



دانشگاه صنعتی شریف
دانشکده مهندسی و علم مواد

تولید آلومینیم

مدرس: دکتر حسین یوزباشی زاده

زمستان ۱۳۸۲

فصل اول

۱	۱- مقدمه
۱	۱-۱- اهمیت آن آلومینیم
۲	۲-۱- تاریخچه آلومینیم
۴	۳-۱- تولید و مصرف آلومینیم
۵	۴-۱- خواص و کاربردهای آلومینیم
۶	۵-۱- تهیه آلومینیم
۹	۶-۱- آمار تولید و مصرف آلومینیم
۱۰	۷-۱- کانی‌های آلومینیم
۱۰	۱-۷-۱- بوکسیت Bauxite

فصل دوم

۱۴	۲- تولید آلومینا
۱۴	۱-۲- فرآیند بایر The Bayer Process
۱۵	۲-۱-۱- استخراج
۱۹	۲-۱-۲- تجزیه یا جدایش Decomposition
۱۹	۲-۱-۳- تکلیس
۲۱	۲-۱-۴- رفتار ناخالصی‌ها در مرحله استخراج
۲۲	۲-۲- تهیه آلومینا به روشهای دیگر

فصل سوم

۲۴	۳- تولید آلومینیم
۲۴	۱-۳- تعاریف و اصطلاحات در تولید آلومینیم
۲۷	۲-۳- سل تولید آلومینیم
۲۸	۳-۳- مواد مورد مصرف در تولید آلومینیم
۳۰	۳-۳-۱- فلوریدها Fluorides
۳۲	۳-۳-۱-۱- آلومینیم فلورید AlF_3
۳۲	۳-۳-۱-۲- کلسیم فلورید CaF_2
۳۳	۳-۳-۱-۳- منیزیم فلورید MgF_2

۳۳	۴-۱-۳-۳- لیتیم فلورید LiF
۳۳	۲-۳-۳- کلریدها
۳۴	۳-۳-۳- مواد کربنی
۳۵	۴-۳- تاثیر مواد افزودنی بر خواص اکتروولیت و مشخصات فرآیند
۳۶	۱-۴-۳- تاثیر افزودنیها بر روی نمودار فاز
۳۹	۲-۴-۳- تاثیر افزودنی ها بر روی وزن مخصوص
۴۰	۳-۴-۳- تاثیر مواد افزودنی بر روی چسبندگی اکتروولیت
۴۰	۴-۴-۳- تاثیر مواد افزودنی بر روی هدایت الکتریکی مذاب
فصل چهارم	
۴۲	۴- آندها و واکنشهای آندی در احیای آلومینیم
۴۲	۱-۴- آندهای صنعتی
۴۲	۱-۱-۴- آماده سازی الکترودها
۴۶	۲-۱-۴- مواد اولیه ساخت آند
۴۷	۳-۱-۴- روش تولید آند
۴۹	۴-۱-۴- انواع آندهای مصرفی
۴۹	۲-۴- مصارف آند و گازهای آندی
۵۱	۱-۲-۴- مناطق اکسیداسیون
۵۲	۲-۲-۴- اهمیت فرموله کردن (Importance of Formulation)
۵۳	۳-۲-۴- نقش کک ها (Role Of Cokes)
۵۴	۴-۲-۴- نقش چسب های قیری (Binder Pitches)
۵۵	۵-۲-۴- شرایط پخت (Baking Condition)
۵۵	۶-۲-۴- پارامترهای دیگر
۵۶	۳-۴- اثر آندی Anode Effect یا چراغ Light
۵۸	۱-۳-۴- اثر آندی هنگام عملکرد سل
۵۹	۴-۴- اکسیداسیون الکتروشیمیایی کربنها
۵۹	۱-۴-۴- واکنشهای ممکن آند
۶۱	۲-۴-۴- مطالعات پتانسیومتری
۶۲	۳-۴-۴- ترکیب گاز آندی
۶۳	۴-۴-۴- پلاریزاسیون آند

۶۶	۵-۴- واکنشهای گازی کربن
۶۶	۴-۵-۱- اکسیداسیون به وسیله دی اکسید کربن
۶۷	۴-۵-۲- اکسیداسیون به وسیله هوا
فصل پنجم	
۶۹	۵- کاتد و واکنشهای کاتدی
۶۹	۵-۱- تولید فلز
۶۹	۵-۱-۱- نجیب بودن نسبی فلزات
۷۲	۵-۲- مکانیزم واکنش کاتدی و پلاریزاسیون
۷۵	۵-۲-۱- مکانیزم رسوب مستقیم
۷۵	۵-۲-۲- مکانیزم اولیه تخلیه بار
۷۶	۵-۳- واکنشهای بین الکترولیت، فلز و کربن
۷۷	۵-۳-۱- واکنشهای مذاب کربن
۷۷	۵-۳-۲- واکنشهای کربن آلومینیم
۷۸	۵-۳-۳- واکنش های سدیم و کربن
۷۹	۵-۴- مواد و ساخت کاتدها
۷۹	۵-۴-۱- مواد
۸۱	۵-۴-۲- کاتدهای پیش ساخته (Performed Cathode Slab)
۸۲	۵-۴-۳- کاتدهای یکپارچه (Monolithic Cathodes)
۸۲	۵-۵- آماده کردن و راه اندازی سلهای نو
۸۲	۵-۵-۱- روشهای پخت
۸۳	۵-۵-۲- مشخصات سلهای نو
۸۵	۵-۶- خرابی کاتد (Cathode Failure)
۸۵	۵-۶-۱- دسته بندی عیوب کاتد
۸۵	۵-۶-۲- فرآیندهای شیمیایی در کاتد
۸۸	۵-۷- مکانیزمهای خرابی کاتد
۸۹	۵-۸- اثر کاتدی و الکترولیتی

۱- مقدمه

۱-۱- آلومینیم و اهمیت آن

آلومینیم به عنوان یک فلز صنعتی مهم امروزه جای خود را در صنعت و زندگی روزمره باز کرده است و با اینکه بیش از یکصد و چند سال (۱۸۸۸) از تولید آن نمی‌گذرد، مصرف و کاربرد و در نتیجه تولید آن همواره رو به فزونی است. مقایسه‌ای بین آلومینیم و فلزات صنعتی نشان می‌دهد که این فلز بالنسبه جدید است. فلزاتی نظیر آهن، مس، طلا، نقره، سرب و قلع هر یک چندین هزار سال سابقه شناسایی و مصرف دارند. اما در این مدت کوتاه آلومینیم با خواص ویژه‌ای که دارد توانسته است جایگزین سایر فلزات شود و خود نیز کاربردهای جدیدی پیدا کند.

به عنوان مثال داشتن استحکام خوب و شکل پذیری، جلای فلزی بهتر و سبکی خاص، در بعضی کاربردها جایگزین آهن شده است. این جایگزینی در ساخت اتومبیل‌های قدیم و جدید به چشم می‌خورد، به طوری که مصرف آلومینیم در اتومبیل‌های امروزی چندین برابر شده است و یا در مصارف ساختمان و غیره. هدایت حرارتی و الکتریکی بالای فلز آلومینیم آنرا در مواردی جایگزین مس کرده است. همچنین با روی کار آمدن آلومینیم مصرف فلز قلع شدیداً پایین آمده است، زیرا مصرف عمده قلع در حلبی یا ورق آهن قلع اندود شده برای قوطی‌های کنسرو و مواد غذایی بود که به تدریج قوطی‌های آلومینیم به کار گرفته شده است. مزیت آلومینیم نسبت به حلبی نفوذ ناپذیر بودن، زنگ نزدن و سمی نبودن ترکیبات آن در مجاورت مواد غذایی است.

مصارف متنوع آلومینیم به خاطر ویژگیهای ویژه این فلز باعث شده است که در بسیاری از موارد نتوان جایگزینی برای آن به کار برد. در صنایع هواپیمایی و فضایی، در صنعت ساختمان، صنایع خودروسازی، بسته بندی، الکتریکی و بسیاری صنایع دیگر آلومینیم از مواد اصلی و مهم است. به علت سبک بودن آلومینیم مصرف آن در وسایل نقلیه باعث پایین آمدن استهلاک ویژه و صرفه‌جویی در مصرف سوخت می‌شود به طوری‌که امروزه با کاربرد این فلز در اتومبیلها حدود یک میلیارد لیتر سوخت در سال صرفه جویی می‌شود.

مصارف آلومینیم در جای خود در این درس مجدداً به طور کامل خواهد آمد. در اینجا برای تشریح اهمیت آلومینیم اشاره‌ای به خواص آن خواهد شد. نکته دیگری که در مورد آلومینیم باید ذکر کرد این است که مقداری از آلومینیم مصرفی از طریق ذوب مجدد قراضه و ضایعات آلومینیمی، تامین می‌شود، به طوری‌که در آلمان حدود ۵۰ درصد آلومینیم از این طریق به دست می‌آید. آلومینیم از نظر اقتصادی قابل توجه است زیرا دارای نقطه ذوب پایین است. در حالی که ذوب قراضه‌هایی نظیر فولاد و مس مستلزم مصرف انرژی زیادی است. انرژی لازم برای ذوب قراضه آلومینیم حدود ۵ درصد انرژی لازم برای تهیه آلومینیم از کانه آن است.

۲-۱- تاریخچه آلومینیم

ترکیبات آلومینیم در صنعت به مقدار فراوان یافت می‌شوند. از جمله سنگها و سفالهای گوناگون و خاک های رس، حاوی مقدار زیادی آلومینیم است. بدون در نظر گرفتن استفاده‌هایی که در دوران تمدن قدیم از مواد مختلف خاک صورت می‌گرفته، برای اولین بار در حدود ۲۵۰۰ سال پیش ماده‌ای به نام ALUN ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) که ترکیبی از سولفات آلومینیم می‌باشد، کشف و مورد استفاده قرار گرفته است و از طرف Plinlious نویسنده رومی به نام Alume نامگذاری گردیده است.

در اواسط قرن هیجدهم برای اولین بار وجود اکسید فلزی در آلون و خاک رس ثابت گردید که تحت عنوان Tenna Aluminis یا Tenna Alumina در آثار آن زمان به چشم می‌خورد. بعدها به این ترکیب نام آلومین یا آلومینا داده شد. (Alumina)

به طور کلی در ساختمان پوسته زمین حدود ۸ درصد آلومینیم وجود دارد. لذا بعد از سیلیس فراوانترین عنصر در طبیعت است. (آهن ۵ درصد و منیزیم ۲ درصد در پوسته زمین وجود دارد.) و به علت میل ترکیبی شدید با اکسیژن این فلز به صورت خالص در طبیعت یافت نمی‌شود. همچنین دشواری تجزیه و تفکیک آلومینیم از اکسیژن موجب گردیده که با وجود فراوانی این فلز در طبیعت، خیلی دیر شناخته شود و تولید آن نیز پس از سالها تلاش و کوشش دانشمندان در قرن نوزدهم عملی گردید. هامفری دیوی (Humphery Davy) دانشمند انگلیسی به وجود اکسید فلزی در خاک پی برده بود و پس از مطالعات فراوان در سالهای ۱۸۰۸-۱۸۱۲ موفق گردید فلز را توسط الکترولیز از نیروی برق یکپزار باطری به صورت آلیاژی از آلومینیم و آهن تهیه نماید. طریق دیگر که وی بعداً برای تهیه آلومینیم پیشنهاد داد نیز نتیجه نداد. در این روش او محلول مذاب K_2CO_3 را جهت احیای خاک به کار برد. او نتوانست این فلز را به صورت خالص تهیه نماید و آنرا Alumium و سپس Aluminum نامید. در حال حاضر در آمریکا کلمه Alumium را به کار می‌برند و در سایر جاها لفظ Aluminum مصطلح است. در سال ۱۸۲۵ هانس کریستین اورستد فیزیکدان دانمارکی سعی کرد با استفاده از الکترولیز مذاب، ترکیبات آلومینیم را تهیه نماید. اورستد توانست حبه‌های کوچکی از فلزی که احتمالاً آلومینیم ناخالص بود، به دست آورد. (اورستد توانست چند میلی گرم آلومینیم از احیای حرارتی کلرور آلومینیم با ملغمه پتاسیم به دست آورد.)

در سال ۱۸۲۷ فردریک وهرلر (Friedrich Wohler) دانشمند آلمانی با الهام از تحقیقات اورستد موفق شد آلومینیم را به وسیله الکترولیز آلومینیم کلرید در پتاسیم به صورت ذرات بسیار کوچکی تهیه نماید و بدین وسیله خواص شیمیایی این فلز را کشف کرد و برای اولین بار گزارش داد. در اثر پیگیری در تهیه این فلز و پیشرفت و اصلاح روش خود، وی عاقبت توانست در سال ۱۸۴۵ این فلز را به صورت ذرات سوزنی شکل تهیه نموده و از آن برای تهیه خواص فیزیکی آلومینیم استفاده کند. در نتیجه توانست خواص فیزیکی آنرا کشف و منتشر نماید.

سالها این فلز تنها دارای ارزش علمی بود تا آنکه در سال ۱۸۵۴، Sointe Claire De Ville دانشمند فرانسوی بر اساس نتایج تحقیقات Wohler موفق به کشف روش جدیدی جهت تهیه آلومینیم گردید. دانشمند مذکور به جای $AlCl_3$ از ماده $AlNaCl_4$ و به جای پتاسیم گرانقیمت از سدیم استفاده کرد و از این راه موفق به تولید اولین شمش آلومینیمی با درجه خلوص ۹۶-۹۷ درصد گردید. این شمش در سال ۱۸۵۵ در نمایشگاه جهانی پاریس به معرض نمایش گذارده شد که نظر ناپلئون سوم را جلب نمود و به منظور استفاده در ساخت سلاحها و تجهیزات جنگی نسبت به تکمیل و اصلاح روش تهیه آن مقررات موکدی را صادر نمود.

در آن زمان آلومینیم فلز بسیار نادر و گرانقیمتی به حساب می‌آمد، چون فقط چند کیلوگرم آن موجود بود و لذا بسیار ارزشمندتر از طلا بود.

بیش از ۳۰ سال آلومینیم با روش فوق تهیه می‌شد. جالب اینکه در طی سالهای ۱۸۵۵ تا ۱۸۹۰ مقدار کل تولید آلومینیم بالغ بر ۲۰۰ تن گردید. در سال ۱۸۸۳ یک دانشمند آمریکایی به نام برادلی (Bradly) به دنبال تحقیقات دیویل، پیشنهاد کرد از کریولیت (Na_3AlF_6) به عنوان الکترولیت استفاده شود، زیرا آلومینا در آن حلالیت خوبی دارد. اگر چه این کشف به نام او ثبت نگردید، ولی در سال ۱۸۸۶ دو نفر به نام پل هرولت (Herollt) از کشور فرانسه و چارلز مارتن هال (Hall) از آمریکا جداگانه اساس تولید آلومینیم به طریق الکترولیز مذاب را آنچنانکه امروزه متداول است به نام خود ثبت کرده و راه نوینی را جهت تولید یکی از مهمترین فلزات گشودند. این روش، الکترولیز مذاب اکسید آلومینیم حل شده در کریولیت است.

با اختراع دینام ژنراتور در سال ۱۸۶۶ توسط ورمزفون زیمنس آلمانی تهیه انرژی الکتریکی برای تولید آلومینیم در سال ۱۸۸۶ فراهم بود. سال ۱۸۸۶ را می‌توان سال کشف روش تولید صنعتی آلومینیم دانست.

با وجود برطرف شدن مشکل تهیه انرژی برای تولید آلومینیم در مقیاس صنعتی، مشکل چگونگی تهیه ماده اولیه تولید آلومینیم یعنی اکسید آلومینیم خالص در مقیاس وسیع هنوز وجود داشت. زیرا بوکسیت که سنگ معدن اکسیدی آلومینیم است، همراه با ناخالصی آهن و سیلیس و غیره می‌باشد. در سال ۱۸۹۲ بایر اطریشی روش اقتصادی برای تهیه آلومینای خالص از بوکسیت با استفاده از حل کردن آن در سود سوزآور به دست آورد. این روش تا به امروز روش اصلی تهیه آلومینا در صنعت تولید آلومینیم است.

اصول و روش تولید آلومینا از ابتدا تا به امروز فرق چندانی نکرده است و در طول این صد سال با پیشرفت تکنولوژی به تدریج ظرفیت واحدها و راندمان تولید بالا رفته است و به طور کلی می‌توان

گفت که تکنولوژی تولید این فلز به لحاظ کمی و کیفی پیشرفت یافته است. به عنوان مثال سلهای اولیه احیا با ابعاد کوچک ۸ کیلوآمپر و ۳۸ کیلو وات ساعت مصرف انرژی الکتریکی برای هر کیلوگرم آلومینیم کار می‌کردند، در حالیکه سلهای جدید با ابعاد بزرگتر و با ۲۵۰ کیلوآمپر شدت جریان و مصرف ۱۵ کیلو وات ساعت برای هر کیلو گرم آلومینیم کار می‌کنند.

سال ۱۸۸۸ را می‌توان سال آغاز تولید صنعتی آلومینیم دانست. اولین کارخانه‌های تولید آلومینیم در سال ۱۸۸۸ در شهر Pittsburg آمریکا و شهر Neuhausen سوئیس تاسیس شد.

۱-۳- تولید و مصرف آلومینیم

آلومینیم بعد از آهن پر مصرفترین فلز است. در حال حاضر تولید سالانه آن به حدود ۲۵ میلیون تن می‌رسد و با توجه به اینکه از فلزات دیگر بسیار سبکتر است (تقریباً سه برابر از آهن و روی و مس سبکتر است) می‌توان سنجد که تولید آن از لحاظ حجمی نیز مقدار قابل توجهی را تشکیل می‌دهد. رشد تولید این فلز نسبت به سایر فلزات صنعتی بیشتر است. لازم به ذکر است که آلومینیم خالص به علت پایین بودن خواص مکانیکی آن مصرف چندانی ندارد و تولیدات آلومینیمی بیشتر به همراه عناصر سیلیسیم، منگنز، روی، مس و منیزیم به صورت آلیاژی می‌باشد.

