان هایی که می توانند در دسترس واکنش گر قرار گیرند ، بیشتر می شود . به روش های گوناگون می توان میزان جذب روی سطح را گزارش نمود . یکی از روش ها ، ایزوترم جذب می باشد که بر پایه ارتباط بین مقدار گاز جذب شده روی سطح و فشار تعادلی گاز در یک دمای معین ، می باشد . ایزوترم های جذب مختلفی نظیر BET ( مساحت سطح برنر- امت - تله ) ، لنگمیر ، فرنلیچ و ... موجود است که برای اندازه گیری سطح ویژه از این روش ها استفاده می شود [۳].



متداول ترین روش برای آلومینا ، گزارش سطح مخصوص به صورت BET است . در هنگام کلسیناسیون ( عملیات حرارتی ) آلومینا در فرایند بایر ، یک شبکه کریستالی داخل ذرات شکل می گیرند . BET سطح این شبکه است که میزان آن بسته به نوع تکنولوژی کلسیناسیون و دمای نهایی آن می باشد . در سیستم های تصفیه خشک ( Dry Scrubbing ) حداقل مورد نیاز  $40 \text{ m}^2/\text{gr}$  است . البته میزان BET بیشتر به معنی میزان بیشتر آب در آلومینا می باشد و این یعنی تشکیل بیشتر HF که چندان مطلوب نمی باشد .

میزان واقعی مورد نظر ، بستگی به سیستم تصفیه و قوانین زیست محیطی منطقه دارد . میزان HF که توسط آلومینا می تواند جذب شیمیایی گردد ، از تقسیم عدد BET بر ۳۳ به دست می آید [۴] . هر چند میزان BET بالاتر باشد ، زمان انحلال آلومینا نیز کمتر است . باید توجه داشت که آلومینایی با BET بالا میزان  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  کمتر و LOI بیشتری را دارا می باشد .

### دانسیته :

جهت اطمینان از تحویل یکنواخت وزن مورد نظر به دیگ ( میزان افزایش یکنواخت ) و کیفیت پوسته ، لازم است این پارامتر پیوسته کنترل گردد . آلومینای ماسه ای دارای دانسیته مطلق و حقیقی بین  $36\text{-}38 \text{ gr/cm}^3$  و دانسیته بالک ( bulk ) در محدوده  $1\text{.}05\text{-}1\text{.}09 \text{ gr/cm}^3$  می باشد .

در جایی که آلومینا در نقش عایق حرارتی و همچنین پوشش آندی به کار می رود ، تغییر در دانسیته، موجب تغییر هدایت حرارتی لایه فوقانی شده و در نتیجه ، موازنه حرارتی را برهم می زند . کیفیت " عایق



حرارتی " بودن آلومینا ، با داشتن دانسیته بالک پائین آلومینا بهبود می یابد . دانسیته مطلق و یا پیکنومتری آلومینا بر روی خصوصیات تغذیه و ته نشینی و ایجاد ماک و لجن ( Sludge ) موثر بوده لذا خاصیت مهمی در کنترل کیفیت آلومینا محسوب می شود [۶ و ۱].

### زاویه قرار ( Angle of repose ) :

زاویه قرار به عنوان شاخصی جهت اندازه گیری میزان جریان پذیری ( Flowability ) در نظر گرفته می شود . آلومیناهایی که بهتر و بیشتر کلسینه شده باشند ، علاوه بر داشتن خاصیت عایق بودن بهتر ، زاویه قرار بهتری را دارند .

با توجه به زاویه ریختن و تغذیه آلومینا به دیگ ، نرخ انحلال آلومینا و تشکیل و یا عدم تشکیل لجن تغییر می یابد .

این خاصیت ، زمانی مهم است که آلومینا در سیستم های تغذیه HSS و یا VSS استفاده می شود . اهمیت آن بدین لحاظ است که بتواند مقدار کافی آلومینا بر روی آند قرار گیرد و از آن در برابر هواسوزی مراقبت کرده ، همچنین از افت حرارتی جلوگیری نماید در سیستم های تغذیه نقطه ای ، زاویه قرار باید حدود  $36^{\circ}$  باشد که البته برای این سیستم ها میزان آن زیاد مهم نیست . این شاخص گاهی اوقات برای آلومینای آردی ( با میزان ذرات ریز بالا ) بالاتر از ۵۰ می باشد [ ۶ و ۱ ]



### اندیس سایش ( Attrition Index ) :

این شاخص در حقیقت قابلیت یا استعداد آلومینا را برای سایش و خرد شدن نشان می دهد و به نوعی نشان دهنده پایداری مکانیکی آلومینا است .

دانستن و کنترل این شاخص به جهت اطمینان از استحکام ذرات آلومینا در توانایی تحمل و استحکام مکانیکی در هنگام حمل و نقل و در سیستم کنترل آلودگی ، بدون اینکه تبدیل به ذرات ریزتر شوند، مهم است . آلومینای ناپایدار در هنگام حمل و نقل و انتقال از کارخانه تولیدکننده به کارخانه ذوب و یا در مراحل مختلف شارژ و همچنین در سیستم کنترل آلودگی خرد می شود . این کاهش دانه بندی مشکلات عملیاتی را در فرایند – کارگاه احیاء – به وجود می آورد .