کشورهای عمده تولید کننده آلومینیم عبارتند از: آمریکا، روسیه، کانادا، ژاپن، آلمان و برزیل. آمریکا به تنهایی ۳۵ درصد کل تولید جهانی را داراست.

در ایران کارخانه ایرالکو با ظرفیت اسمی ۱۲۰,۰۰۰ تن تولید در سال در حال کار است و کارخانه تولید آلومینیم المهدی در بندرعباس با تولید سالانه حدود ۲۵۰,۰۰۰ تن طرح ریزی شده است. کارخانه ایرالکو در سال ۱۳۸۱، ۱۲۰,۰۰۰ تن تولید سالانه داشت. آلومینیم در کنار فلزاتی چون آهن، مس، روی و سرب یکی از پنج فلز عمده صنعتی می‌باشد. با توجه به آمار تولید، ارقام تناژ آلومینیم باید در سه ضرب شود تا در اندازه‌های حجمی قابل مقایسه با آهن، مس و روی باشد.

از سال ۱۹۲۰ به بعد مصرف آلومینیم به سرعت افزایش یافت. در سال ۱۹۳۹ آمریکا و کانادا تولیدی در حدود ۲۵۰,۰۰۰ تن داشتند. حال آنکه تولید در بقیه دنیا (ژاپن و اروپا) حدود ۵۰۰,۰۰۰ تن بوده است.

در طول جنگ جهانی دوم تسهیلاتی در امر تولید انجام شد. به خصوص در آمریکا و کانادا این تسهیلات چند جانبه بود و ظرفیت تولید به حدود یک میلیون تن در آمریکا و نیم میلیون تن در کانادا رسیده است.

شش تولید کننده عمده در کشورهای غربی یعنی آلکوا (Alcoa)، کایزر (Kaiser)، رینولدز (Reynolds)، آلکان (Alcan) در کانادا، پچینی (Pechieny) در فرانسه و آلوسوئیس (Alusuisse) در دهه هشتاد، ۵۰ درصد تولید آلومینیم را در اختیار داشتند. که این رقم در دهه قبل از آن بالغ بر ۷۰ درصد بوده است و انتظار می‌رود در چند سال آینده به خاطر بالا رفتن سهم کشورهای در حال توسعه با توجه به ارزان بودن انرژی، مواد اولیه و نیروی کار می‌باشد، سهم آنها بیشتر از اینها کاهش یابد.

همانطور که گفته شد بعد از فولاد مهمترین نقش را آلومینیم دارا می‌باشد و علت آن خواص منحصر به فرد این فلز است که می‌تواند جای موادی چون چوب، مس، چدن و فولاد را بگیرد. در مقیاس حجمی در دهه‌های اخیر آلومینیم از مجموع تمام فلزات غیر آهنی از جمله مس و آلیاژهایش، سرب، قلع و روی بیشتر مصرف شده است. آلومینیم تمام این موقعیتها را با وجود آنکه تولید آن از نیمه دوم قرن نوزده آغاز گردید، کسب نمود و به اصطلاح دیر آمده به صنعت است. علت این تاخیر در عرضه شدن، مشکل جدا سازی این فلز از سنگ معدن آن است. آلومینیم با اکسیژن ترکیب پایداری را می‌دهد که جدا سازی آن با استفاده از کربن مانند آهن به آسانی نمی‌تواند صورت بگیرد.



۱-۴- خواص و کاربردهای آلومینیم

- ویژگیهای مناسبی که فلز آلومینیم دارد، امروزه کاربرد وسیع آنرا در صنعت فراهم آورده است:
- ۱- Al سبک است و وزن مخصوص آن حدود یک سوم وزن مخصوص فولاد می‌باشد (۲/۷ gr/cm³). سبک بودن آلومینیم سبب می‌شود که با وجود گرانتر بودن آن، با فولاد و سایر فلزات قابل رقابت باشد.
 - ۲- Al در مقابل خوردگی مقاوم می‌باشد. مواد غذایی، بسیاری از مواد شیمیایی و گازها بر آن اثری ندارند. لذا برای بسته بندی مواد غذایی مصرفی در سطح گسترده‌ای از آن استفاده می‌شود.
 - ۳- آلومینیم ضریب انعکاسی بالایی دارد و این ویژگی به همراه سطح نقره‌ای رنگ آن، به آلومینیم قابلیت کاربرد معماری داخلی و خارجی منازل و ساختمانها را می‌دهد. قابلیت درخشندگی سطح آلومینیم را می‌توان به وسیله پوشش پلاستیکی یا پوششهای آندی افزایش داد.
 - ۴- به علت میل ترکیبی زیاد با اکسیژن، در متالورژی به عنوان یک احیا کننده خوب شناخته شده است و در فرآیند آلومینوترمی برای تولید فلزات غیر آهنی از آن استفاده می‌شود و همچنین به عنوان اکسیژن زدا در مصارف ذوب و ریخته گری به کار می‌رود و یا در فرآیند ترمیت از خاصیت گرمزایی واکنش آن استفاده می‌شود.

- ۵- قابلیت رنگ پذیری دارد، به این معنی که می‌توان سطح آنرا به رنگهای مختلف با جلای فلزی درآورد و در مصارف تزئینی از آن استفاده کرد.
- ۶- آلیاژهای آلومینیم می‌توانند از لحاظ استحکام مکانیکی حتی از فولاد هم پیشی گرفته و از عهده کارهای سخت برآیند.
- ۷- آلومینیم قابلیت الاستیکی زیادی دارد به همین دلیل برای بسیاری از کارهای تاسیساتی و ساختمانی مفید بوده و ظرفیت آن را در مقابل شوکهای ناگهانی بالا می‌برد. همچنین چقرمگی یا سفتی (Toughness) آن در اثر کاهش دما در مقایسه با بسیاری از آلیاژهای فولاد کمتر می‌باشد. از موارد مهم استفاده آلومینیم در وسایل نقلیه (هواپیما و خودرو) می‌باشد. آلومینیم قابلیت شکل‌گیری خوبی دارد و می‌توان از آن ورقهای (Foil) به ضخامت کمتر از $0/004$ میلی‌متر تهیه کرد. همچنین عملیات چکش‌کاری، فشارکاری، کشش عمیق، تراش و غیره به راحتی روی آلومینیم انجام می‌گیرد.
- ۸- نقطه ذوب آن پایین است و عملیات ذوب و ریخته‌گری آن به راحتی انجام می‌شود. از جمله در ریخته‌گری تحت فشار (تزریقی) کاربرد دارد.
- ۹- آلومینیم گرما و الکتریسیته را به خوبی مس‌هدایت و انتقال می‌دهد. در ساخت بیش از ۹۵ درصد کابل‌های انتقال نیرو در کشورهای پیشرفته از آلومینیم استفاده می‌شود. قابلیت هدایت گرمایی آلومینیم ۶۰٪، پنجاه درصد قابلیت هدایت حرارتی مس است. در ساختمان یخچالها و نیز برای ساخت ظروف و همچنین برای ساخت موتور اتومبیل به لحاظ این خاصیت از آلومینیم استفاده می‌شود. هدایت حرارتی آلومینیم چهار برابر فولاد می‌باشد.
- ۱۰- استحکام آلومینیم در سرمای زیاد بالا می‌باشد. بر خلاف سایر فلزات و موادی که در دماهای بسیار پایین (مثلاً -260°C) استحکام آنها کم شده و شکننده می‌شوند، آلومینیم در سرماهای زیاد استحکام بیشتری پیدا می‌کند.

۵-۱- تهیه آلومینیم

اغلب فلزات مانند طلا، نقره، سرب، مس و آهن در طبیعت به طور خالص یا ناخالص یافت می‌شوند. اکسید بسیاری از فلزات را به راحتی می‌توان به وسیله کربن احیا نمود و فلز خالص را به دست آورد ولی به علت میل ترکیبی شدید آلومینیم و اکسیژن این فلز به طور خالص در طبیعت یافت نمی‌شود و چون اکسید آلومینیم دارای مقدار انرژی آزاد تشکیل زیادی است، لذا احیا کردن آن از طریق روشهای معمولی کار بسیار دشوار و شاید غیر ممکن باشد.

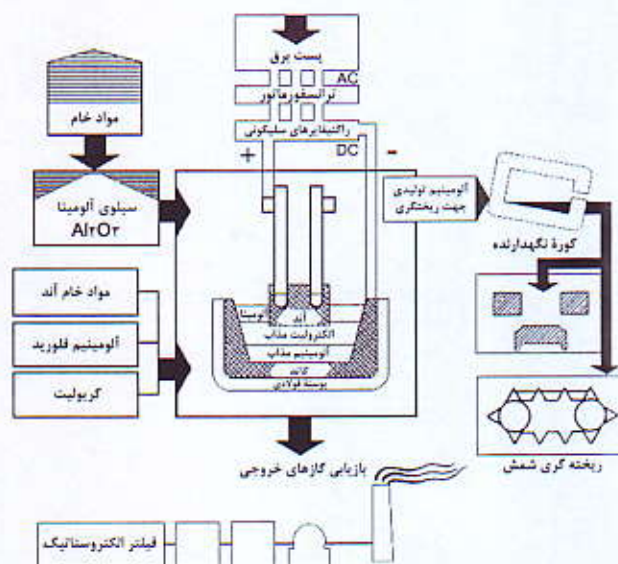
به طور معمول بسیاری از فلزات را می‌توان به وسیله احیای اکسیدهای آنها توسط یک عامل احیا کننده نظیر کربن، در درجه حرارتهای بالا تهیه کرد. اکسیدهایی که احیای آنها به انرژی کمتری نیاز دارد به راحتی تبدیل به فلز می‌شوند، اما اکسیدهایی که در آن آلومینیم پیوند محکمی با اکسیژن دارد در شرایط معمولی اصلاً احیا نمی‌شوند و یا به طور نامحسوس احیا می‌شوند. تهیه آلومینیم از

طریق هیدرومتالورژی و الکترولیز مایع محلول آن به علت کم بودن پتانسیل شیمیایی آلومینیم مقدور نمی‌باشد، زیرا هیدروژن نیز الکترولیز شده و متصاعد می‌شود و مانع نشستن آلومینیم بر روی کاتد می‌شود. در نتیجه ناچار خواهیم بود که به عوض محلول مایع، مذابی را انتخاب کنیم که محتوی یونهای هیدروژن نباشد. تجارتمی‌ترین روش تهیه آلومینیم تجزیه الکتریکی اکسید آلومینیم در محیط کریولیت می‌باشد.

فرآیند عمده و اصلی برای تولید آلومینیم همان فرآیند هال هارولت است که بر اساس احیای مذاب کریولیت و آلومینا به وسیله الکترولیز است. بنابر این می‌توان فرآیند تولید آلومینیم را شامل دو قسمت مهم در نظر گرفت:

- ۱- تولید اکسید آلومینیم خالص (آلومینا Al_2O_3) از کانی‌های آلومینیم
- ۲- تولید آلومینیم به وسیله احیای الکترولیزی مذاب آلومینا و کریولیت

کارخانه‌های جدید تولید آلومینیم دارای دو قسمت اصلی و مستقل از هم برای تولید آلومینیم هستند. اولین قسمت، واحد تهیه اکسید آلومینیم خالص از سنگ معدن می‌باشد. تولید آلومینیم نیاز به اکسید آلومینیم با درجه خلوص بالا، کربن و انرژی الکتریکی دارد. قسمت دوم، واحد تولید آلومینیم از اکسید آلومینیم می‌باشد. فرآیند کلی تولید آلومینیم در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱. فرآیند کلی تولید آلومینیم از اکسید آلومینیم

ابتدا برق صنعتی متناوب، به برق مستقیم با ولتاژهای بالا تبدیل می‌شود (برای مثال ۴۴۰ یا ۸۸۰ ولت) و به سل‌هایی که به طور سری قرار گرفته‌اند، وصل می‌شود. در این حالت (سری) جریان برق ثابت مانده و مقدار آن در تمام سل‌های الکترولیز یکسان و برابر می‌باشد ولی ولتاژ در هر سل می‌تواند متغیر باشد. سل الکترولیز در حقیقت مرکز اصلی فرآیند می‌باشد. در حالیکه اندازه آنها از

کارخانه‌ای به کارخانه دیگر متفاوت است، سل‌هایی که اکنون به کار برده می‌شوند، معمولاً بیشتر از ۱۵۰ آمپر می‌باشند. در جدول ۱-۱، مشخصات یک نمونه از سل الکترولیز ۱۵۰ آمپر آورده شده است. همانطوری که در جدول مشاهده می‌شود، این سل می‌تواند روزانه ۱ تن آلومینیم تولید کند. تخلیه مذاب یکی از کارهایی است که باید به صورت مداوم انجام شود. معمولاً روزی یک بار سل تخلیه شده و فلز مذاب درون پاتیل ریخته می‌شود. مذاب آلومینیم تولید شده یا مستقیماً جهت ریخته‌گری شمش فرستاده می‌شود و یا اینکه به کوره نگهدارنده منتقل می‌شود.

در اینجا سعی شد خلاصه‌ای از روش تولید آلومینیم به روش هال هرولت آورده شود. در فصل ۴ به طور مفصل‌تر در مورد تولید آلومینیم بحث خواهیم کرد. با استفاده از روش بایر اکسید آلومینیم با درجه خلوص کافی برای تولید آلومینیم تهیه می‌شود. که این روش در فصل دوم به طور کامل شرح داده شده است.

جدول ۱-۱، اطلاعات درباره مشخصات یک محفظه ۱۵۰KA با آند پیش پخته

تولید روزانه	~ 1000 Kg Al
مصرف انرژی	13 - 15 Kwh/Kg Al
ترکیب گاز خروجی	70 - 85%CO ₂ + balance Co
بازده جریان کاتدی	88 - 92%
مصرف آلومینا	1.9 Kg/Kg Al
مصرف کربن کاتد	0.45 ± 0.04 Kg/Kg Al
مصرف فلورید (کربولیت + AlF ₃)	3 Kg/100 KgAl
درجه خلوص آلومینیم تولیدی	99.85%
عمر سل	1000 - 2000 days

۱-۶- آمار تولید و مصرف آلومینیم

تولید آلومینیم بین سالهای ۱۹۰۰ تا ۱۹۵۰ از ۶ هزار تن به ۱/۵ میلیون تن رسیده و ۲۵۰ برابر شده است. بعد از ۲۵ سال تولید آلومینیم، ۸ برابر شد و مس را به عنوان دومین فلز بعد از آهن پشت سر گذاشت و به حدود ۱۲ میلیون تن در سال ۱۹۷۵ رسید. در سال ۱۹۹۰ تولید آلومینیم به ۱۷ میلیون تن رسد، در حالیکه تولید مس ۱۰ میلیون تن بود. ظرفیت اسمی واحدهای تولید در سال ۱۹۹۰ در حدود ۲۰ میلیون تن بود. رشد تولید آلومینیم تا پایان قرن بیستم سالانه ۱-۲ درصد بوده است. از دیگر فلزات سبک منیزیم، با تولید سالانه ۲۵۰,۰۰۰ تن، تقریباً ۲ درصد تولید آلومینیم را دارد و تیتانیوم در سالهای دهه ۹۰ در حدود ۸۵,۰۰۰ تن تولید سالانه داشته است. طبق آمار در سال ۱۹۸۷ تعداد ۱۶۳ واحد تولید آلومینیم، در ۹۲ شرکت و در ۴۲ کشور تولید داشته است. در این سال

آمریکا با ۳/۳ میلیون تن، شوروی با ۲/۲ میلیون تن و کانادا با ۱/۵ میلیون تن بالاترین تولید را داشته‌اند. بزرگترین واحد تولید آلومینیم با تولید یک میلیون تن در شوروی سابق بوده است.

انرژی نقش عمده‌ای در تولید آلومینیم دارد و بدین جهت تمایل به انتقال واحدهای تولیدی به کشورهایی با انرژی ارزانتر وجود دارد. ژاپن که در سال ۱۹۸۰ مقدار ۱/۲ میلیون تن تولید سالانه داشت، با تعطیل کردن تعدادی از واحدها، تولید خود را به ۲۸۰,۰۰۰ تن در سال ۱۹۸۴ کاهش داد. در حالیکه کشورهای استرالیا، ونزوئلا و کانادا که ارزتانیترین آلومینیم را تولید می‌کنند، واحدهای تولیدی را توسعه داده‌اند. به عبارتی می‌توان گفت این کشورها صادرکنندگان انرژی به صورت آلومینیم هستند و آلومینیم به عنوان مخزنی برای انرژی به حساب می‌آید. در بیشتر کشورها آلومینیم به پنج صورت مصرف می‌شود:

۱- مصرف ساختمانی

۲- ظروف غذا و صنایع بسته بندی

۳- حمل و نقل

۴- انتقال نیرو

۵- لوازم و ماشین آلات

الگوی مصرف بسته به میزان صنعتی بودن و رشد اقتصادی از یک کشور تا کشور دیگر متفاوت است. به عنوان مثال سرانه مصرف آلومینیم در سالهای میانی دهه هشتاد در آمریکا ۲۷ کیلوگرم، در ژاپن و استرالیا ۱۸ کیلوگرم، در انگلستان ۱۰ کیلوگرم، در هند ۰/۴ کیلوگرم و در دنیا ۵ کیلوگرم بوده است. در آمریکا ظروف بسته بندی ۳۰ درصد، در ژاپن مصارف ساختمانی ۳۲ درصد و در استرالیا ۴۰ درصد، در آلمان غربی حمل و نقل ۳۰ درصد و در هند انتقال نیرو ۵۲ درصد مصرف داشته‌اند. در صنعت اتومبیل در آمریکا در سال ۱۹۵۰ در حدود ۱۰ کیلوگرم، در ۱۹۷۵ به مقدار ۴۰ کیلوگرم، در سال ۱۹۹۰ حدود ۷۰ کیلوگرم و در سال ۲۰۰۰ به مقدار ۹۰ کیلوگرم بوده است.