استحکام آلومینا به روش کلسیناسیون در فرایند بایر وابسته است .

در سیستم های کلسیناسیون روتاری ( Rotary ) ، عمل کلسیناسیون غیر هموزن بوده و باعث تولید آلومینایی با میزان  $\alpha$  و BET بالاتر نسبت به سیستم بستر سیال می گردد . در این سیستم ها ، میزان A. I. بالاتر است و لذا آلومینای تولیدی به روش بستر سیال ، پایداری بیشتری دارد [ ۶۷ ] .

$$A.I.(\%wt) = \frac{>45\mu m_{before} - 45\mu m_{after}}{>45\mu m_{before}}$$



### هدایت حرارتی ( Thermal Conductivity ) :

برخی از مصرف کنندگان به لحاظ تنظیم موازنه حرارتی و حفظ انرژی ، این فاکتور را نیز اندازه گیری می نمایند . این فاکتور هنگامی که آلومینا نقش عایق حرارتی لایه فوقانی دیگ را ایفا می کند، اهمیت پیدا می کند .

هدایت حرارتی کم ، جهت کاهش افت حرارتی از قشر ( کراست ) و پوشش آندی ، مطلوب می باشد . هدایت حرارتی با افزایش دانسیته ، افزایش می یابد [۶] .

### جریان پذیری ( Flow ability ) :

خاصیت جریان پذیری آلومینا با شاخصی به نام " زمان جاری شدن از قیف " ( Flow Funnel Time ) اندازه گیری و بیان می شود .

آلومینایی با FFT بالا متناسباً دارای ذرات فاین بیشتری بوده و باعث ایجاد لجن و ماک می گردد . همچنین مشکل ایجاد گرد و غبار نیز می نماید . از آنجا که ماک جایگزین فلز می شود ، به نظر ارتفاع فلز بالاتر است و تخلیه این فلز منجر به افزایش بازدهی جریان ( Current Efficiency ) به صورت ظاهری و کاذب می گردد . از آنجا که غلظت پائین آلومینا با سطح ماک بالاتر نسبت دارد ، این مسئله وقتی غلظت آلومینا در الکترولیت ( Bath ) اندازه گیری شود ( که حتماً پائین است ) ، ما را به اشتباه می اندازد . FFT تاثیر زیادی بر سرعت انحلال آلومینا در دیگ دارد ، به طوری که با افزایش FFT ، زمان انحلال بیشتر می شود .



آلومینای آردی خواص جریان پذیری ضعیف تری را داراست .

اندازه گیری این شاخص ، در سیستم های تغذیه نقطه ای مهم تر می نماید . نتیجه این آزمایش پیش بینی تغییرات در وزن هر نوبت تغذیه را در این سیستم ها امکان پذیر می نماید . در حقیقت در این شیشتم ها از آنجا که بارگیری و تخلیه آلومینا بر اساس فیدر یا تغذیه کننده اتوماتیک می باشد ، لذا تغییر در خواص جریان پذیری آلومینا شرایط کنترل شده تغذیه را از بین می برد [۸].

### توزیع اندازه ذرات ( Particle Size Distribution ) :

توزیع اندازه ذرات و یا دانه بندی آلومینا از واردی است که تاثیر بسیاری بر روی پارامترهای فرآیندی هال – هرولت دارد . این توزیع در چند مرحله دستخوش تغییر می گردد . در سیلوهای ذخیره ، در سیستم کنترل آلودگی و در سایر مراحل که آلومینا باید طی کند تا به دیگ برسد لذا توزیع اندازه ذرات آلومینا در دیگ ، به چند عامل وابسته است :

1- قابلیت یا استعداد آلومینا برای سایش ، که با اندازه گیری اندیس سایش قابل کنترل و پایش می باشد .

2- شدت تاثیر حمل و نقل علی الخصوص در سیستم تصفیه خشک .

3- پدیده جانشینی ( Segregation ) در شارژ : این پدیده بدین گونه تعریف می شود که برخی از برش های آلومینا ( Fraction ) تمایل به جدایی دارند . امروزه هنوز مشکل است که آنرا پیش بینی کرد و بر چنین پدیده ای پیروز شد .





دانه بندی درشت آلومینا ( به عنوان مثال : بالاتر از  $200 \mu\text{m}$  ) باعث کاهش نرخ انحلال آلومینا در الکترولیت می شود ، اما زمان و نرخ انحلال برای ذرات متوسط کمتر است . طبق آزمایش های به عمل آمده ، ۹۰٪ ذرات لجن دارای اندازه حدود  $100 \mu\text{m}$  بوده اند .

ذرات فاین ( $325 \text{ mesh} = 44 \mu\text{m} <$ ) تاثیرات مضرى در ارتباط با تشکیل " مخروط فورانی " ( Volcano ) در هنگام تغذیه و کاهش هدایت حرارتی دارد . دانه بندی ریز و ذرات خیلی ریز (فاین) نیز به دلیل ایجاد گرد و غبار و مشکلات حمل و نقل بایستی حداقل باشد . این محدودیت علی الخصوص در کارخانجات ذوبی که از سیستم های تصفیه خشک استفاده می کنند ، بیشتر بوده و کنترل آن مهمتر است . در این گونه سیستم ها به دلیل سایش ( Attrition ) در هنگام حمل و نقل میزان ذرات ریز دانه تا حد دو برابر می تواند افزایش یابد .