تولید آلومینیم ثانویه، از ذوب مجدد قراضه، یک چهارم تولید آلومینیم از کانه بوکسیت است. مقدار انرژی لازم در تولید آلومینیم ثانویه ۵ درصد انرژی لازم برای تولید آلومینیم اولیه است. البته مسئله عناصر آلیاژی در بازیابی موجب شده است که آلومینیم ذوب مجدد، بیشتر به مصرف قطعات ریختگی می‌رسد. راه دیگر تولید و بازیابی آلومینیم در یک سیکل بسته است، یعنی هر نوع تولیداتی را برای همان مصرف بازیابی می‌کنند.

۱-۷- کانی‌های آلومینیم

آلومینیم که حدود ۷/۳ درصد پوسته زمین را تشکیل می‌دهد، فراوانترین فلز در طبیعت است. دو عنصر دیگر یعنی اکسیژن و سیلیسیم که به مقادیر بیشتر (سیلیسیم تقریباً ۲۶ درصد و اکسیژن در

حدود ۴۹ درصد) وجود دارند، هیچکدام خاصیت فلزی ندارند. به لحاظ فراوانی ترکیبات آلومینیم در طبیعت، بسیاری از کانیها و سنگهای سیلیکاتی، حاوی آلومینیم هستند. به عبارت دیگر، کانی های آلومینیم دار بسیاری را می توان یافت. از میان آنها کانیهای مهم آلومینیم را می توان به شرح جدول ۱-۲ لیست کرد.

۱-۷-۱- بوکسیت (Bauxite)

اگر چه همه کانیهای ذکر شده در جدول ۱-۷ دارای مقادیر قابل توجهی آلومینیم هستند، اما فقط کانی بوکسیت به دلیل آنکه دارای اکسید هیدراته آلومینیم است و به روش اقتصادی می توان از آن آلومینای خالص به دست آورد، در تولید آلومینیم اهمیت صنعتی دارد. مثلاً کانی کروندوم با آنکه دارای ۱۰۰ درصد آلومینا می باشد، اولاً به مقدار زیاد در طبیعت یافت نمی شود و ثانیاً به دلیل سختی زیاد به عنوان ماده ساینده دارای کاربرد است. ذخایر مهم بوکسیت، در کشورهای فرانسه، گینه، آمریکا، شوروی سابق، ایرلند، یوگسلاوی، یونان، استرالیا، هندوستان، جامائیکا و سورینام قرار دارد.

جدول ۱-۲. کانیهای مهم آلومینیم

درصد آلومینا	فرمول شیمیایی	کانه	
50-70	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	بوکسیت	Bauxite
18.9	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	اورتو کلازفلدسپار	Ortho Clase Feldspar
28.5	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	مسکویت میکا	Muscovite Mica
39.5	$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$	کانولینیت	Kaolinite
23.5	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2$	لئوسیت	Leucite
63.2	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	کیانیت	Kyanite
63.2	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	سلیمانیت	Sillimanite
100	Al_2O_3	کروندوم	Corundam
37	$K_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 4SO_2 \cdot 6 H_2O$	آلونیت	Alunite
-	$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot (Na,K)_2O$	نفلین	Nephline

برطبق آخرین آمار ذخایر بوکسیت در جهان بالغ بر ۵۰ میلیارد تن می باشد که در حال حاضر ظرفیت معادن در حال بهره برداری به ۶ میلیارد تن می رسد. در سال ۱۹۸۲ بیش از ۶۰ درصد از تولید سالانه بوکسیت جهان متعلق به کشورهای استرالیا، گینه، جامائیکا و سورینام بوده است. استرالیا با تولید ۳۵ درصد، بزرگترین تولید کننده جهان است.

حدود ۹۸ درصد آلومینا در دنیا از بوکسیت به دست می آید و فقط ۲ درصد آلومینا از کانیهای دیگر نظیر آلونیت تولید می شود. حدود ۹۰ درصد از تولیدات جهانی بوکسیت در تولید آلومینیم مصرف می شود. لذا به همراه رشد سالانه تولید آلومینیم در دنیا که حدود ۶-۸ درصد است، تولید جهانی

بوکسیت نیز افزایش خواهد یافت. وکسیت یک مینرال خالص نیست. این نام از کلمه Lesbaux، نام محلی در جنوب فرانسه که در آنجا برای اولین بار پیدا شده، گرفته شده است. به مجموعه‌ای از ترکیبات هیدراته و اکسیدی آلومینیم با فازها و سیستم های متبلور مختلف اطلاق می‌شود. مینرالهای بوکسیتی مختلف در جدول ۱-۳ آورده شده است.

جدول ۱-۳، مینرالهای بوکسیتی مختلف

مونوکلینیک	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	جیبسیت
تری کلینیک	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	هیدراژیلیت
مونوکلینیک	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	بایریت
اورتورومبیک	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	بوهمیت
ارثورومبیک	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	دیاسپور

آنالیز عمومی یک بوکسیت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) قابل استفاده برای تولید آلومینا می‌تواند به صورت جدول ۱-۴ باشد.

جدول ۱-۴، آنالیز عمومی یک نوع بوکسیت قابل استفاده برای تولید آلومینا

ترکیب	درصد
Al_2O_3	50-70
SiO_2	2-6
Fe_2O_3	19-25
TiO_2	2-5
CaO	0.1-0.5

بوکسیت معمولاً از فرسایش سنگهای آهکی یا سیلیکاتی حاصل می‌شود. رنگ قرمز آجری آن به علت وجود اکسید آهن Fe_2O_3 در آن است. ناخالصی های دیگر بوکسیت عبارتند از سیلیس و اکسیدهای کلسیم و تیتانیم. مقادیر جزئی اکسیدهای P_2O_5 و MgO و اکسیدهای وانادیم و گالیم نیز در بوکسیت یافت می‌شود. لازم به ذکر است که CaO نبایستی از ۳ درصد بیشتر باشد. برای آنکه بوکسیت برای تولید آلومینا قابلیت استفاده صنعتی و اقتصادی داشته باشد، بایستی دارای شرایط و مشخصات معینی باشد. از مهمترین عوامل در تولید آلومینا از بوکسیت، مقدار مصرف سود (NaOH) است که هزینه قابل توجهی را شامل می‌شود. اگر بوکسیت محتوی سیلیکات و کوارتز بالا باشد، در موقع حل کردن آن در سود که در درجه حرارت و فشار بالا صورت می‌گیرد، این ترکیبات با آلومینا و سود ایجاد رسوب سیلیکات آلومینیم و سدیم می‌کند و باعث از دست رفتن مقداری از آلومینا و سود می‌شود.

مقدار سیلیسی که قابلیت ترکیب با سود را دارد، سیلیس فعال می‌گویند. سیلیس فعال در ارزیابی اقتصادی بوکسیت تاثیر زیادی دارد و برای این ارزیابی آن مدول بوکسیت را تعریف می‌کنند. مدول بوکسیت عبارت است از نسبت آلومینای موجود در بوکسیت به سیلیس فعال، یعنی $M = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$. از روی مدول بوکسیت مرغوبیت آن تا حدودی مشخص می‌شود. مدول بوکسیت به تنهایی نمی‌تواند تعیین کننده باشد، مثلاً کانی دارای ۲۰ درصد آلومینا و ۲ درصد سیلیس دارای مدول ۱۰ می‌باشد، در حالیکه چنین کانی درجه یک نبوده و چندان قابل استفاده نیست. در جدول ۱-۵ درجه مرغوبیت بوکسیت با توجه به مقدار مدول بوکسیت آورده شده است.

جدول ۱-۴. درجه مرغوبیت بوکسیت با توجه به مقدار مدول بوکسیت

مقدار مدول بوکسید	درجه بوکسید
$M > 10$	درجه ۱
$10 > M > 7$	درجه ۲
$7 > M > 4$	درجه ۳
$4 > M > 2.5$	درجه ۴

حداقل درصد Al_2O_3 :

فاکتور دیگری که در مرغوبیت بوکسیت تاثیر می‌دهند، مقدار حداقل آلومینای موجود در آن است. این مقدار در روش بایر برای بوکسیت‌های اروپایی (بوکسیت‌های بوهمیت) ۴۰ تا ۵۰ درصد و برای بوکسیت‌های آمریکایی (بوکسیت‌های جیبسیتی) ۳۰ درصد می‌باشد. بوکسیت‌هایی با درجه پایین تر را می‌توان به روش‌های دیگر نظیر زینتر با سودا برای تولید آلومینا به کار برد.

مبنای بازیابی:

نتایج تجربی نشان می‌دهد که همواره در عملیات بازیابی آلومینا از بوکسیت مقداری از آلومینا قابل بازیابی نیست. این آلومینا به صورت سیلیکات و یا سایر ترکیبات نامحلول وجود دارد و مقدار آن در بعضی از موارد دو برابر و سه برابر مقدار سیلیس فعال است. مبنای بازیابی (Basic Equivalent) را می‌توان چنین نوشت:

$$B = \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 2(\% \text{SiO}_2) \quad \text{و یا} \quad B = \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 2(\% \text{SiO}_2)$$

مقادیر سایر مواد همراه نیز چنانچه درصد آنها بالا باشد، در فاکتور مبنای بازیابی تاثیر خواهند گذاشت. مبنای بازیابی برای بوکسیت معمولاً حدود ۳۰ است. عامل مبنای بازیابی را برای بوکسیت را می‌توان با آزمایش می‌توان به دست آورد ولی مقدار عددی آن را از روی آنالیز شیمیایی و ساختار مینرالوژیکی نمی‌توان به دست آورد. برای ارزیابی یک کانی بوکسیت بایستی همه معیارها (مدول بوکسیت، حداقل آلومینا و درصد بازیابی) را در نظر گرفت و کافی بودن یکی از آنها دلیل بر مرغوبیت و قابل استفاده بودن و بوکسیت نمی‌باشد.

زاویه قرار (Repose):

فاکتوری برای تعیین کیفیت آلومینا و درجه ماسه‌ای یا آردی بودن آنست. آلومینا را از قیف ثابتی بر روی یک سطح افقی می‌ریزند تا مخروطی بر روی سطح تشکیل دهد. زاویه قاعده مخروط را با سطح جانبی آن زاویه قرار می‌نامند. زاویه قرار برای آلومینای آردی حدود ۵۰ درجه و برای آلومینای ماسه‌ای در حدود ۳۰ درجه است و برای یک آلومینای مخلوط ۴۰ تا ۴۵ درجه می‌باشد.

فصل دوم

۲- تولید آلومینا

همانطوری که قبلاً ذکر شد، ۹۸ درصد از آلومینای تولیدی به روش بایر از بوکسیت به دست می‌آید. این روش حدود ۱۰۰ سال پیش توسط بایر آلمانی ابداع شد و تاکنون روش فراگیر تولید آلومینا از بوکسیت بوده و هست.

اصول این روش به این صورت است که آلومینای موجود در بوکسیت را با انحلال آن در سود سوزآور تحت فشار و درجه حرارت بالا به محلول آلومینات سدیم تبدیل کرده و بدین ترتیب از مواد همراه جدا می‌کنند. سپس با خنک کردن و رقیق کردن، محلول را به صورت هیدرات آلومینیم رسوب می‌دهند. رسوب را جدا کرده و از تکلیس آن آلومینای با درجه خلوص بسیار زیاد به دست می‌آید.

در انجام روش بایر، روش های مختلفی با توجه به نوع بوکسیت و نوع آلومینا به کار گرفته می‌شود. در حال حاضر به طور کلی دو نوع آلومینا تولید می‌شود که عبارتند از:

۱- آلومینای نوع اروپایی یا آلومینای آردی (Floury Alumina):

که در کارخانه های ذوب آلومینیم با آندهای خودپز (Soderberg) مورد استفاده قرار می‌گیرد. این آلومینا بسیا نرم است و در هوا به صورت غبار منتشر می‌شود. اندازه های دانه‌های آن به صورت زیر می‌باشد:

$$44\mu < 60\% - 40$$

$$74\mu < 90\% - 70$$

۲- آلومینای نوع آمریکایی یا آلومینای ماسه ای (Sandy Alumina):

در کارخانه‌های آلومینیم سازی با آندهای پیش پخته (Prebaked) مورد استفاده قرار می‌گیرد. دانه های آن درشت تر از نوع آردی و اندازه دانه‌ها یکنواخت تر است و با آنکه از آلومینای آردی گرانت تر است، اما آنرا به علت مزایایی که دارد، ترجیح می‌دهند. ضمناً به صورت غبار در هوا منتشر نمی‌شود. اندازه دانه‌های آن به صورت زیر می‌باشد:

$$44 < 15\% - 5$$

$$74 < 40\%$$

۲-۱- فرآیند بایر (The Bayer Process)

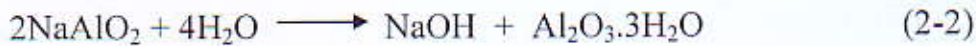
در سال ۱۸۸۸ Karl Jusef Bayer آلمانی روشی ابداع و به ثبت رسانید که اساس روش استخراج آلومینا تا به امروز باقی مانده است. طبق این روش استخراج آلومینای خالص از بوکسیت را می‌توان شامل سه مرحله در نظر گرفت:

۱- مرحله اول: استخراج، که به وسیله واکنش زیر بیان می‌شود:



آلومینای آبدار (هیدراته) با انتقال یافتن به محلول از سایر اکسیدهای نامحلول جدا می‌شود.

۲- مرحله دوم: جدایش، سپس شرایط طوری تنظیم می‌شود که واکنش فوق در جهت عکس اتفاق بیفتد. طبق واکنش زیر:



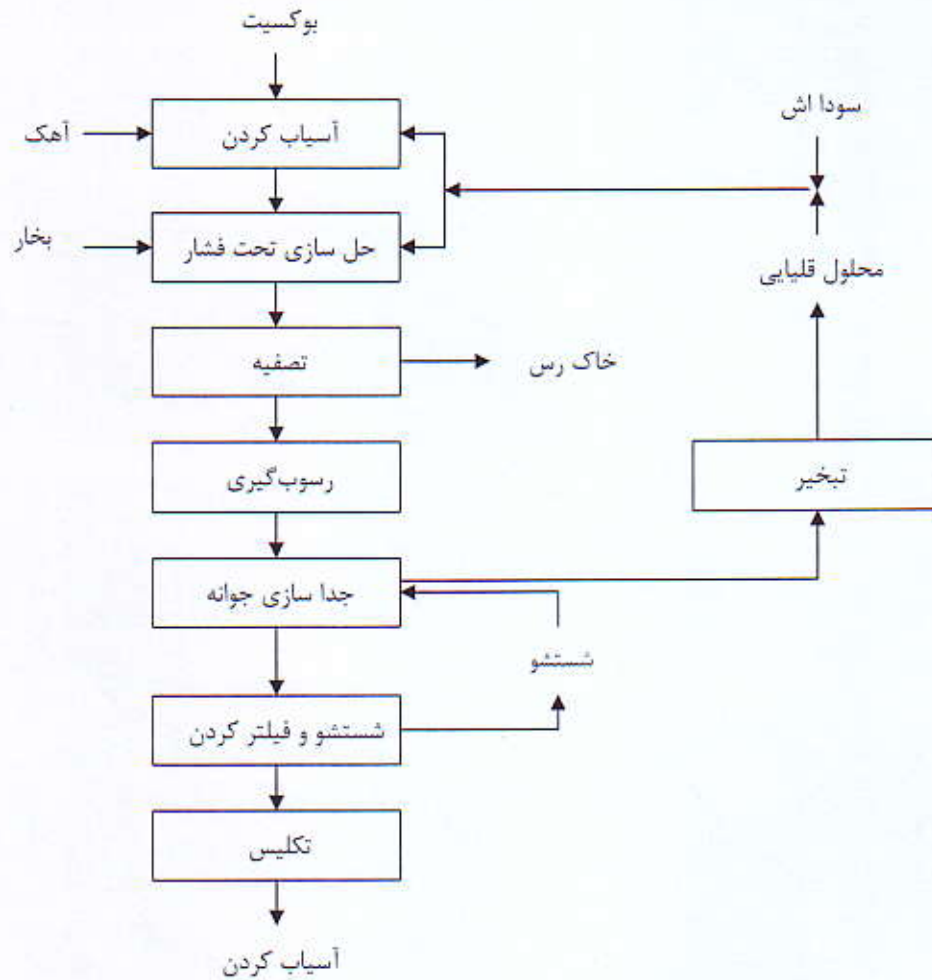
۳- مرحله سوم: تکلیر، که ضمن آن هیدروکسید آلومینیم تبدیل به مخلوطی از آلومینای α و β می‌شود. این عمل طبق واکنش زیر انجام می‌گیرد:



در بحث درباره جزئیات این فرآیند کلی، تاکید بر روی هیدرات آلومینیم سه ظرفیتی خواهد بود زیرا این فرم مینرالوژیکی است که غالباً امروزه مورد عمل قرار می‌گیرد، نظیر جیبسیت. البته در موارد لازم، تفاوتها با سایر فرمها نظیر $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (بوهمیت) توضیح داده خواهد شد.