حداکثر مطلوب در سیستم های تغذیه نقطه ای در آلومینای تازه ( Fresh ) ۱۰٪ می باشد . میزان بالای ذرات فاین منجر به تشکیل لجن نیز می شود . ذرات سوپر فاین ( $20 \mu\text{m} <$ ) نه تنها بر شرایط عملیاتی دیگ تاثیر گذارده ، بلکه شرایط کاری و محیط کاری نامناسبی را نیز به دلیل ایجاد آلودگی به وجود می آید . این ذرات به ایجاد " توده یا لخته " ( Clump ) در تمام سیستم های تغذیه نیز کمک می کنند [ ۱۰ و ۱۲ ] .



### $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

پایدارترین حالت آلومینا  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  می باشد. از آنجا که نرخ انحلال  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  کم است، پائین بودن میزان آن در آلومینا مطلوب تر است. شکل های مختلفی از حالات ناپایدار آلومینا به صورت  $\gamma, \delta, \theta, \zeta$  نیز وجود دارد. نرخ انحلال در حقیقت بدین صورت است که:  $\alpha > \delta > \theta > \gamma > \zeta$  بالا بودن  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  منجر به تشکیل یک قشر نرم می گردد. آلومینای نوع  $\alpha$  تمایل دارد پس از تغذیه مستقیماً از طریق ایجاد توده هایی به کف دیگ رفته و ایجاد ماک یا لجن نماید [۱۱].

کنترل میزان  $\alpha$  آلومینا به لحاظ دانستن کیفیت فرایند کلسیناسیون، میزان BET، توانایی تشکیل پوسته و همچنین ایجاد ماک مهم می باشد.

البته بایستی توجه گردد که میزان بسیار کم  $\alpha$  نیز می تواند منجر به تشکیل قشر بسیار سخت گردد [۶].

### خواص شیمیایی و ناخالصی ها (Chemical Properties & Impurities) :

در یک جمله کلی می توان گفت، تمام ناخالصی ها، به الکترولیز آلومینیم زیان وارد می کنند. کنترل کیفیت خلوص آلومینا به لحاظ کیفیت فلزی تولیدی و شرایط دیگ مهم است.

ناخالصی ها بسته به نقشی که در فرایند الکتروشیمیایی ایفا می کنند، می توانند الکترولیز را به چند طریق تحت تاثیر قرار دهند :

الف) واکنش ناخالصی ها با ترکیبات الکترولیت، ممکن است ترکیب شیمیایی الکترولیت را تغییر دهد.



ب) ناخالصی ها می توانند با آند کربنی ، بت و یا لاینینگ واکنش دهند .

ج) ناخالصی هایی با پتانسیل تجزیه کمتر از آلومینا با واکنش هایی که می دهند ، منجر به کاهش بازدهی جریان ( CE ) خواهند شد .

باید توجه داشت که صرف نظر از آن که چه آلومینایی با چه کیفیتی استفاده شود ، ترکیب شیمیایی بیشتر آلومیناهای متالورژیکی ، امکان تولید آلومینیمی با گرید P0404 ( بر اساس استاندارد AA ) را دارند [ ۱۱ و ۶ ] .

در ذیل به بررسی اثر یکایک این موارد پرداخته می شود .

### رطوبت و LOI :

#### میزان آب در آلومینا به شکل های ذیل گزارش می گردد :

- 1- آب جذب شده شیمیایی یا رطوبت ( $0-300^{\circ}\text{C}$ ) : دلالت بر این دارد که چقدر آب بعنوان آلومینا به ما فروخته شده است . در حقیقت آبی است که با سطح آلومینا پیوند خورده است .
- 2- آب ساختاری ( $1000-300^{\circ}\text{C}$ ) : دلالت بر این دارد که در آلومینای ما چقدر هیدرات و آب مولکولی ( ساختاری ) وجود دارد . میزان آن به فرآیند کلسیناسیون و ساختار کریستالی ارتباط دارد .
- 3- آب شبکه : که به وسیله اشکلاتی که در شبکه کریستالی آلومینا به وجود می آید ، در آلومینا باقی می ماند .



مورد دوم را تقریباً می توان LOI تلقی کرد . در LOI مقادیر بسیار جزیی مواد آلی و فرار هم وجود دارد .  
LOI پارامتر مهمی است که نشان دهنده کیفیت آلومینا می باشد .