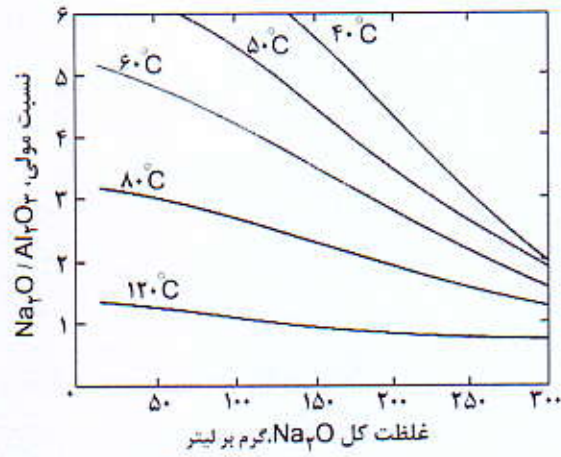
۲-۱-۱- استخراج

استخراج در اینجا فرآیند شیمیایی بین جامد و مایع است، لذا حل شدن سریع اکسید، نیاز به کاهش اندازه دانه تا ذرات ریز دارد که به وسیله خرد کردن و آسیاب کردن کانه شسته شده انجام می‌شود، همانطوری که در دیاگرام شکل ۱-۲ نشان داده شده است، معمولاً آسیاب کردن خیس با به کار بردن سود به عنوان محلول میانی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این سود که از مراحل بعدی فرآیند حاصل شده است به یک دستگاه حل کننده (Digester) که گرم شده است و مجهز به همزن برای تسریع واکنش است، تغذیه می‌شود. غلظت حلال سدیم هیدروکسید و درجه حرارت عمل و فشار بسته به نوع بوکسیت فرق می‌کند. برای کانه‌های جیبسیتی درجه حرارت بایستی در حدود درجه حرارت‌های منحنی تعادل مربوطه برای استخراج و جدایش آلومینا باشد. همانطوری که در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. استخراج هیدروکسید سه ظرفیتی آلومینیم از کانه در هر منطقه، در بالای منحنی تعادل در هر درجه حرارت خاص در دیاگرام انجام می‌شود. اگرچنانچه شرایط فیزیکی طوری تنظیم شود که در زیر منحنی تعادلی مربوطه قرار گیرد، محلول ناپایدار بوده و واکنش عکس (تجزیه، جدایش) می‌تواند انجام شود.



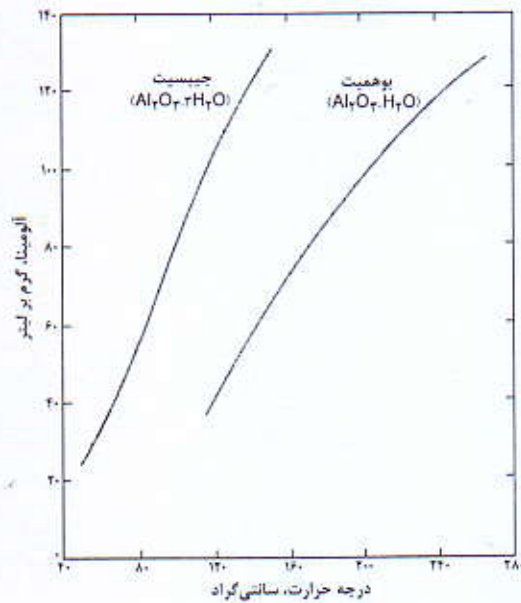
شکل ۱-۲، نمودار فرآیند تولید آلومینا به روش بایر

در منحنی های تعادلی استخراج و جدایش، که یک نمونه از آن برای هیدرات آلومینیم سه ظرفیتی در شکل ۲-۲ آورده شده است، غلظت سدیم هیدروکسید معمولاً بر حسب غلظت اکسید معادل آن یعنی Na_2O آورده می شود. مقدار آلومینای حل شده در یک غلظت معین سدیم هیدروکسید بر حسب گرم بر لیتر و یا نسبت وزنی دو اکسید آورده می شود.



شکل ۲-۲. نمودارهای تعدلی استخراج و تجزیه تری هیدرات آلومینا در درجه حرارت های مختلف

حلالیت جیبسیت (با سه مول آب) و بوهمیت (با یک مول آب) به عنوان تابعی از درجه حرارت و برای یک محلول با غلظت Na_2O ۱۰۰ gr/lit در شکل ۲-۳ مقایسه شده است.



شکل ۲-۳. حلالیت آلومینا تری هیدرات و منوهیدرات در محلول آبی با غلظت Na_2O ۱۰۰ gr/lit

ذیلا چند اصطلاح عمومی در فرآیند بایر آورده شده است:
 غلظت آلومینا $[Al_2O_3]$: منظور مقدار آلومینای حل شده در حلال است.
 نسبت (Ratio): منظور نسبت مولی اکسید سدیم $[Na_2O]$ به اکسید آلومینیم $[Al_2O_3]$ در محلول است.
 رقیق کردن (Diluting): کاهش دادن غلظت سود است که معمولاً با یک محلول ضعیف انجام می‌گیرد.
 پایدار کردن (Stabilizing): افزایش دادن نسبت Na_2O/Al_2O_3 با استفاده از محلول برگشتی می‌باشد.
 غلظت سود $[Na_2O]$: مصرف مقدار سود موجود در محلول (حلال) است. با توجه به مقدار غلظت سود، می‌توان محلول را طبق جدول ۱-۲ طبقه بندی نمود.

جدول ۱-۲، نوع محلول سود با توجه به غلظت آن

نسبت	مولالیت	غلظت gr/lit	نوع محلول
3.9	6.5	200	Strong Liquor محلول قوی
1.9	4.84	150	Pregnant Liquor محلول باردار
3.9	4.68	145	Spent Liquor محلول برگشتی
2.3	2.4	75	Weak Liquor محلول ضعیف

اما استفاده از درجه حرارت و فشار بالا و غلظت زیاد سود دارای مضراتی است، از جمله می‌توان به مسئله خوردگی محلول قلیایی و نیز حلالیت سایر اکسیدها در محلول اشاره کرد که باعث ناخالص شدن محلول می‌شود. با توجه به این عوامل، شرایط فرآیند در مقیاس صنعتی بایستی با در نظر گرفتن فاکتورهای مختلف تنظیم شود.

در کارخانه های مدرن، شرایط فرآیند به دقت برای یک کارخانه به خصوص تنظیم می‌شود. به طور معمول درجه حرارت ۲۰۰ تا ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد برای غلظت سود تا ۲۵ درصد وزنی به کار می‌رود. که به این ترتیب زمان استخراج کاهش و به حدود ۲ ساعت می‌رسد و فشار می‌تواند تا ۳۰ اتمسفر بالا برود. حالت ایده‌آل آن است که استخراج تا نسبت زیر ۱/۹ تشکیل محلول باردار ادامه پیدا کند. هر چه نسبت پایین‌تر باشد، آلومینای بیشتری در مرحله جدایش به دست می‌آید.

برای تکمیل عمل حل شدن در مرحله استخراج محلول را به داخل یک تانکر که به آرامی به هم خورده می‌شود، هدایت می‌کنند تا ذرات درشت نامحلول نظیر شن و غیره ته نشین و جدا شود. محلول سپس رقیق شده و به هم خورده می‌شود و با تماس با مواد نامحلول بیشتر، جدایش سدیم

آلومینیم سیلیکات نامحلول میسر می‌شود. این عمل قسمت اعظم سیلیکای حل شده در محلول سود را می‌زداید، اگرچه باعث می‌شود تا مقداری سود از بین برود و راندمان استخراج آلومینا پایین بیاید.

بعد از مرحله سیلیس زدایی، در حوضچه رسوب گیری دوغاب از لجن قرمز جدا می‌شود. این فرآیند به کمک برخی مواد اضافه شونده نظیر محلول استارچ انجام می‌شود. بعد از صاف کردن، محلول صافی به دست می‌آید که آماده انجام مرحله دوم فرآیند یعنی تجزیه محلول آلومینات سدیم است.

۲-۱-۲- تجزیه یا جدایش (Decomposition)

برای برعکس کردن واکنش استخراج ایده‌آل این است که شرایط فیزیکی هر چه ممکن است، زیر نمودارهای تعادل باشد و این می‌تواند به وسیله رقیق کردن و سرد کردن و یا هر دو انجام شود (شکل ۲-۲). از آنجا که هیدرات آلومینیم جدا شده، ممکن است به صورت کلوئیدی و ژلاتینی به دست آید، لازم است جوانه‌های کریستال هیدرات آلومینیوم برای کنترل ساختمان رسوب اضافه شود. مقدار زیادی جوانه کریستال بایستی به محلول اضافه شود. مرحله جدایش اگرچه مرحله کندی است، اما سرعت با افزایش سطح جوانه‌ها بالا می‌رود.

جدایش معمولاً در حدود 50°C در یک ظرف دارای هم زن انجام می‌شود و بالغ بر ۳۰ ساعت زمان برای تغییر محلول باردار (۱/۹) به محلول برگشتی (۳/۹) لازم است. در این مرحله از لحاظ کینتیکی، فرآیند جدایش بسیار آهسته است، حتی اگر به حالت تعادل نرسیده باشد و لذا عمل جدایش متوقف می‌شود. سپس آلومیناتری هیدرات از محلول برگشتی جدا می‌شود و کریستالهای جوانه، دانه بندی شده و برای تامین قسمتی از کریستالهای جوانه برگشت و مصرف می‌شود. محلول برگشتی را می‌توان تغلیظ کرده و به دستگاه حل کننده برگشت داده شود.

(With Make up Sodium Hydroxide)

۳-۱-۲- تکلیس

در این مرحله آلومیناتری هیدرات شسته شده و دانه بندی می‌شود. سپس در کوره بستر متلاطم گردان تکلیس می‌شود و آب کریستاله آن جدا می‌شود. در نتیجه آلومینایی با ساختار مناسب برای تولید الکترولیزی آلومینیم به دست می‌آید. تکلیس در دو مرحله انجام می‌گیرد:

- ۱- بیشتر آب در $400 - 600$ درجه سانتی گراد جدا شده و آلومینای γ به دست می‌آید که به لحاظ شیمیایی فعالتر است.
- ۲- با حرارت دادن بیشتر آلومینای γ به آلومینای α تبدیل می‌شود که بیشتر خنثی می‌باشد.

در صنعت نسبت‌های متفاوت از آلومینای γ و آلومینای α مطلوب هستند و این مربوط و وابسته به عملیات سل الکترولیز است. آلومینای ماسه‌ای نسبت بالایی از آلومینای γ دارد و در آلومینای آردی، آلومینای α بیشتر است. این دو نوع آلومینا از نظر فیزیکی هم متفاوت هستند.

آلومینای فرایند بایر به مقدار جزئی دارای ناخالصی‌هایی می‌باشد که در جدول ۲-۲ آورده شده است.

جدول ۲-۲. ناخالصی‌ها و مقدار آنها در آلومینای فرایند بایر

ناخالصی	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
مقدار	0.03	0.02	0.5	0.05

مقداری از سدیم به صورت آلومینات سدیم است. آهک از مرحله استخراج که برای بازیابی سود افزوده می‌شود، نتیجه شده است. از آنجایی که ناخالصی‌ها دارای مقادیر جزئی هستند، در محل مسئله‌ای به وجود نمی‌آورند.

در موقع حل کردن تحت فشار بوکسیت در محلول سود، برای کاهش اتلاف آلومینا و سود از طریق تشکیل سدیم آلومینیم طبق واکنش‌های زیر، به آن مقداری آهک اضافه می‌کنند تا سیلیکات کلسیم تشکیل شود.



سیلیس ناخالصی مضر می‌باشد و بالا بودن مقدار آن باعث بالا رفتن مصرف آهک و سود در فرایند بافر می‌شود.

درجه حرارت و غلظت سود بستگی به نوع بوکسیت و ترکیب مینرالوژیکی آن دارد. برای بوکسیت‌های جیبسیتی (تری هیدرات) درجه حرارت ۱۴۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و محلول به دست آمده شامل Na_2O ۱۳۰ - ۱۵۰ gr/lit و Al_2O_3 ۱۲۰ - ۱۴۰ gr/lit است. در بوکسیت‌های بوهمیتی (منوهیدرات) درجه حرارت ۱۴۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. اگر هدف تولید آلومینای آردی باشد، محلول شامل Na_2O ۲۰۰ - ۲۵۰ gr/lit و Al_2O_3 ۲۰۰ - ۲۲۰ gr/lit خواهد شد و اگر هدف تولید آلومینای ماسه‌ای باشد غلظت Na_2O و Al_2O_3 در محلول پس از انحلال پایین خواهد بود یعنی ۱۳۰ - ۱۴۰ gr/lit برای هر یک.

در تکنولوژی آمریکایی که انحلال در دمای پایین و در غلظت سود کمتر انجام می‌شود، از سنگ‌های جیبسیتی استفاده می‌شود و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است، اما این اشکال وجود دارد که

اگر کانی همراه با بوکسیت‌های بوهمیتی و دیاسپور باشد، این کانی ها حل نمی‌شوند و به صورت باطله خارج می‌شوند. لذا در صورت وجود کانی های بوهمیت و دیاسپور بیش از حد معین در بوکسیت، عملیات استخراج بایستی در درجه حرارت بالا انجام شود.

با افزایش درجه حرارت، غلظت سود را می‌توان پایین آورد. برای تولید آلومینای ماسه ای از بوکسیت بوهمیتی، از درجه حرارت بالا و غلظت سود پایین استفاده می‌شود. جدول ۲-۳ شرایط مختلف استخراج را بر حسب نوع بوکسیت و نوع آلومینا نشان می‌دهد.

جدول ۲-۳، شرایط مختلف استخراج آلومینا بر حسب نوع بوکسیت و نوع آلومینا

نوع بوکست	درجه حرارت	غلظت سود	نوع آلومینا
بوهمیتی	بالا (240 - 250 °C)	بالا	آردی
		پایین	ماسه ای
جیبستی	پایین (140 - 150°C)	بالا	آردی
		پایین	ماسه ای

۲-۱-۴- رفتار ناخالصی ها در مرحله استخراج

۱- SiO_2 : به دو صورت کوارتز و سیلیکات در کانی آلومینیم وجود دارد و مقداری از آن که سیلیس فعال نامیده می‌شود، با سود آلومینا سیلیکات سدیم ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) می‌دهد که به همراه لجن خارج می‌شود و آلومینیم و سود محتوی آن قابل بازیابی نیست. در این صورت به ازای هر کیلوگرم SiO_2 ، یک کیلوگرم NaOH به هدر می‌رود. لذا SiO_2 به عنوان یک ترکیب مضر در بوکسیت تلقی می‌شود که اقتصادی بودن فرآیند را تحت تاثیر قرار می‌دهد. لذا درصد SiO_2 نباید از حد معینی بیشتر باشد.

۲- TiO_2 : رفتاری مشابه SiO_2 دارد. اگرچه در کانی به مقدار خیلی کمی ظاهر می‌شود و تلفات NaOH کمتری را باعث می‌شود، ولی چنانچه مقدار اکسید تیتانیم کانه زیاد باشد، به علت تلفات زیاد سود سوزآور کانه مربوطه برای عملیات مناسب نیست.

۳- Fe_2O_3 : اکسید آهن موجود در بوکسیت با سود ترکیب نمی‌شود و به صورت رسوب اکسید هیدراته آهن در می‌آید که لجن قرمز یا گل قرمز نامیده می‌شود و ماده فرعی فرآیند را تشکیل می‌دهد.

۴- MgO و CaO : به صورت اکسید و کربنات به مقدار کم در بوکسیت وجود دارند و باعث اتلاف مقادیر قابل توجهی از حلال (NaOH) می‌شوند.

۵- ناخالصی‌های دیگر: نظیر V_2O_5 ، P_2O_5 و ZnO و غیره به مقدار کم در بوکسیت وجود دارند. این ناخالصی‌ها که معمولاً به صورت محلول در می‌آیند و در محلول آلومینات ظاهر می‌شوند، در صورت لزوم بایستی از محلول جدا شوند. بنابراین محلول را باید از این ناخالصی‌ها تصفیه کرد.

۲-۲- تهیه آلومینا به روشهای دیگر

گفتیم تهیه آلومینا به روش بایر از کانه‌های بوکسیتی روش متداول و شایع در اکثر جاها به منظور تهیه آلومینا به عنوان ماده اصلی در الکترولیز مذاب برای تهیه آلومینیم و سایر مصارف است. در روش بایر کانه بوکسیت از نوع مرغوب با درصد بالای Al_2O_3 و مقدار پایین SiO_2 مورد استفاده قرار می‌گیرد.

برای استفاده از کانه‌های بوکسیت با عیار کمتر آلومینا و یا کانه‌هایی با درصد سیلیس بالاتر و یا برای تولید آلومینا از کانه‌های غیر بوکسیتی، روشهای مختلفی وجود دارد که بعضی از آنها استفاده صنعتی نیز دارند. از آنجا که در ایران کانه بوکسیتی با حجم قابل توجه تا کنون کشف نشده است و همچنین کانه‌های بوکسیت مرغوب در معادن دنیا به تدریج رو به کم شدن خواهد رفت، لذا بررسی این روشها در اینجا ضروری می‌نماید اگرچه بعضی از آنها در حال حاضر مورد استفاده صنعتی نداشته است.

برآوردی از وضعیت بوکسیت و تولید آلومینا در دنیا نشان می‌دهد که با توسعه و رشد تولید آلومینیم، استخراج بوکسیت که تا چند دهه قبل مقدار قابل توجهی نبود، امروز به حدود ۸۰ میلیون تن در سال رسیده است. اکتشافات جدید ذخایر عظیمی از بوکسیت در جامائیکا، سورینام، گینه، استرالیا، گویان، برزیل، هند، یونان و ونزوئلا را شامل می‌شود.

ارزیابی بیش از ۳۰۰ معدن شناخته شده بوکسیت و طبقه بندی آنها در سطح دنیا نشان می‌دهد که کل ذخیره جهانی این کانه حدود ۳۸ میلیارد تن است که ۳۶ میلیارد تن آن در بلوک غرب واقع شده است. ذخایر معدن قابل بهره‌برداری حدود ۶ میلیارد تن است و از سایر ذخایر در شرایط فعلی حدود ۶/۵ میلیارد تن آن از نظر اقتصادی قابل استفاده است (قیمتی بین ۵۰ تا ۱۳۰ دلار) و بقیه در آینده، ممکن است قابلیت استفاده اقتصادی پیدا کنند.