### تأثیر آب بر الکترولیز آلومینیم شامل موارد ذیل است :

2- کاهش CE

1- تشکیل HF

4- آلوده کردن فلز با هیدروژن

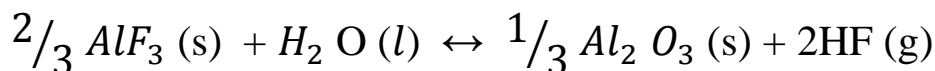
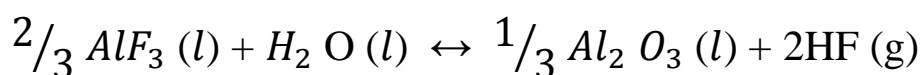
3- افزایش مصرف فلوراید

6- تعدد آند افکت ( نرخ انحلال )

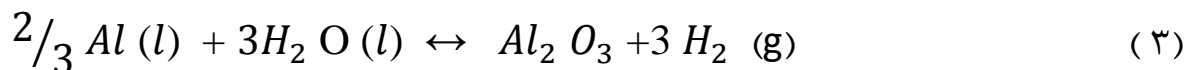
5- ایجاد پدیده فوران

حدود ۶۵-۷۵٪ آب ، هنگام پیش گرم شدن آلومینا بر روی قشر در دمای  $600^{\circ}C - 200$  حذف می شود ، گرچه در این دما آلومینا می تواند هنوز حاوی  $0.5 - 0.2$  wt٪ رطوبت باشد . با این میزان رطوبت ، میزان هدر رفتن  $AlF_3$  به ازای یک تن آلومینیم تولیدی  $1/7 - 0/68$  kg خواهد بود .

افزایش مصرف فلوراید در اثر واکنش ذیل خواهد بود :



آلوده کردن فلز تولیدی توسط واکنش ذیل نیز یکی از تاثیرات وجود آب در الکترولیت می باشد :





زیرا بخشی از هیدروژنی که در سطح مشترک فلز / الکترولیت تشکیل می شود ، در آلومینیم حل می شود . این فرضیه نیز مطرح است که بخار آلومینیم و حتی فلز مایع ، به دنبال حباب های هیدروژن که به سمت آند می روند ، کشیده شده و آلومینیم آنجا مجدد اکسید می شود و این به معنی کاهش بازدهی جریان بر اثر واکنش ( ۳ ) می باشد .

مطابق تحقیقات آبراموف ( Abramov ) به ازای هر wt % ۰/۱ آب در آلومینا که وارد دیگ می شود ، میزان بازدهی جریان ۰/۱۸٪ کاهش می یابد .

ساختار آب موجود در آلومینا ، بسته به نوع فرآیند کلسیناسیون بر روی نرخ انحلال ( Solubility ) آلومینا تاثیر گذاشته و به تبع آن بر روی تعداد آند افکت موثر خواهد بود آلومینای تولیدی در سیستم های بستر سیال یا Flash Calcinations نسبت به کوره دوار ، انحلال بیشتری دارد .

از یک دیدگاه ، LOI تا حد ممکن بایستی پائین باشد ؛ زیرا آبی که وارد الکترولیت می شود ، مطابق واکنش های (۱) و (۲) باعث افزایش نشر از طریق هیدرولیز می گردد . همچنین LOI و رطوبت بیش از حد ( بیش از ۳٪) پدیده فوران یا آتشفشان را به وجود می آورد . این پدیده در سیستم های تغذیه نقطه ای علاوه بر پراکندگی ذرات آلومینا در سطح بت باعث تضعیف کنترل عملیات تغذیه می شود . آلومینا با این پدیده از سوراخ ایجاد شده خارج شده و یک توده یا ماگما با حلالیت کم ایجاد می کند . در این سیستم ها به دلیل محدودیت در پیش گرم و خشک کردن آلومینا، تمایل به نشر گاز بیشتر بوده و لذا ضروری است رطوبت و LOI آلومینای مورد استفاده ، تا حد ممکن پائین باشد .

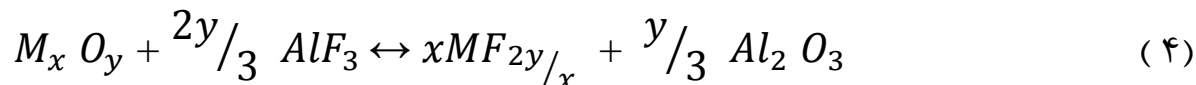


اما با توجه به خصوصیات بهتر جذب آلومینای کمتر کلسینه شده ( بالاتر بودن سطح مخصوص ) ، در حقیقت میزان بهینه LOI بایستی مد نظر گرفته شده و توافق شود . در این دیدگاه ، میزان بالای LOI ، نرخ انحلال را بیشتر ( زمان انحلال را کوتاه هر ) و به دلیل خروج گازها ، تشکیل لجن را کمتر می کند [۱۱و۲۰].

## ترکیب شیمیایی

### رفتار ناخالصی ها در الکترولیت :

تمام ناخالصی های موجود در آلومینا ، در صورتی که به شکل اکسید باشند ، در کریولیت مذاب مطابق واکنش ذیل حل می شوند [۱۱] :



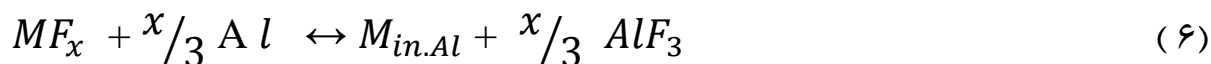
غلظت ناخالصی ها در بت معمولاً زیر غلظت اشباع می باشد و در صورت رسیدن به حد اشباع ، برخی اکسیدها غیر قابل حل می شوند .