با در نظر گرفتن ۵ درصد رشد سالانه، ۶ میلیارد تن بوکسیت حدود ۳۰ سال مصرف را تامین می‌کند. تولید آلومینا منحصراً در انحصار چند کمپانی بزرگ غربی است که اتحادیه‌ای را تشکیل

می‌دهند که بر ۸۵ درصد ذخایر حاکمیت دارند و این اتحادیه صدور بوکسیت و تولید آلومینیم را کنترل و سیاست‌گذاری می‌کند. با این تصویر می‌توان درجه وابستگی صنعت آلومینیم و تولید آلومینا را به کشورهای غربی سنجید و به اهمیت جایگزینی کانه‌های غیر بوکسیتی و نیز کانه‌های بوکسیتی کم‌عیار در تولید آلومینیم پی برد.

فصل سوم

۳- تولید آلومینیم

۳-۱- تعاریف و اصطلاحات در تولید آلومینیم

مشابه همه فرآیندهای صنعتی، تولید آلومینیم دارای تعاریف و اصطلاحاتی است که به وسیله افرادی که در این صنعت مشغول به کار هستند به کار می‌رود. از آنجا که این تعاریف در نقاط مختلف کمی فرق می‌کند، در اینجا سعی می‌شود کمتر از آنها استفاده شود. ذیلاً تعدادی از تعاریفی که بیشتر معمول بوده و کاربرد دارند به ترتیب حروف الفبا شرح داده می‌شود.

ACD: (Anode-Cathode-Distance) کلمه ای اختصاری است که برای فاصله بین الکترودها به کار می‌رود.

AE: کلمه اختصاری گرفته شده از Anode Effect. پدیده‌ای که بر اثر تهی شدن الکترولیت از آلومینا و عوامل دیگر پیش می‌آید و بر اثر آن ولتاژ سل چندین برابر افزایش پیدا می‌کند.
Bath Ratio: نسبت الکترولیت، عبارت است از نسبت سدیم فلورید به آلومینیم فلورید موجود در حمام الکترولیت که می‌تواند بر حسب نسبت وزنی یا مولی باشد. این نسبت بیان دیگری است از آلومینیم فلورید اضافی در ترکیب استوکیومتری کریولیت.

Block: بلوک، منظور آند کربنی است.

Burn Off: سوختن، ۱- جدا شدن آند کربنی از میله نگهدارنده و سقوط آن به داخل حمام مذاب است. ۲- سوختن و مصرف شدن کربن در سطح تماس با الکترولیت است.

Bus Bar: میله هادی، میله هادی فلزی معمولاً از جنس آلومینیم برای هدایت جریان الکتریکی به سلها و الکترودهاست.

Butts: مانده آند، ته مانده آند پیش پخته وقتی مصرف شده و به انتها رسیده و بیرون آورده شده است.

Buzzing Anodes: آندهای صدا دار، بالا و پایین آوردن مکرر آند به وسیله الکترودمکانیکی، برای از بین بردن اثر آندی است. این عمل با صدای ممتد آندها همراه است.

Carbon Ratio: نسبت کربن، مقیاسی برای مصرف کربن آند است و به صورتهای نسبت کربن کلی و نسبت کربن خالص تعریف می‌شود.

$$\text{Gross Carbon Ratio} = \frac{\text{وزن کل آندهای برده شده به سالن ذوب}}{\text{وزن کل آلومینیم تولید شده}}$$

$$\text{Net Carbon Ratio} = \frac{\text{وزن ته مانده های برگشتی} - \text{وزن کل آندها}}{\text{وزن کل آلومینیم تولید شده}}$$

Crust: قشر، پوسته، رویه، پودر آلومینای منجمد شده است که معمولاً در بالای سل تشکیل می‌شود.

Ceryolite Ratio: نسبت کریولیت، همان نسبت الکترولیت است.

Current Density: دانسیته جریان، مقدار جریان عبور کننده از سطح معینی از آند است. معمولاً بر حسب A/cm^2 است.

Current Efficiency: بازدهی جریان، CE: نسبت مقدار فلز تولید شده در یک سل به شدت جریان عبور کننده است، در مقایسه با مقداری که با محاسبه تئوری با قانون فاراده به دست می‌آید. این نسبت بر حسب درصد بیان می‌شود. در بازدهی جریان ۱۰۰ درصد مقدار $۸/۰۵$ کیلوگرم آلومینیم به ازای هر ۱۰۰۰ آمپر جریان که روزانه از یک سل می‌گذرد تولید می‌شود.

$$CE = \frac{\text{وزن آلومینیم حاصل از یک سل در یک روز [kg]}}{\text{شدت جریان متوسط} \times ۸/۰۵}$$

Dead Pot: محفظه مرده، سلی است که از آن گازهای آندی متصاعد نمی‌شود و فلز در آن تولید نمی‌شود.

Downer: به سلی گفته می‌شود که بیش از حد معمول کار کرده است، بدون آنکه اثر آندی داشته باشد.

Flexible: کابل انعطافی، قسمتی از میله هادی که از لایه های قابل انعطاف ساخته شده و حرکت عمودی آند را اجازه می‌دهد.

Flux: گدازه، متعارف حمام الکترولیز مذاب است.

Green Anode: آند خام، آند شکل داده شده به وسیله پرس کردن مخلوط کک و قیر قبل از پختن را می‌گویند.

Grounded Anode: آند پایین، آندی را گویند که تماس الکتریکی با مذاب فلز داشته باشد.

Hanger: نگهدارنده، میله فلزی نگهدارنده آندهای پیش پخته و عامل هدایت جریان به داخل آنها از میله هادی است.

Ledge: لژ، کناره، الکترولیت منجمد شده که دیواره‌های جانبی سل را می‌پوشاند.

Light: مترادف اثر آندی است.

Metal Reserve: فلز ذخیره، عمق متوسط فلز باقی مانده در سل پس از تخلیه است. مقدار آن بستگی به عمر سل و مشخصات عملیات دارد.

Muck: جرم، رسوب، اصطلاحی است که برای تعریف تجمع آلومینای حل نشده و الکترولیت اشباع به کار برده می‌شود. این لایه بر روی کاتد در زیر مذاب قرار می‌گیرد. مترادف Sludge است.

Noisy Cell: محفظه صدا دار، محفظه با ولتاژ متغیر که بر اثر تلاطم حمام مذاب به وجود می‌آید.

Ore: کانه، آلومین، در اینجا منظور آلومینا است.

Pad: لایه مذاب آلومینیم است که بر روی پوشش کاتد قرار می‌گیرد.

Paste: خمیر کربن، مخلوط کربن و قیر و مواد دیگر که برای عملیات بعدی شکل دهی و پخت آماده شده است.

Pot: محفظه سل، منظور محفظه الکترولیت مذاب در حال کار است.

Profile: پروفیل، میله نظام، میله رابطی است که سطوح پایینی بلوکهای آند را در ارتباط با فلز مذاب مشخص می‌کند. برای اطمینان از اینکه فاصله ته همه بلوکها تا فلز مذاب به یک اندازه می‌باشد.

Ratio: نسبت، منظور نسبت الکترولیتی است. (Bath Ratio)

Roding: میله گذاری، ثابت کردن و اتصال دسته‌های آندهای کربنی به میله نگهدارنده به وسیله آهن مذاب یا مواد دیگر است.

Run out: تمام شدن، اصطلاحی است برای خراب شدن و شکستن سل بر اثر ساییدگی یا ترک که باعث می‌شود مذاب فلز خارج شده و به کف سالن بریزد. شکستن سل ممکن است از کف یا از دیواره باشد. مترادف Tap Out است.

Sick Pot: محفظه بیمار، محفظه با مذاب فلز ناپایدار را گویند که تولید فلز با راندمان جریان بسیار پایین انجام می‌شود. این حالت معمولاً با بالا رفتن دمای حمام، همراه است. البته بالا رفتن دما ممکن است در اثر اقدام پیشگیری کننده نیز باشد.

Sludge: جرم، رسوب، مترادف با Muck است.

Spiked Anode: آند نوک‌دار، آندی است که دارای نقاط نوک تیز بر روی سطح فعال است و باعث اتصال کوتاه بین الکترودها می‌شود.

Stud یا Stub: پایه دسته، میله یا میخ فولادی که در داخل آند قرار می‌گیرد. به منظور هدایت جریان الکتریکی و محافظت فیزیکی می‌باشد.

Stubbing: دسته‌گذاری، تعویض دسته‌های آند در سل سودربرگ است.

Tap: تخلیه، اصطلاحی است برای تخلیه فلز از سل.

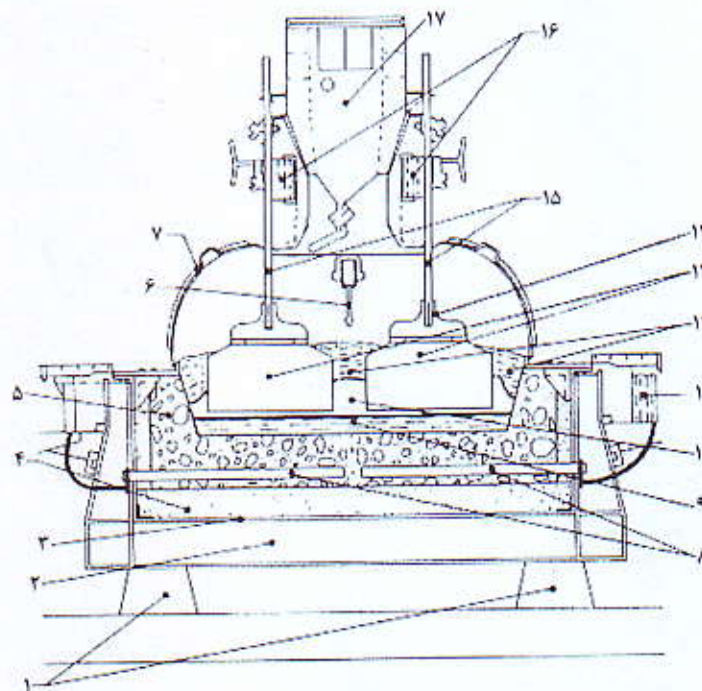
Tap out: مترادف Run out می‌باشد.

Unstable Cell: محفظه ناپایدار، مثلاً محفظه صدادار و غالباً همراه با به وجود آمدن جرم یا رسوب روی دیواره کاتد است.

Up: بالا، اصطلاح دیگری است برای بیان حالت یک سل در حال اثر آندی.

۳-۲- سل تولید آلومینیم

در شکل ۳-۱ یک نمونه از سل‌های الکترولیز و احیای آلومینیم و اجزای آن آورده شده است. همانطوری که فبلا اشاره شد، الکترولیز اکسید آلومینیم محلول در کریولیت مذاب در این سل‌ها انجام می‌شود. ابعاد سل، فاصله بین الکترودها، شرایط درون سل مانند دما، ترکیب کریولیت که شامل فلوریدهای مختلف می‌باشد، غلظت آلومینا، چگالی جریان، ولتاژ، ولتاژ اضافی، نوع و کیفیت آندهای مورد استفاده، واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی، واکنش‌های گازی از مسائل مهمی هستند که در این سل‌ها باید به آنها توجه داشت. همانطوری که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است، ترکیب الکترولیت باید به نحوی تنظیم شود که چگالی آن کمتر از چگالی آلومینیم مذاب باشد.



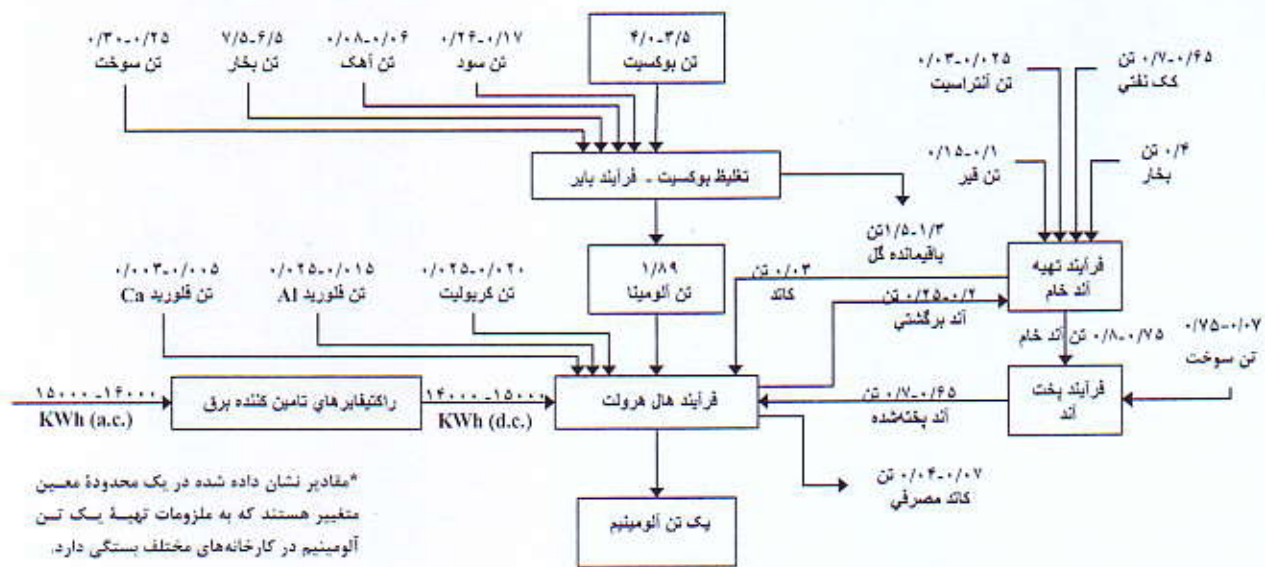
- | | |
|--|--|
| ۱- پایه سیمانی | ۱۰- الکترولیت |
| ۲- عایق الکتریکی | ۱۱- میله هادی کاند |
| ۳- پوسته فولادی | ۱۲- پوسته منجمد شده الکترولیت |
| ۴- پوسته میانی: عایق کاند (اجزای عایق حرارت و الکتریسته) | ۱۳- آندها (بلوکهای کربنی) |
| ۵- پوسته داخلی | ۱۴- کنتاکتهای آهنی |
| ۶- میله شکنده پوسته آلومینای منجمد شده | ۱۵- میله هادی آندها (فولادی یا آلومینیومی) |
| ۷- درب سل | ۱۶- راهنمای آندها |
| ۸- میله‌های جمع کننده | ۱۷- قیف تغذیه کننده (مخزن آلومینا) |
| ۹- آلومینیم مذاب | |

شکل ۳-۱، سل احیای آلومینیم و اجزای تشکیل دهنده آن

جدول ۱-۳، حدود متغیرها برای محفظه آلومینیم

940 – 890 °C	درجه حرارت
4 – 6 cm	فاصله قطب ها
3 – 10 wt%	AlF ₃ اضافی در کربولیت
2.2 – 2.9	نسبت الکترولیت (مولار)
2 – 8 wt%	غلظت آلومینا
2 – 8 wt%	کلسیم فلورید CaF ₂
4 – 5 Volts	ولتاژ سل
~ 0.5 Volts	ولتاژ اضافی
0.7 – 1.2 A/cm ₂	دانشیه جریان (آند)
14 – 40 cm	ضخامت لایه فلزی

در شکل ۲-۳، نمودار موازنه مواد و انرژی در فرآیند تولید آلومینیم به روش هال هرولت آورده شده است.



شکل ۲-۳، نمودار موازنه مواد و انرژی تولید یک تن آلومینیم از بوکسیت

۳-۳- مواد مورد مصرف در تولید آلومینیم

همانطوری که قبلاً به شرح آمد آلومینای خالص که مهمترین ماده اولیه مورد مصرف برای تولید آلومینیم است، عمدتاً توسط روش بایر از کانه های بوکسیتی غنی از آلومینیم به دست می آید.

فلوریدها از جمله مواد دیگر لازم برای تهیه آلومینیم با استفاده از روش هال هرولت هستند. مواد کربنی آند نیز ماده مصرفی عمده دیگر در تولید آلومینیم می‌باشند.

قبل از شرح مواد مصرفی، به انواع آلومینیم که مورد مصرف تجاری و صنعتی دارند اشاره خواهیم داشت. این بررسی به این لحاظ است که مواد آلیاژی همراه با آلومینیم که اثرات مهمی در خواص فیزیکی و مکانیکی آلومینیم دارند و مواد ناخالصی ناخواسته در آلومینیم با اثرات منفی آنها در خواص آلومینیم شناخته شوند. این عناصر عموماً از طریق مواد اولیه مورد مصرف در تهیه آلومینیم وارد فلز می‌شوند و لذا برای شناخت مواد اولیه مناسب و مطلوب، بررسی انواع درجات آلومینیم لازم است. مواد آلیاژی آلومینیم عموماً در مرحله ذوب مجدد به آلومینیم خالص اضافه می‌شوند.

آلومینیم خالص:

آلومینیم خالص تولید شده نسبتاً نرم است و برای مواردی که استحکام مورد نظر نیست مصرف دارد. به عنوان مثال از آلومینیم خالص در هادی‌های الکتریکی و یا تولید زرورق (فویل) استفاده می‌شود. در اینگونه موارد به دلیل نرمی و قابلیت انعطاف خوب، آلومینیم خالص را می‌توان به صورت سیم شکل داد یا به صورت ورق نازک نورد کرد. برای این مصارف باید دقت داشت که آلومینیم عاری از ذرات ناخالصی و آخالها و حفره‌های گازی باشد، زیرا اثر منفی بر روی فرآیند شکل دهی دارند. مقدار محدودی از آلومینیم خالص نیز به صورت ذرات بسیار ریز تهیه می‌شود (به روشهای متالورژی پودر) که جهت مصرف به عنوان خمیر یا پودر در رنگها، مواد منفجره و فرآیند ترمیت برای حرارت زایی و یا به عنوان عامل احیا کننده استفاده می‌شود.

آلیاژهای آلومینیم:

آلیاژهای متنوعی از آلومینیم وجود دارد که در اینجا فقط به تقسیم بندی تعدادی از آنها بر حسب نوع شکل دادن آنها اشاره می‌شود. در فصول بعدی آلیاژهای آلومینیم را به طور مفصل تر مورد اشاره قرار خواهیم داد.

الف) آلیاژهای ریختگی آلومینیم

معمولترین عنصر آلیاژهای ریختگی آلومینیم عنصر سیلیسیم است. این عنصر در حالت مذاب سیالیت زیادی به آلیاژ می‌دهد. مثلاً آلیاژ با بیش از ۱۲ درصد سیلیسیم آلیاژ ریختگی مخصوص می‌باشد. در بعضی موارد مقدار کمی مس به عنوان آلیاژ برای بالا بردن استحکام ماده، افزوده می‌شود. خصوصاً در مواردی که آلیاژ بایستی تحت عملیات حرارتی قرار گیرد. البته منیزیم نیز می‌تواند استحکام را بالا ببرد، اما در آلیاژهای ریختگی به ندرت از آن استفاده می‌شود، زیرا سیالیت به آلیاژ مذاب نمی‌دهد.

ب) آلیاژهای نورد و فشارکاری

غالبا منیزیم تا ۵ درصد با آلومینیم آلیاژ می‌شود، وقتی منظور بالا بردن استحکام خصوصاً در کار سرد باشد. البته بدین وسیله مقاومت خوردگی نیز بالا می‌رود. افزودن سیلیسیم به آلیاژهای آلومینیم - منیزیم محدوده‌ای از آلیاژهای با استحکام متوسط و با قابلیت عملیات حرارتی شدن به دست می‌دهد که از آنها در سازه های مهندسی و کارهای معماری استفاده می‌شود.

مس عامل آلیاژی دیگری است که تا ۴ درصد به آلومینیم اضافه می‌شود و مخصوصاً باعث بالا رفتن استحکام می‌شود. این آلیاژ اگرچه کاربردهای زیادی در صنعت هواپیماسازی دارد، ولی مقاومت محدود آن در برابر خوردگی اتمسفری، لزوم پوشش دادن و عملیات دیگر را قبل از مصرف شدن، بر روی آن ایجاب می‌کند.

افزودن روی به آلیاژهای آلومینیم - منیزیم باعث به وجود آمدن دو دسته از آلیاژهای قابل عملیات حرارتی شدن، می‌شود. دسته اول آلیاژهایی با استحکام متوسط قابل جوشکاری شدن هستند و دسته دوم مواد با استحکام بسیار بالا که استحکام کششی آنها می‌تواند تا حد فولاد برسد.

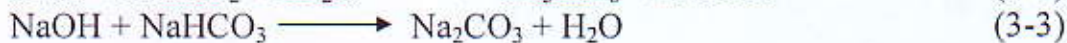
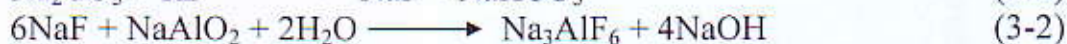
۳-۳-۱- فلوریدها (Fluorides)

به طور کلی چند نوع مختلف فلورید در تولید آلومینیم مصرف دارد که عبارتند از: کریولیت به عنوان حلال اصلی که فلئورید مضاعف آلومینیم سدیم است، آلومینیم فلورید، کلسیم فلورید و سدیم فلورید. در بعضی واحدهای جدید، لیتیم فلورید و منیزیم فلورید نیز به الکترولیت افزوده می‌شود.

کریولیت یا فلئورید مضاعف آلومینیم سدیم متشکل از ۳ مول سدیم فلورید و ۱ مول آلومینیم فلورید به صورت AlF_3 و $3NaF$ و یا Na_3AlF_6 است. کریولیت جزء اصلی تشکیل دهنده الکترولیت است که بیش از ۸۰ درصد وزنی الکترولیت را تشکیل می‌دهد و برای حل کردن آلومینا، وجود آن ضروری می‌باشد. کریولیت خالص به صورت طبیعی فقط در یک ذخیره در دنیا وجود دارد و این ذخیره در جزیره گرین لند واقع است. البته به علت معدنکاری زیاد، ذخیره آن رو به اتمام است. لذا کریولیت لازم برای مصرف در آلومینیم به طور مصنوعی (Synthetic) تهیه می‌شود. مقداری از کریولیت مصنوعی کریولیت بازیابی شده نامیده می‌شود که از بخارات جمع آوری شده در غبارگیرها به دست می‌آید.

در فرآیند قلیایی، هیدروژن فلورید (HF) با کربنات سدیم (Na_2CO_3) واکنش داده و تولید سدیم فلورید و بی کربنات سدیم می‌کند. سپس آلومینات سدیم با محلول سدیم فلورید حاصل در یک محیط آبی واکنش داده و کریولیت و سود حاصل می‌شود. سود و بی کربنات سدیم در واکنش اول و

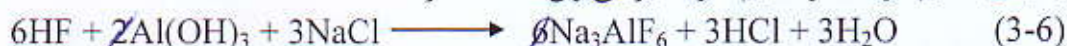
دوم بازیابی شده و در اثر ترکیب با هم، بی‌کربنات سدیم مورد نیاز برای واکنش اول را تولید می‌کنند. فرآیند بالا طبق واکنشهای زیر انجام می‌شود.



و در روش اسیدی، کلسیم فلورید را با اسید سولفریک ترکیب و اسید فلئوریک حاصل در اثر واکنش با هیدرات آلومینیم و کربنات سدیم، تولید کریولیت می‌کند:



به جای سدیم کربنات از سدیم کلرید نیز می‌توان استفاده کرد.



این روش تولید کریولیت مصنوعی، این عیب را دارد که ناخالصیهای موجود را به صورت شیمیایی جذب می‌کند. مثلاً SO_2 موجود در گاز به صورت سولفات سدیم جدا می‌شود. مسئله مهمتر جذب فلوریدهای فرار نظیر فلوریدهای آهن و فسفر و سیلیسیم است.

از منابع مهم فلئورور هیدروژن (HF)، ترکیب فسفات آمونیم (سوپرفسفات) است که طی یک فرآیند اسیدی تولید HF می‌کند. سدیم فلورید از واکنش ۱-۳ در بالا به دست می‌آید که با کنترل PH می‌توان عیار بالا و اندازه دانه دلخواه از آنرا به دست آورد. سدیم فلورید تجاری درجه خلوصی حدود ۹۹ درصد دارد.

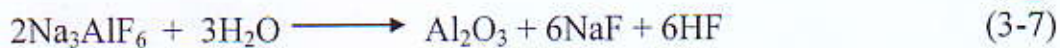
خواص کریولیت

کریولیت یا سدیم هگزا فلئورور آلومینیم که نوع طبیعی آن فقط در جزیره گرین لند وجود دارد با خواص ویژه، حلال مناسبی برای آلومینا در فرآیند الکترولیز مذاب آلومینیم می‌باشد، در حالیکه آلومینا در بسیاری از حلالهای دیگر نامحلول است. این خواص ویژه کریولیت عبارتند از:

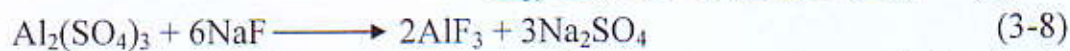
- ۱- حلال خوب و مناسبی برای آلومینا است.
- ۲- ولتاژ تجزیه آن بالاتر از آلومینا است.
- ۳- در حالت مذاب هدایت الکتریکی خوبی دارد.
- ۴- نقطه ذوب آن به مراتب پایین‌تر از آلومینا است.
- ۵- با آلومینا و کربن ترکیب نمی‌شود (قابل توجه نیست).
- ۶- مذاب آن سیالیت خوبی دارد.
- ۷- وزن مخصوص آن کمتر از وزن مخصوص آلومینیم است.
- ۸- فشار بخار پایینی دارد.

۳-۳-۱-۱- آلومینیم فلورید (AlF₃)

AlF₃ اگرچه تنها در حدود ۲ تا ۱۰ درصد وزنی از الکترولیت را علاوه بر مقدار موجود در ترکیب کریولیت، تشکیل می‌دهد، اما جزئی از الکترولیت است که با سرعت بیشتر در سل الکترولیز مصرف می‌شود. دلیل این امر این است که فراوانترین ترکیب در سل الکترولیز، سدیم تترا فلئورور آلومینیم NaAlF₄ است و کریولیت با تبدیل به این ترکیب تبخیر می‌شود. با پیشرفت بازیابی گازهای خروجی در واحدهای احیای آلومینیم، راندمان بازیابی فلوریدها نیز بالا رفته است، اما معمولاً آنها به صورت کریولیت بازیابی می‌شوند که با شستشوی غبارهای حاصله کریولیت طبق واکنش زیر هیدرولیز می‌شود:



بدین ترتیب سدیم فلورید مجدداً به دست می‌آید. برای تنظیم ترکیب الکترولیت افزودن مستقیم آلومینیم فلورید لازم است. آلومینیم فلورید را می‌توان از واکنش آلومینیم سولفات با سدیم فلورید و استخراج محصول توسط شستشو با آب به دست آورد.



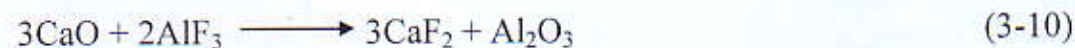
اما به طور اقتصادی می‌توان در مقیاس تجاری، آن را از جذب HF بر روی آلومینای فعال ۲ و سپس به وسیله حرارت دادن این ماده به دست آورد. با دقت در انتخاب آلومینا و کنترل درجه حرارت می‌توان با یک واکنش مستقیم آلومینیم فلورید را به دست آورد. این روش مشابه فرآیند توسعه یافته Alcoa برای جمع آوری غبارهای فلوریدی متصاعد از سل به روش خشک است.



افزودن آلومینیم فلورید باعث کاهش وزن مخصوص الکترولیت می‌شود و همچنین تجزیه سدیم فلورید را کاهش می‌دهد، اما در مقابل، فشار بخار آلومینیم فلورید را بالا می‌برد و هدایت الکتریکی را کاهش می‌دهد.

۳-۳-۱-۲- کلسیم فلورید (CaF₂)

ترکیب CaF₂ در طبیعت به صورت کریستالی در کانی فلوراسپار وجود دارد که در گذشته منبع اصلی تهیه ترکیبات فلوریدی بوده است. مقدار درصد کلسیم فلورید در الکترولیت مذاب برای تهیه آلومینیم تقریباً به اندازه آلومینیم فلورید است. اما کلسیم فلورید غیر فرار و از لحاظ الکتروشیمیایی در سل خنثی است (بجز در غلظت های بالا) و لذا مقدار مصرف آن در صنعت آلومینیم پایین است. به علاوه کلسیمی که به عنوان ناخالصی در آلومینای ورودی به سل وجود دارد تا حد زیادی به تامین غلظت کلسیم در الکترولیت کمک می‌کند. با فرض اینکه کلسیم به صورت اکسید کلسیم CaO در آلومینا وجود داشته باشد، با حل شدن در الکترولیت واکنش زیر را انجام می‌دهد. حاصل این واکنش مصرف آلومینیم فلورید است:



۳-۳-۱-۳- منیزیم فلورید (MgF₂)

اگرچه گزارش شده است که بعضی از واحدهای تولید آلومینیم برای بالا بردن کیفیت الکترولیت مذاب مقداری منیزیم فلورید در آن به کار می‌برند، اما دربارهٔ میزان این کاربرد و نسبت دقیق آن اطلاعاتی داده نشده است. به علت همین محدود بودن اطلاعات دربارهٔ الکترولیت های حاوی منیزیم، دقیقاً معلوم نیست به چه صورت و توسط چه ترکیبی، منیزیم به سل الکترولیز اضافه می‌شود. احتمالاً ترکیب کربنات منیزیم به کار برده می‌شود که بر اثر تجزیه حرارتی تبدیل به اکسید منیزیم می‌شود و مشابه اکسید کلسیم CaO با آلومینیم فلورید تولید منیزیم فلورید می‌کند.



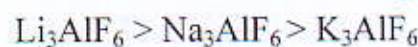
منیزیم فلورید طبیعی در کانه Sellaite وجود دارد. همچنین همراه با کانه کربنات منیزیم یافت می‌شود. منیزیم فلورید خواص فیزیکوشیمیایی مناسبی دارد زیرا پایدار، غیر فرار و با وزن مخصوص کم می‌باشد و هدایت یونی خوبی دارد، اما به علت امکان وارد شدن منیزیم به صورت ناخالصی در آلومینیم، استفاده از آن محدود است. رویه (Crust) بسته شده، با وجود این ترکیب، نرم می‌باشد، اما جرم دیواره (Sludge) را سخت و محکم می‌کند.

۳-۳-۱-۴- لیتیم فلورید (LiF)

کربنات لیتیم ارزاترین نمک موجود لیتیم است، لذا این ترکیب به سل اضافه می‌شود. کربنات لیتیم اضافه شده با آلومینیم فلورید اضافی طبق واکنش زیر وارد عمل می‌شود:



همانطور که دیده می‌شود، لیتیم فلورید به صورت فلورید مضاعف لیتیم آلومینیم در الکترولیت ظاهر می‌شود. به طور کلی فلوریدهای قلیالی نظیر فلوریدهای سدیم، پتاسیم و لیتیم تمایل به تشکیل کمپلکس های فلوئورور مضاعف با آلومینیم را دارند که این ترکیبات نسبت به حالت فلوریدهای مجزای آنها پایدارترند. پایداری نسبی این ترکیبات به ترتیب زیر است:



لیتیم فلورید وزن مخصوص کم و هدایت الکتریکی خوبی دارد. پایداری بالایی دارد و لذا مقدار تجزیه شدن آن محدود است. تجربیات کارگاهی استفاده کم و محدود از این ترکیب را پیشنهاد می‌کند، زیرا در غلظتهای بالا از این ترکیب، فلز لیتیم به صورت ناخالصی وارد آلومینیم می‌شود که می‌تواند اثرات بدی بر روی کارپذیری فلز آلومینیم نظیر نوردکاری داشته باشد.

۳-۳-۲- کلریدها

کاربرد کلریدها در الکترولیت به عنوان مواد افزودنی، به دلیل خاصیت جذب آب، تجزیه و جدایش فلزاتشان که باعث خوردگی شدید آند و کاتد و دیواره سل می‌شوند، چندان معمول نیست. کلریدها اثر منفی بر روی جدایش آلومینیم و یا بالا بردن وزن مخصوص الکترولیت دارند (نظیر کلرید باریم) که مطلوب نیست. افزودن کلرید سدیم در بعضی موارد معمول است زیرا نسبتاً پایدار است و کمتر با

اجزای الکترولیت وارد واکنش می‌شود. وزن مخصوص، نقطه ذوب و هدایت الکتریکی مذاب را بهبود می‌بخشد، اما رویه محکمتری ایجاد می‌کند. واکنش آن با آب، در استفاده از کلرید سدیم مشکلاتی وجود می‌آورد. رطوبت مواد اولیه و آند با کلرید سدیم ایجاد هیدروژن کلرید می‌کند که به منافذ سل رسوخ می‌کند و در آن خوردگی شدید به وجود می‌آورد و بدین ترتیب این مسئله مانع استفاده از کلرید سدیم، که ماده افزودنی ارزانی است، می‌شود.

۳-۳-۳- مواد کربنی

جزئیات مربوط به خواص فیزیکی و شیمیایی ایده‌آل مواد کربنی که برای آندها و پوشش کاتد در تولید آلومینیم مصرف دارند، بعداً به شرح خواهد آمد. در اینجا خواص و مشخصات عمومی مواد کربنی بررسی می‌شود. در بحث مواد کربنی بیشترین تأکید بر روی مواد کربنی است که در تولید آندها به کار می‌رود، زیرا حدوداً نیم کیلوگرم کربن به ازای تولید هر کیلوگرم آلومینیم، در سیستم‌های احیایی جدید مصرف می‌شود. از آنجا که کربن به طور الکتروشیمیایی اکسید می‌شود، ناخالصیهای موجود در آن وارد الکترولیت مذاب می‌شود.

اکسیدهای ناپایدارتر از اکسید آلومینیم احیا می‌شوند و در نتیجه فلز را آلوده می‌کنند. اکسیدها و فلوریدهای اکثر فلزات از این قبیل هستند، از این رو درجه خلوص زیاد کربن مصرفی، الزاماً مورد نظر است. درصد خاکستر آن نبایستی از ۰/۶ تا ۰/۷ درصد وزنی متجاوز باشد و یا به عنوان مثال ۰/۲ درصد وزنی اکسیدهای قلیایی، ۰/۱ درصد وزنی Fe_2O_3 و ۰/۱ درصد وزنی SiO_2 ، میزان مجاز ناخالصیهای کربن آندی می‌باشد. مقدار عناصر ناخالصی در آند با کیفیت مرغوب نبایستی متجاوز از مقادیر جدول ۴-۱ باشد.

جدول ۴-۱، مقادیر مجاز عناصر ناخالصی در ماده کربنی استفاده شده برای آند کربنی

عناصر ناخالصی	درصد وزنی
Si	0.03
Fe	0.06
V	0.03
Cu	0.001
Zn	0.001
Cr	0.001
Ti	0.003

بیشتر ناخالصی‌ها مضر بوده و باعث آلودگی آلومینیم می‌شود، خصوصاً وانادیم که باعث کاهش مقاومت آند کربنی، در برابر اکسایش به وسیله اکسیژن موجود در اتمسفر می‌شود. کربن به صورت زغال سنگ به علت دارا بودن خاکستر بالا و مشکلات صنعتی، استفاده صنعتی پیدا نکرده است. کک

حاصل از تصفیه نفت که کک نفتی نامیده می‌شود، از لحاظ خاکستر محتوی برای مصرف در آنها بالاترین درجه خلوص را داراست، از این رو منبع اصلی مواد کربنی مصرفی، بدین منظور است.