در بعضی مواقع ، به خصوص جهت اکسیدهای دو ظرفیتی ( MO ) ، اکسید خالص در غلظت بالای آلومینا در فاز پایدار نبوده و ممکن است به شکل آلومینات باشد :





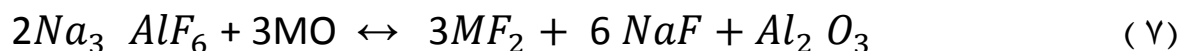
در بیشتر مواقع M از آلومینیم نجیب تر ( Noble ) بوده و لذا تمایل به احیاء در آلومینیم فلزی دارد ( مثلاً برای  $FeF_2$  ) :



حال به بررسی تاثیر تک تک ناخالصی های شیمیایی آلومینا می پردازیم .

### **:Na<sub>2</sub>O**

عموماً کلیه اکسیدهای قلیایی و قلیایی خاکی با اجزاء اصلی الکترولیت واکنش می دهند :



این واکنش منجر به افزایش قلیائیت ( Basicity ) الکترولیت شده و نتیجتاً منجر به افزایش مصرف  $AlF_3$  جهت تطبیق ترکیب الکترولیت می گردد .

همچنین کلیه اکسیدهای قلیایی و قلیایی - خاکی بر روی کاهش عمر کاتد و آلوده کردن فلز نیز تاثیر گذار می باشند ( در حقیقت نفوذ سدیم از طریق ایجاد تورم و شکست در مواد کربنی کاتد ، باعث کاهش عمر کاتد می گردد ) .

وجود ترکیب سدیم در آلومینا مطابق واکنش ( ۷ ) ، میزان مورد نیاز آلومینیم فلوراید را به دلیل واکنش با کریولیت بالا برده و نتیجتاً ، تولید الکترولیت ( بت ) افزایش می یابد . تغییر در میزان این ترکیب ، در آلومینا میزان مورد نیاز  $AlF_3$  را جهت تنظیم بت تغییر می دهد . از آنجا که ملاحظات زیست محیطی بر



روی حمل و نقل بت و ذخیره آن ، روز به روز سخت تر شده و ترکیب بت و استراتژی حجم آن روز به روز پیچیده تر می شود ، لذا حداقل  $\text{Na}_2\text{O}$  در آلومینا مطلوب و مورد نیاز است . در دیگهای مدرن ، مقدار تعادلی آن حدود  $3000 \text{ ppm}$  است .

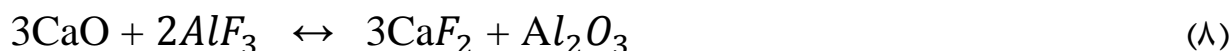
میزان سدیم موجود در فلز مذاب با افزایش CR و دمای عملیاتی افزایش می یابد . میزان  $\text{Na}_2\text{O}$  با شستشوی مطلوب هیدرات در فرآیند بایر کاهش می یابد و اغلب ، زمانی  $\text{Na}_2\text{O}$  در محصول نهایی افزایش می یابد که مقرر باشد تولید افزایش یابد .

برخی اوقات ،  $\text{Na}_2\text{O}$  به دلیل حبس شدن در خلل و فرج بسیار ریز کریستال ها ، حتی با شستشوی زیاد کاملاً نمی تواند حذف گردد [۱۰ و ۱۱ و ۱۲] .

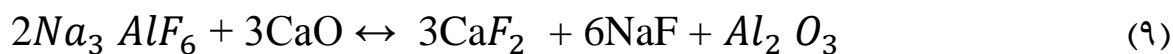
### CaO :

CaO در الکترولیت بعد از مدتی به یک غلظت تعادلی رسیده و لذا میزان بالای آن آزادی عمل را در انتخاب ترکیب بت از ما گرفته و نامطلوب می باشد .

در حقیقت ، از طریق CaO میزان  $\text{CaF}_2$  در بت به حالت یکنواخت می رسد ( ۴-۸٪ ) طوری که خروجی و ورودی آن یکسان می شود . در آلومینایی با درصد بالای CaO ، بالا رفتن میزان  $\text{CaF}_2$  ، منجر به نزدیکی دانسیته فلز و الکترولیت می شود . واکنش های CaO ، به عنوان ناخالصی به صورت های ذیل ممکن است :

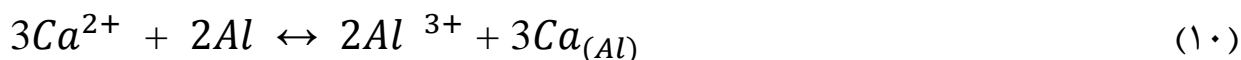






آلومینای به دست آمده از معادلات فوق ، مجدد با کریولیت واکنش داده و ترکیبات Oxyfluoride را بوجود می آورد و یا با CaO کمپلکس هایی همچون  $CaO.Al_2O_3$  و  $5CaO.3Al_2O_3$  را به وجود می آورد . البته احتمال واکنش های دیگر مطابق مراجع مختلف وجود دارد .