این مواد کربنی از نظر ساختاری، بسته به نوع فرآیند تصفیه نفت تغییر می‌کنند و نامهای متفاوتی دارند، از قبیل کک سنگین Shot Coke، کک تاخیری Delayed Coke و کک سیال Fluid Coke. همه این مواد به شکل دانه‌ای، متخلخل و با وزن مخصوص نسبتاً پایین می‌باشند. با مخلوط کردن اندازه دانه‌های مختلف، افزودن قیر صنعتی به عنوان چسب و سپس فشردن یا پرس کردن آنها، جسم بی تخلخل و نسبتاً غیر قابل نفوذی به دست می‌آید که همان آند است. اجزای غیر کربنی کک نفتی (کک تکلیس شده) در جدول ۴-۲ آورده شده است.

جدول ۴-۲. اجزاء غیر کربنی کک نفتی (کک تکلیس شده)

درصد وزنی	اجزاء غیر کربنی
0.15 - 1.5	H ₂
0.2 - 2	N ₂
0.25 - 5	S
0.2 - 0.4	خاکستر

با بالا رفتن قیمت کک صنعتی به همراه قیمت نفت در دو دهه اخیر، در حال حاضر تهیه کربن الکتروود از زغال مورد توجه قرار گرفته است. بالا بودن درصد گوگرد نفت نیز علت دیگر توجه به منابع دیگر برای تهیه مواد کربنی است. گوگرد اگرچه در عملیات محفظه الکترولیز مسئله عمده‌ای به وجود نمی‌آورد، اما در جمع آوری و بازیابی بخارات حاصله و بازیابی آنها تاثیر قابل توجهی دارد. همچنین وجود گوگرد باعث تشدید هواسوزی آنها می‌شود.

۳-۴- تاثیر مواد افزودنی بر خواص الکترولیت و مشخصات فرآیند

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که مقدار کم افزودنیها بجز برلیم فلورید، به طور کامل در الکترولیت تجزیه می‌شوند. به عنوان مثال افزودن سدیم فلورید یا آلومینم فلورید و کلسیم فلورید تغییر ساختاری در الکترولیت به وجود نمی‌آورد، بلکه اندکی نقطه انجماد را پایین می‌آورد. لیتیم فلورید و کلسیم فلورید و منیزیم فلورید یونهای جدید در شبکه کاتیونی را موجب می‌شوند نظیر Mg^{2+} . سدیم کلرید آنیون کلر در شبکه آنیونی به وجود می‌آورد. در غلظت‌های کم این نمکها، کاهش نقطه انجماد مذاب دیده می‌شود (ش ۳-۴). این تاثیر برای نمکهای مختلف اندکی متفاوت است. بدیهی است با افزایش غلظت افزودنی‌ها رفتار آنها در محلول از حالت ایده‌آل منحرف می‌شود.

اطلاعات به دست آمده همچنین نشان می‌دهد که افزودنیها بر روی حلالیت آلومینا در کریولیت تاثیر می‌گذارند و در حدود غلظتهای مورد عمل که معمولاً پایین است، ساختار تازه ای در الکترولیت به وجود نمی‌آورند و فقط یونهای حاصل از تجزیه آنها در مذاب ظاهر می‌شود.

۳-۴-۱- تاثیر افزودنیها بر روی نمودار فاز

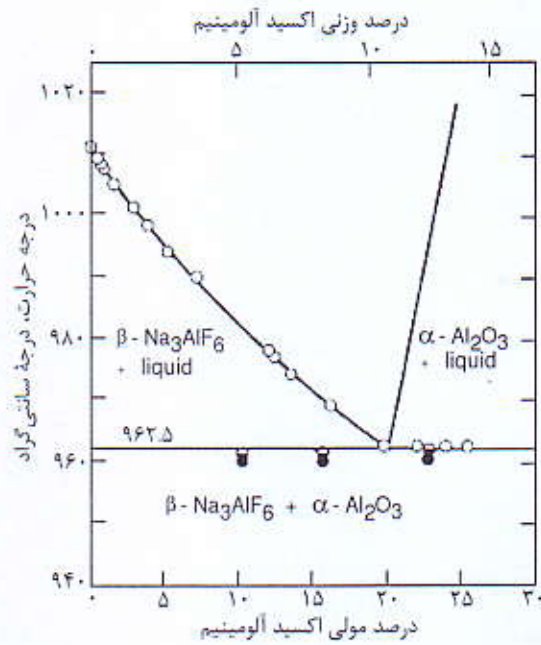
از روی نمودارهای فاز سیستم های سه تایی $Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - MA_x$ متشکل از کریولیت، آلومینا و افزودنی، می‌توان تاثیر افزودنی MA_x را بر روی درجه حرارت کریستالیزاسیون اولیه الکترولیت و همچنین تاثیر افزودنی را بر روی حلالیت آلومینا در کریولیت تشریح کرد. منحنی لیکوئیدوس، حدود درجه حرارت عمل را در حین الکترولیز تعیین می‌کند.

برای به وجود آمدن یک کناره (Ledge) پایدار کریولیت، برای محافظت دیواره کربن، ضروری است که درجه حرارت عمل از ماکزیمم دمای لیکوئیدوس برای کریستالیزاسیون اولیه کریولیت، در حین عملیات تجاوز نکند. اما از طرف دیگر از رشد کناره بایستی جلوگیری کرد و مانع خزش آن به زیر لایه فلز مذاب شد، چون در این صورت به صورت عایق عمل می‌کند و اختلالاتی در تولید به وجود می‌آورد.

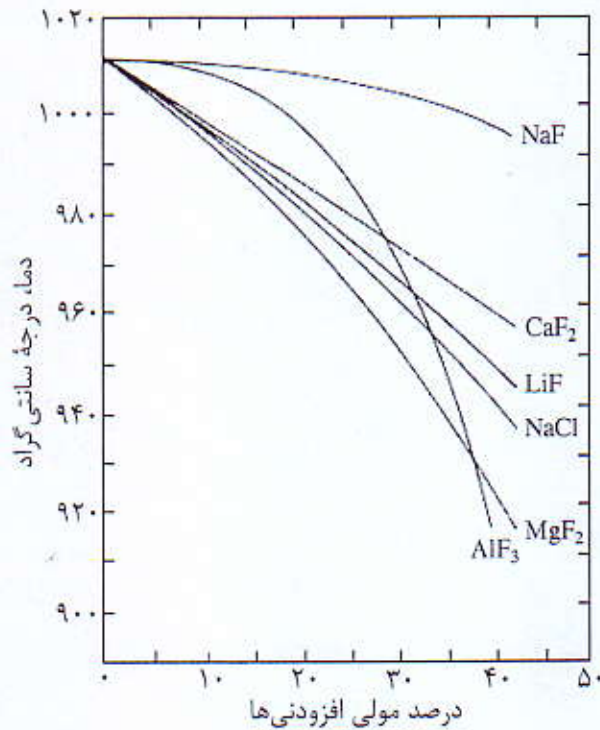
از آنجا که در صنعت محدوده وسیعی از ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرند، به دست آوردن یک نمودار تعادلی فاز قابل استفاده، مشکل است. به علاوه استفاده از نمودار فاز ساده نیز عملی نیست، زیرا عملاً متغیرهای زیادی وجود دارند. از این رو، بیشتر تمایل بر این است که از منحنیهای سیستم شبه دوتایی (Pseudo - Binary) که در آنها مخلوط فلوریدها به عنوان حلال و آلومینا به عنوان حل شونده در نظر گرفته شده، استفاده می‌شود. شکل ۳-۳ مثالی از این نوع است که البته خطوط به طور تقریبی، مستقیم رسم شده است.

با اعمال ضرایب تصحیح آنالیز برای مقادیر انتهایی منحنیهای سمت چپ، برای هر سری اطلاعات به دست آمده، چند معادله عمومی نتیجه شده است. این معادلات برای پیش بینی نقاط مربوط در یک الکترولیت معمولی مورد استفاده در صنعت به کار می‌رود.

در شکل ۳-۴، تاثیر مقادیر مختلف فلوریدهای سدیم، کلسیم، لیتیم، منیزیم و آلومینیم و همچنین کلرید سدیم بر روی نقطه انجماد مذاب کریولیت نشان داده شده است. این افزودنیها، نقطه انجماد و نیز غلظت آلومینا را در نقطه یوتکتیک پایین می‌آورد.



شکل ۳-۳، بخشی از سیستم دوتایی آلومینا-کریولیت



شکل ۳-۴، تاثیر مواد افزودنی بر روی نقطه انجماد کریولیت

برای یک مخلوط فلوریدی عاری از اکسید محتوی کریولیت، آلومینیم فلورید و کلسیم فلورید، درجه حرارت لیکوئیدوس t_1 به وسیله معادله زیر بیان می‌شود:

$$t_1 = 512 + 706(CR) - 251(CR)^2 - 2.3[CaF_2] - 0.18[CaF_2]^2 \quad (3-13)$$

در این رابطه، CR نسبت وزنی NaF به AlF_3 بوده و $[CaF_2]$ غلظت کلسیم فلورید بر حسب درصد وزنی می‌باشد. مینیمم درجه حرارت لیکوئیدوس t_2 ، که مخلوط فلوریدی در حالت اشباع با آلومینا داراست، به وسیله معادله زیر بیان می‌شود:

$$t_2 = 826.5 + 3.063[AlF_3] + 14.25[Al_2O_3] + 3.404[CaF_2] - 0.4814[AlF_3] \cdot [Al_2O_3] + 0.33[CaF_2] \cdot [Al_2O_3] \quad (3-14)$$

و یا:

$$t_2 = 339 + 911(CR) - 330(CR)^2 - [CaF_2] - 0.012[CaF_2]^2 \quad (3-15)$$

غلظت آلومینای مربوطه $[Al_2O_3]$ به صورت درصد وزنی از معادله زیر بدست می‌آید:

$$[Al_2O_3] = -16.96 + 38.46(CR) - 13.85(CR)^2 - 0.39[CaF_2] + 0.02[CaF_2]^2 \quad (3-16)$$

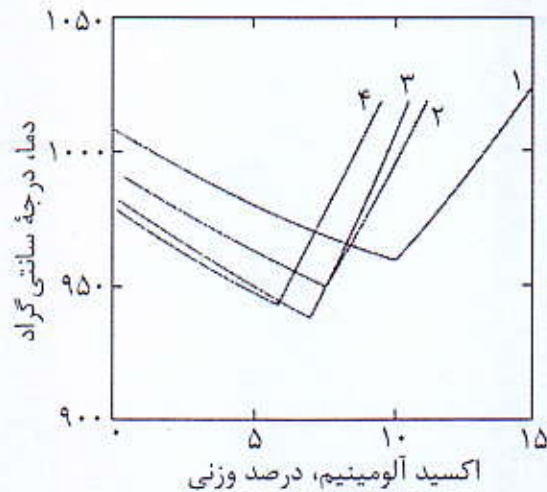
معادلات (۳-۱۳) و (۳-۱۴) مختصات نقطه شبه یوتکتیک که مینیمم درجه حرارت کاری برای الکترولیت است، را مشخص می‌کند. باید توجه داشت که این معادلات برای حالت بهینه است و لذا دقت درجه حرارتها می‌تواند گاهی اوقات تا ± 5 درجه سانتی‌گراد برسد، در حالیکه خطای غلظت آلومینیم می‌تواند ± 0.5 درصد وزنی باشد. معادله مفید دیگری برای محاسبه درجه حرارت لیکوئیدوس t_3 برای ترکیبات غنی از کریولیت در سیستم مربوطه بیان شده است:

$$t_3 = 1010.6 - 0.117[AlF_3]^2 - 0.0003[AlF_3]^4 - 6.464[Al_2O_3] + 0.168[Al_2O_3]^2 - 2.853[CaF_2] \quad (3-17)$$

در این رابطه $[AlF_3]$ غلظت آلومینیم فلورید بر حسب درصد وزنی، برای مقدار افزون بر محتوای کریولیت است. این رابطه دارای دقت بیشتری نسبت به معادلات قبلی است و کاربرد بیشتری دارد. این معادله برای مواقعی که مقادیر آلومینا کمتر از مقدار معادله ۳-۱۴ باشد، به کار برده می‌شود. وزن مخصوص نمک مذاب تابع رابطه ۳-۱۷ می‌باشد. t درجه حرارت به سانتی‌گراد می‌باشد.

$$\rho_{Bath} = 3 - 0.006[AlF_3]^2 - 0.009[Al_2O_3] + 0.004[CaF_2] + 0.009t \quad (3-18)$$

شکل ۳-۵، تاثیر افزودن کلسیم فلورید و آلومینیم فلورید بر روی منحنی انجماد و حلالیت آلومینا را نشان می‌دهد. این افزودنی‌ها، دمای انجماد و همچنین غلظت آلومینا در نقطه یوتکتیک را کاهش می‌دهند.



منحنی ۱: کریولیت

منحنی ۲: کریولیت + ۵ درصد وزنی AlF_3 و ۵ درصد وزنی CaF_2

منحنی ۳: کریولیت + ۵ درصد وزنی AlF_3 و ۱۰ درصد وزنی CaF_2

منحنی ۴: کریولیت + ۱۰ درصد وزنی AlF_3 و ۵ درصد وزنی CaF_2

شکل ۳-۵، تاثیر افزودن CaF_2 و AlF_3 بر روی منحنی های لیکوئیدوس در مذاب کریولیت حاوی Al_2O_3

۳-۴-۲- تاثیر افزودنی ها بر روی وزن مخصوص

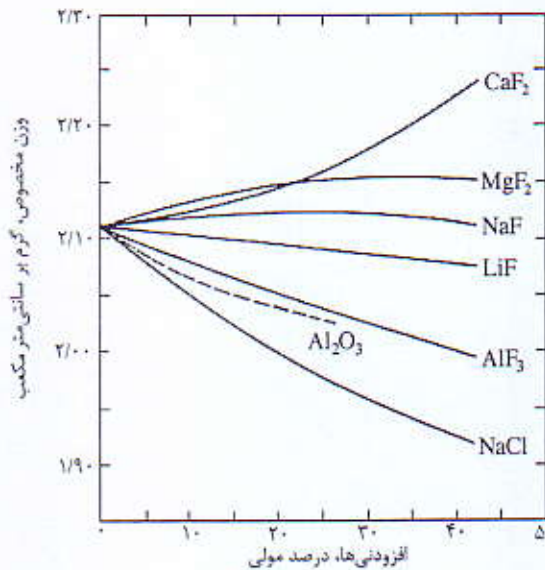
در شکل ۳-۶ تاثیر افزودنی های مختلف بر روی وزن مخصوص کریولیت مذاب در ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. این دما اگرچه اندکی پایین تر از نقطه ذوب کریولیت است، اما به درجه حرارت عمل نزدیک تر است. وزن مخصوص الکترولیت که باید کمتر از وزن مخصوص آلومینیم مذاب باشد، توسط رابطه زیر بیان شده است. در این رابطه t درجه حرارت به سانتی گراد است.

$$\rho_{Al(l)} = 2.561 - 2.7 \times 10^{-4}t \quad [gr/cm^3] \quad (3-19)$$

ایده آل آن است که حداکثر اختلاف را دو مذاب داشته باشند، لذا استفاده از نمک های باریم که سنگین هستند، شدیداً منع شده است و این نمکها را باید به عنوان نمکهای غیر مجاز در نظر گرفت. همچنین استفاده از کلسیم فلورید محدود است، مگر آنکه همزمان آلومینیم فلورید نیز افزوده شود تا اثر CaF_2 را خنثی کند. مزیت کاهش وزن مخصوص الکترولیت به وسیله AlF_3 یکی دیگر از دلایل لزوم استفاده از این ترکیب در الکترولیت به مقدار اضافی است.

به دلیل آنکه سیستم به کار گرفته شده، در عمل متشکل از مواد مختلف و پیچیده است و شامل $Na_3AlF_6 + x\% AlF_3 + y\% Al_2O_3 + z\% MA_x$ می باشد، لذا مشخص کردن همه مخلوطها عملی نیست. خوشبختانه معلوم شده است وزن مخصوص مخلوط نمکها نسبت مستقیم با غلظت اجزاء دارد

(رفتار مشابه ایده‌آل دارند)، لذا می‌توان از روی شکل ۳-۶ که این تاثیرات را به طور منفرد نشان می‌دهد، با تقریب خوبی دانسیته نمکهای مخلوط را تخمین زد.