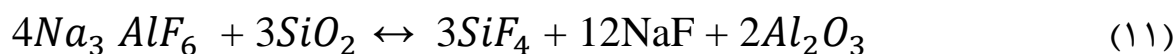
$CaF_2$  توسط ترکیبات کمپلکس در فاز گاز و مقداری از آن نیز با فلز خارج شده و مقداری نیز در کاتد نفوذ می کند . بخشی نیز با بت خارج شده توسط باتس از دیگ بیرون می رود .  
میزان کلسیم در فلز حدود ۱۰ppm است که توسط معادله ذیل وارد می شود :

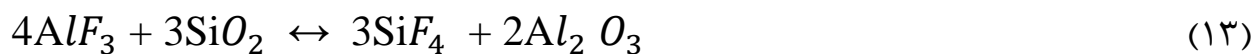


CaO در آلومینا به میزان آهکی برای کنترل  $TiO_2$  بوکسیت ، در فرایند بایر افزوده می شود ، وابسته بوده که این مقدار ، به خصوص برای آلومینیم گرید الکتریکی ، بایستی پائین باشد [۲۱۱]

### : $SiO_2$

سیلیس در غلظت های بالا باعث کاهش CE می شود . بخشی از  $SiO_2$  با کریولیت یا  $AlF_3$  واکنش داده و ترکیب فرار  $SiF_4$  را به وجود می آورد :





البته نرخ واکنش های فوق الذکر کم بوده و تغییر کمی را در ترکیب شیمیایی دارد .

$SiO_2$  بردانسیته مخلوط  $Na_3AlF_6 - Al_2O_3$  در غلظت های بالای  $Al_2O_3$  موثر می باشد .

$SiO_2$  هدایت الکتریکی الکترولیت را نیز کاهش می دهد . از دیگر تاثیرات منفی سیلیس بر روی CE می توان به تغییر تنش سطح مشترک ( nterfacial Tension ) مرز بین الکترولیت / فلز نام برد که به دلیل اکسیداسیون مجدد فلز ، باعث افزایش هدر رفتن فلز می شوند . این ناخالصی ، عمدتاً به فلز منتقل و از دیگ خارج می شود . بدیهی است افزایش سیلیس در فلز تولیدی ، باعث پائین آمدن خلوص و نتیجتاً گرید فلز تولیدی خواهد گردید منشأ ناخالصی سیلیس عمدتاً با آنالیز بوکسیت در تعامل و ارتباط است [۱۳و۱۱و۴] .

### :Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

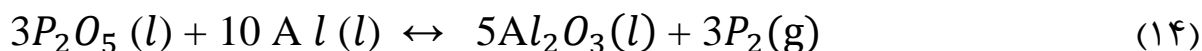
آهن از مهم ترین آلودگی های فلز آلومینیوم تولیدی می باشد که بر خواص آلومینیوم و آلیاژهای آن همچون خواص مکانیکی ، جلا ( Lustre ) ، شکل پذیری و ... تاثیر می گذارد . این ناخالصی باعث کاهش CE و خلوص فلز تولیدی نیز می شود . منشأ این عنصر ، همانند سیلیس ، با بوکسیت در تعامل و ارتباط است [۱۱] .

 $P_2O_5$ :

کنترل میزان فسفر در آلومینا بسیار مهم است. خطرناک ترین ناخالصی و یا به عبارت دیگر سم فرآیند الکترولیز، فسفر است که بر روی کاهش بازدهی جریان تاثیر می گذارد.

هنگامی که غلظت آن در الکترولیت بالا رود، عملیات دیگ (شرایط عملیاتی) را از حالت نرمال خارج می سازد. همچنین ورود فسفر به فلز تولیدی، کیفیت آلومینیم را به دلیل کاهش مقاومت در برابر خوردگی و افزایش شکنندگی آن کاهش می دهد.

در الکترولیز آلومینیم،  $P_2O_5$  می تواند هم به صورت الکتروشیمیایی و هم به صورت واکنش شیمیایی احیاء گردد:



در مقایسه با ناخالصی های سیلیس، آهن و تیتان؛ فسفر دارای اقامت طولانی تر در دیگ می باشد. فسفر توسط تبخیر فسفر عنصری یا ترکیبات فسفر که به ذرات کوچک کربن چسبیده اند از دیگ خارج می گردد. مقدار خیلی کمی نیز به داخل کاتد نفوذ و رسوب می کند. خلاصه مکانیزم رفتار فسفر در فرایند هال – هرولت بدین شرح است:

1- بیش از ۸۰٪ فسفر توسط آلومینا به شکل های  $P_2O_5$  و یا  $AlPO_4$  وارد فرآیند شده که در الکترولیت به شکل  $P(v)$  در می آید.

2- این یون 5 ظرفیتی در کاتد به شکل عنصری آن (گاز) احیاء می شود.



3- فسفر آزاد (عنصری) در آند اکسید شده و این عمل اکسیداسیون – احیاء تکرار شده و لذا بازدهی جریان را پائین می آورد .

4- فسفر باعث بالا بردن خاصیت ترشوندگی ذرات کربن شده و لذا جداسازی این ذرات را از الکترولیت مشکل تر می سازد .

5- افزایش دما باعث افزایش تبخیر فسفر و کاهش میزان آن در الکترولیت و فلز می گردد .

منبع ناخالصی فسفر در آلومینا بوکسیت بوده که عدم کنترل این ناخالصی در لیکور در گردش ، در فرآیند بایر باعث افزایش آن در محصول نهایی و نارضایتی مصرف کنندگان آن خواهد شد [۱۴و۱۳و۱۱و۱۰].



ناخالصی وانادیم در صورت ورود به فلز ، مقاومت الکتریکی آنرا به شدت افزایش می دهد و البته تاثیر منفی بر راندمان آمپری نیز می گذارد . در هنگام آند ، افکت نمک های وانادیم تبخیر شده و یا جذب سطح ذرات ریز کربنی می شوند . از آنجا که وانادیم در واکنش اکسیداسیون کربن نقش کاتالیزور را دارد ، مصرف آند با افزایش غلظت وانادیم افزایش می یابد .

وانادیم با توجه به ظرفیت های مختلف اکسیداسیونی که دارد ، با مکانیزهای پیچیده اکسیداسیون – احیاء باعث کاهش راندمان آمپری می شود [۱۵و۱۱].



### $TiO_2$ :

همچون وانادیم مقاومت الکتریکی فلز را به شدت افزایش و بر راندمان آمپری تاثیر منفی می گذارد و همچنین ، باعث بهبود ترشوندگی کربن توسط مذاب می شود .

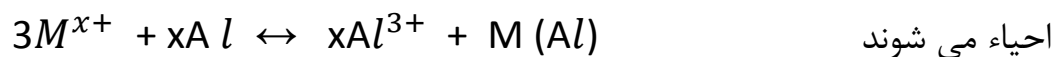
تاثیر آن بر روی کاهش دانسیته جریان و تعداد آند افکت نیز در برخی مراجع گزارش شده است . تیتان به میزان کمی دانسیته کریولیت را کاهش می دهد [۲۱۱].

### $K_2O$ :

پتاسیم عمدتاً به عنوان ناخالصی در آلومینا با منبع غیر بوکسیتی ، علی الخصوص آلونیتی یافت می شود و از آنجا که حدود ۹۷٪ آلومینای تولیدی جهان منبع بوکسیتی دارد ، وجود این ناخالصی در آلومینا بسیار کم می باشد . پتاسیم بر عملیات دیگ ، آلوده کردن فلز تولیدی و خرابی لاینیگ دیگ از طریق کاهش عمر کاتد تاثیر می گذارد [۲۱۶].

### سایر ناخالصی ها ، همچون : $Li_2O$ ، $Ga_2O_3$ ، $Cr_2O_3$ ، $CuO$ ، $ZnO$ ، $NiO$ :

این اکسیدهای فلزی با پتانسیل تجزیه کمتر از آلومینا در کاتد به صورت شیمیایی یا الکترو شیمیایی



به دلیل مصرف جریان برای احیاء کاتیون معادله فوق ، کلیه این اکسیدها راندمان آمپری را کاهش می دهند [۲۱۰]. آلومینای تولیدی در کشورهای مدیترانه ای ، به دلیل نوع بوکسیت مورد استفاده حاوی



Li<sub>2</sub>O می باشند که این مقدار میزان LiF را در الکترولیت حدود ۱/۷-۱/۵٪ افزایش

می دهد .

### جنبه های تکنیکی آلومینا :

فارغ از تاثیر خواص فیزیکی و شیمیایی آلومینا بر فرایند هال – هرولت ، الزامات یا نیازمندی های کیفیتی آلومینا جهت یک کارخانه خاص بسته به نوع آندهای آن ، نوع سیستم کنترل آلودگی و همچنین نوع سیستم تغذیه متفاوت است . این الزامات در تعامل با جنبه های تکنیکی مورد نیاز برای سیستم های تغذیه نقطه ای و آندهای پیش پخته با سیستم تصفیه خشک عبارتند از : [۱۰]

✓ تغذیه کنترل شده و مطلوب	✓ جمع آوری و تصفیه عالی HF	✓ سرعت انحلال مناسب
✓ خلوص بالای فلز تولیدی و ..	✓ پوشش خوب آند و قشر پایدار	✓ عدم تشکیل فوران و گرد و غبار در هنگام تغذیه

در جدول (۱) ، درجه اهمیت خواص مطلوب آلومینا در تکنولوژی های مختلف داده شده است [۱۰ و ۶] .



جدول 1- درجه اهمیت خواص آلومینا در تکنولوژی های مختلف

خواص مرتبط آلومینا	درجه اهمیت				معیارهای مطلوب عملیاتی
	پیش پخته			سودربرگ بدون سیستم تصفیه	
	تغذیه نقطه ای با سیستم تصفیه	با سیستم تصفیه	بدون سیستم تصفیه		
سرعت انحلال	***	*	*	*	سرعت انحلال
میزان رطوبت	**	**	**	**	هیدرولیز کم الکترولیت
ساختار کریستالی	**	0	0	0	گرمای انحلال پائین
آب شبکه	**	**	**	**	ولتاژ اضافی پائین
هدایت حرارتی	*	**	**	*	عایق حرارتی موثر
ترشوندگی	**	**	**	**	تشکیل قشر پایدار
ترشوندگی و ساختار کریستالی	*	*	*	*	شکست آسان قشر
عدم وجود هیدرات و رفتار دانه ها	***	0	0	0	عدم تشکیل مخروط فورانی
ترشوندگی و پخش خوب	**	**	**	**	نفوذ خوب آلومینا در الکترولیت
زمان جاری شدن	***	0	0	0	تغذیه خوب
خاصیت جذب (BET)	***	***	*	*	جمع آوری HF

\*: کمی مهم

\*\*\*: بنیادی و خیلی مهم

0: اهمیت ندارد

\*\* : مهم



## جنبه های اقتصادی کیفیت آلومینا

چنان که ذکر گردید ، خواص فیزیکی و شیمیایی آلومینا بر کیفیت فلز تولیدی و پارامترهای فرآیندی موثرند . تاثیر اقتصادی آلومینا بر عملیات دیگ ، علاوه بر جنبه های زیست محیطی ، به لحاظ جنبه های فنی نیز قابل بحث و بررسی می باشد . با در نظر گرفتن این تاثیرات ، علی الخصوص کاهش راندمان آمپری ، باید جرائمی در صورت افزایش حد مطلوب پارامترها در نظر گرفته شود . این جرائم یا هزینه های اضافی ، بر مبنای قیمت آلومینا  $150-180 \text{ \$ton}$  برای راندمان آمپری به شرح جدول (۲) می باشد .

جدول 2- جرائم – هزینه های اضافی پارامترهای کیفی آلومینا

پارامتر	میزان تئوری کاهش راندمان آمپری $\downarrow \% \text{CE} / \cdot / 0.1 \% \text{Wt}$	جریمه متعلقه در صورت افزایش از حد مطلوب در یک تن آلومینا
$P_2O_5$	۱	$7 \text{ \$} / \cdot / 0.01 \% \text{wt}$
$Na_2O$	---	$2/5 \text{ \$} / \cdot / 1 \% \text{wt}$
LOI	---	$0/8 \text{ \$} / \cdot / 1 \% \text{wt}$
$V_2O_5$	۰/۶۵ ( در الکترولیت ) ۱/۹	$2/3 \text{ \$} / \cdot / 0.1 \% \text{wt}$
$Fe_2O_3$	۰/۳	$1 \text{ \$} / \cdot / 0.1 \% \text{wt}$
$TiO_2$	۰/۷۵	$2/7 \text{ \$} / \cdot / 0.1 \% \text{wt}$
Ga	( در الکترولیت ) ۱	---
رطوبت	۰/۱۸	$0/6 \text{ \$} / \cdot / 1 \% \text{wt}$
هدایت حرارتی	به ازای هر $25 \%$ افزایش در صورتی که $0/02 \text{ \$kwh}$	$3/7 \text{ \$}$





## نتیجه گیری

در سال 2015 حدود 100 کارخانه آلومینا، تولیدی بیش از 115 میلیون تن داشته اند [۱۷]. شاید هیچ یک از این کارخانجات نتوانسته اند آلومینای ایده آل یک کارخانه ذوب را تامین سازند؛ یک نتیجه گیری ما این است که به لحاظ طبیعت فرآیند الکترولیز و نوع تکنولوژی تغذیه آلومینا، کنترل بهینه و نه ایده آل خواص فیزیکی و شیمیایی آلومینا باید صورت گیرد تجربه به ما نشان می دهد شرایط عملیاتی و حتی محلی چقدر می تواند در تغییر رفتار یک نوع آلومینا در دو کارخانه ذوب و یا حتی در یک کارخانه ولی در دو خط جداگانه احیاء موثر باشد. شرایطی همچون شرایط تهویه، دبی سیستم تصفیه و تهویه طبیعی از طریق جابجایی هوا در منطقه که شاید در نگاه اولیه در نظر گرفته نشود.

آنچه که حتی در کارخانجاتی که خصوصیات خاصی را تدوین کرده و بر اساس آن، آلومینای مورد قبولی را جهت یک فرایند کنترل شده دریافت می کند مهم است، تداوم و ثبات (Consistency) خواص آلومینای دریافتی و وجود دانش کافی جهت تغییرات پس از دریافت انواع متفاوت آلومینا می باشد. این دو پیش نیاز، مدیریت خط تولید را جهت انتخاب پارامترهای کنترل فرایند راهنمایی می کند. تغییرات در خواص آلومینا نیاز به تنظیم (Tuning) مجدد پارامترهای فرآیندی هال-هرولت دارد که شاید حتی حدود سه ماه نیز طول بکشد به همین دلیل است که مصرف کنندگان، یا همان اپراتورهای خطوط احیاء بنا به تجربه، خارج از سطح کیفیتی آلومینا می گویند: **"لطفاً به ما یک آلومینا بدهید!"**

نکته آخر اینکه؛ آنچه که نباید فراموش شود این است که علی رغم تمام تلاش های تولیدکنندگان، آلومینای ایده آل تقریباً کم پیدا می شود.