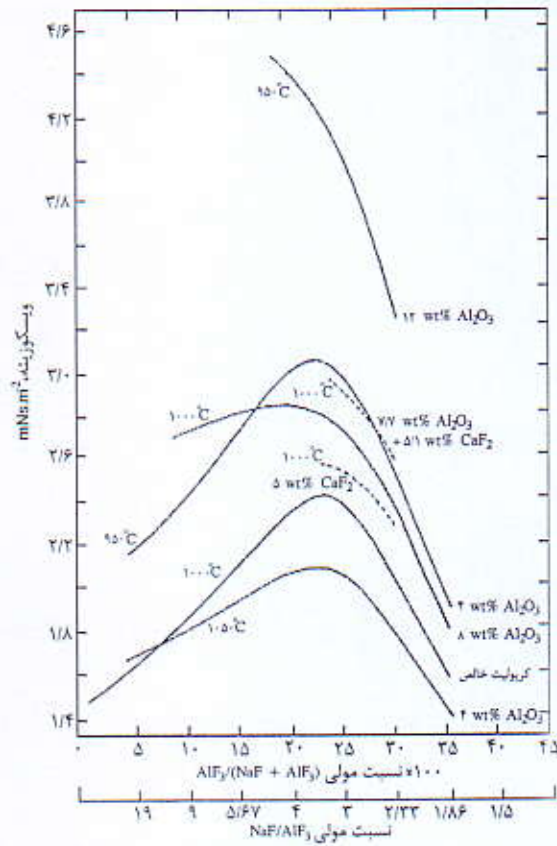
شکل ۳-۶. تاثیر افزودنی‌ها بر وزن مخصوص الکترولیت مذاب در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

۳-۴-۳- تاثیر مواد افزودنی بر روی چسبندگی الکترولیت

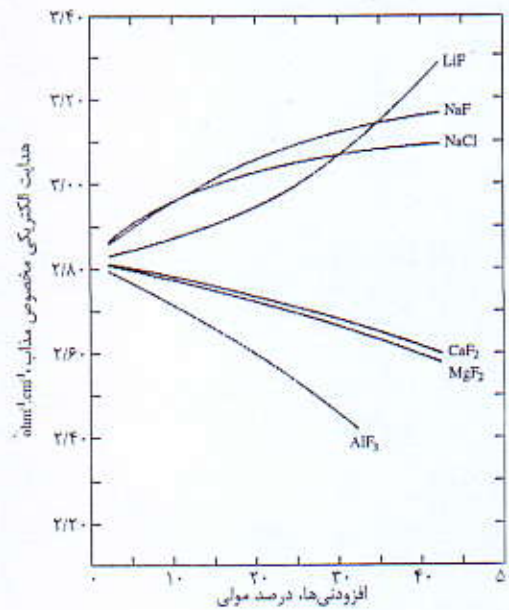
ویسکوزیته با افزایش درجه حرارت مذاب کم می‌شود، با افزایش $[Al_2O_3]$ و $[CaF_2]$ زیاد می‌شود. با افزایش $[AlF_3]$ و یا کاهش $[NaF]$ ابتدا زیاد و بعد کم می‌شود. شکل ۳-۷، تاثیر این افزودنی‌ها را بر روی ویسکوزیته مذاب الکترولیت نشان می‌دهد.

۳-۴-۴- تاثیر مواد افزودنی بر روی هدایت الکتریکی مذاب

فلوریدهای آلومینیم، کلسیم و منیزیم، هدایت الکتریکی مذاب کریولیت را کاهش می‌دهند. ولی فلوریدهای سدیم و لیتیم و همچنین کلرید سدیم موجب افزایش هدایت الکتریکی مذاب می‌شوند. شکل ۳-۸ نشان دهنده تاثیرات ذکر شده می‌باشد.



شکل ۳-۷، تاثیر مواد افزودنی و درجه حرارت و نسبت مولی بر روی ویسکوزیته مذاب الکترولیت



شکل ۳-۸، تاثیر مواد افزودنی بر هدایت الکتریکی مخصوص مذاب الکترولیت

فصل چهارم

۴- آندها و واکنشهای آندی در احیای آلومینیم

هدف

این بخش شامل مجموعه‌ای از صورتهای عملی فرموله کردن و ساخت آندها و همچنین اطلاعات جانبی است که با توجه به تئوری واکنش ها و مکانیزم آنها به دست می آید. چون ساختار مواد کربنی با گرافیت خالص تفاوت زیادی دارد، در نظر گرفتن رابطه بین ساختار کربن و مصرف الکتروود دارای اهمیت زیادی است.

۴-۱- آندهای صنعتی

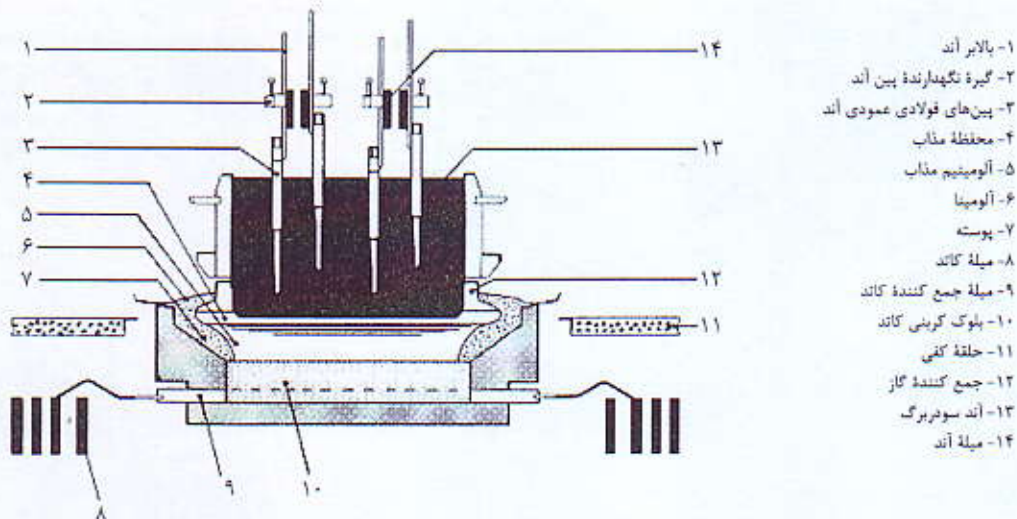
در صنعت احیای آلومینیم دو طرح اساسی برای تهیه آندها به کار برده می‌رود. این دو نوع آند دارای فرمول مشابه بوده و واکنشهای مشابه ای در سل الکترولیز از خود نشان می‌دهند. به دلایل محیطی، تمایل به استفاده از آندهای از پیش آماده بیشتر است، بنابر این اطلاعات و توضیحات در مورد واکنشها بیشتر بر اساس این نوع می‌باشد، هر چند دلایل تکنیکی وجود دارد که کاربرد آندهای سودبرگ (Soderberge) یا خودپز را عموماً معادل آندهای از پیش آماده شده می‌دانند. در سیستمهایی که از الکتروودهای سودبرگ در سلهای الکترولیز صنعتی استفاده می‌شود، با استفاده از درجه حرارت، مواد قیری (Pitch)، پیرولز شده و در نتیجه کربن جامد به وجود می‌آید که در فصل مشترک واکنش اکسیده می‌شود. شکل ۴-۱ تصویر شماتیکی از سل الکتروود با الکتروودهای سودبرگ را نشان می‌دهد. مواد تشکیل دهنده هر دو نوع آند شامل کک نفتی (Pitch Coke) یا کک قیری (Petroleum Coke) و یا قیر نفتی می‌باشد (معمولاً Coal tar است، اما در بعضی از نمونه‌ها درجات خاصی از قیر نفتی، Pitch و Petroleum انتخاب می‌گردد). با توجه به متغیرهایی مانند نقطه نرمی (Softening Point)، ارزش کک (Coking Value)، ویسکوزیته، مشخصات و خواص فیزیکی، قیر نفتی برای دو نوع آند ترجیح داده می‌شود. مقدار قیر مورد استفاده در خمیر سودبرگ بین ۲۵ تا ۳۵ درصد می‌باشد، درحالیکه در آند پیش پخته این مقدار به ۱۴ تا ۱۷ درصد می‌رسد. این دامنه تغییرات به اندازه نهایی در حالت فشرده و خشک و نیز شکل آنها بستگی دارد.

۴-۱-۱- آماده سازی الکتروودها

کک نفتی (Petroleum Coke) به عنوان ماده پرکننده در آندهایی است که بسته به مکانیزم فرم گرفتنشان، ساختارهای مختلفی دارند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کک معمولاً از محصولات فرعی تصفیه نفت به دست می‌آید. در فرآیند تصفیه نفت، واکنش به سمت واکنش اصلی تولید نفت و مشتقات آن متمایل است و توجه زیادی به مشخصات ساختاری کک (به عنوان محصول فرعی) نمی‌شود. در صنعت، کک را بر طبق روش ساخت یا خواص فیزیکی مشخص آنها با اسامی مانند Delayed Coke و یا Fluid Coke می‌شناسند. وجود تفاوت در ساختار، به علت اختلاف اندک در

فرمول آنها است و اگر خواص یکسانی از هر دو کک مشاهده شود، می‌توان گفت که ترکیب شیمیایی دو کک نیز تقریباً مشابه است. مهمترین عامل در کیفیت کک، مواد اولیه مورد استفاده در صنعت نفت می‌باشد، زیرا اگر بخواهیم مقدار سولفور و خاکستر کمتر باشد، نحوه پخت و کلسینه کردن تغییرات زیادی خواهد کرد. بعضی از خواص انواع کک نفتی که برای ساخت الکترودها به کار می‌روند، در جدول ۴-۱ جمع آوری شده است. این مقادیر ممکن است در طی عملیات تغییرات زیادی کند، به خصوص اگر دمای کلسینه کردن بالای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد. میزان رطوبت، مواد فرار و هیدروژن به مقادیر زیادی کاهش می‌یابد، در حالیکه مقدار کربن به بیش از ۹۹ درصد افزایش می‌یابد. مقادیر قابل ملاحظه ای وارد خاکستر می‌شوند. مقدار خاکستر بستگی به نوع مواد اولیه مورد استفاده دارد. آنالیز یک نمونه از کربن عبارت است از:

حداکثر تا ۰/۲ درصد وزنی اکسیدهای قلیایی، ۰/۱ درصد وزنی اکسید آهن، مقدار کمی وانادیم و حداکثر تا ۰/۱ درصد وزنی سیلیکا. بعضی از این مقادیر کاتالیزهای قوی برای واکنش اکسیداسیونی که کربن در طی عملیات ذوب انجام می‌دهد، می‌باشند. مقدار گوگرد به طور یکنواخت افزایش می‌یابد و اکنون متجاوز از ۲ درصد شده است.



شکل ۴-۱، نمودار شماتیک یک سل الکترولیز با آند سودربرگ

جدول ۴-۱، حدود خواص و مشخصات کک نفتی خام و تکلیس شده

کک تکلیس شده	کک خام	واحد	
0.65 - 1.12	0.6 - 1.1	gr/cm ³	وزن مخصوص ظاهری (۸- تا ۱۴+ مش)
1.92 - 2.08	-	gr/cm ³	وزن مخصوص حقیقی
0.09 - 0.11	-	Ohm /cm	مقاومت مخصوص
ناخالصی ها:			
0.15 - 0.7	0.1 - 0.7	Wt%	خاکستر
0.01 - 0.04	0.01 - 0.02	Wt%	آهن
0.004 - 0.1	0.004 - 0.1	Wt%	وانادیم
0.205 - 6.64	0.2 - 6	Wt%	گوگرد
0.01 - 0.04	1 - 5	Wt%	هیدروژن
0.2 - 0.5	5 - 15	Wt%	مواد فرار

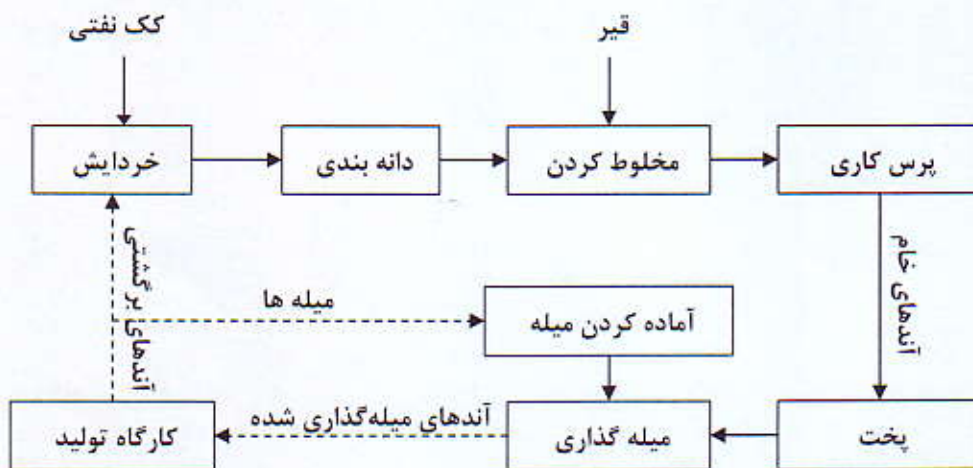
شکل ۴-۲ مراحل تهیه یک آند پیش پخته را نشان می‌دهد. کک کلسینه شده و آندهای برگشتی خرد و سپس الک می‌شوند تا در مراحل بعدی ماکزیمم وزن مخصوص را به دست آوریم. یک مثال واقعی این نسبتها به شرح زیر است:

۲۰ تا ۲۵ درصد دانه‌های درشت (یعنی ۴+ مش)

۳۰ تا ۴۰ درصد دانه‌های متوسط (یعنی از ۴- تا ۱۰۰+ مش)

۳۰ تا ۴۰ درصد دانه‌های ریز (۱۰۰- مش)

بیشتر قطعات درشت از آندهای برگشتی می‌باشند. در این آندها توزیع همگنی از دانه با اندازه متوسط وجود دارد و در عین حال دو سوم، دانه های ریز ۲۰۰- مش می‌باشند. این مواد بعداً با قطران (Coal tar Pitch) به نسبت شش قسمت کک در برابر یک قسمت قطران در دمای ۱۶۵ درجه سانتی‌گراد مخلوط می‌شوند. این دما برای آن است که قیر یا قطران بتواند ذرات کربن را به خوبی خیس (Wet) کند. زمان مخلوط کردن بین ۴۰ تا ۵۰ دقیقه است. در مرحله بعد خمیر (Paste) به الکترودهایی با شکل مناسب در دمای ۱۱۰ - ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد فشرده می‌شوند. فشردن خمیر وزن شده به وسیله تکنیک پرس گرم انجام می‌شود. در این مرحله، مخلوط با فشاری در حدود ۳۵۰۰۰ کیلو پاسکال (5.000 lb/sqin) فشرده شده و در نتیجه وزن مخصوص خامی برابر با ۱/۶ gr/cm³ به دست می‌آید. روش جدیدتر، مخلوطی از فشردن و ویبره کردن است. در این حالت، وزن مخصوص مشابه روش فشرده کردن ایجاد می‌گردد. در این روش مقدار مناسبی از خمیر (Paste) درون پوسته فرم دهنده که روی میز ویبره کننده‌ای (لرزاننده) قرار دارد ریخته و سپس فشاری بین ۳ تا ۱۵ کیلو پاسکال روی سطح خمیر ایجاد می‌کند.



شکل ۴-۲، نمودار مراحل ساخت آندهای پیش پخته

روش اساسی کنترل کیفیت آندهای خام، اندازه‌گیری ابعاد (خصوصاً ارتفاع) و وزن مخصوص خام می‌باشد. بلوکهای آند قبل از وارد شدن به مرحله پخت جهت ترکهای ظاهری مورد بازرسی قرار می‌گیرند و سپس به مدت ۵ تا ۸ روز در دمایی حدود ۱۰۰۰ تا ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد پخته می‌شوند. الکترودها قبل از سرد شدن تا دمای محیط، به مدت چند روز در این دما نگهداری می‌شوند. در جریان این عملیات مهمترین فرآیندهایی که اتفاق می‌افتد عبارتند از: پیرولیز قطران، رشد مقداری از کریستالیت‌های کک و کاهش سطح. در نتیجه الکترودی از توده کربنی متخلخل با دانسیته بین $1/6 - 1/45 \text{ gr/cm}^3$ به دست می‌آید. وزن مخصوص بستگی به میزان کل تخلخل‌ها که عموماً حدود ۳۰ درصد هستند دارد. تخلخلهای میکروسکوپی ابعادی حدود $1 \mu\text{m}$ دارند و تخلخل‌های بسته می‌باشند.

کوره‌های پخت آند معمولاً از آجرهای عایق آلومینوسیلیکاتی ساخته می‌شوند، زیرا این آجرها ضریب انبساط حرارتی کم و پایداری حرارتی بالایی داشته و همین طور مقاومت خوردگی خوبی در برابر فلوریدهای همراه مواد برگشتی دارند، آندها را در گودالهایی قرار می‌دهند که عرضشان نزدیک به عرض آند است، اما عمق آنها به اندازه‌ای است که بتوان چند لایه آند را در هر بخش از آن قرار داد. انتقال حرارت از طریق روزهایی است که در دیواره‌ها وجود دارد و سرعت حرارت دادن را می‌توان با حرکت مشعل از یک روزه به روزه دیگر تغییر داد.

اگر از چندین محفظهٔ پهلوی به پهلوی با طول زیاد (۱۰ تا ۲۰ متر) استفاده شود، بازدهی حرارتی ماکزیمم می‌شود. برای جلوگیری از هوا سوز شدن آنها (Air Burning) در حین پخت روی آنها را به وسیلهٔ خرده کک می‌پوشانند.

مرحلهٔ بعد تهیه الکتروود از آند، میله گذاری است و به منظور ایجاد اتصال الکتریکی انجام می‌گیرد. عملیات میله گذاری به این صورت است که چند مذاب را با کربن خام مخلوط کرده و اطراف پینها که در داخل حفره در بالای آند قرار گرفته‌اند، می‌ریزند. این حفره قبلاً در بالای آند تعبیه شده است. قبل از آنکه آند را در سل احیا قرار دهند، گاهی اوقات به وسیلهٔ موادی پوشش می‌دهند تا از هوا سوزی آنها جلوگیری شود. پوشش معمول آنها، لایه نازکی از آلومینا است که روی سطح بالایی و دیواره های جانبی آند اسپری می‌شود. پوشش دادن الکتروودها، بستگی به فاکتورهایی مانند ارتفاع آند، طرح سل الکترولیز، وضعیت آب و هوایی و مکانیزم تغذیهٔ آلومینا به الکترولیت دارد.

۴-۱-۲- مواد اولیهٔ ساخت آند

۱- کک نفتی (Petroleum Coke) با حداکثر ۳-۴ درصد مواد ناخالص، وزن مخصوص $2/05 \text{ gr/cm}^3$ ، وزن مخصوص ظاهری (Bulk Density) $0/72 \text{ gr/cm}^3$ و رطوبت ۵ درصد، کک نفتی حدود ۵۷ درصد وزن یک بلوک آند را تشکیل می‌دهد.

۲- قیر صنعتی (زغالی) (Coal Tar Pitch) با وزن مخصوص $1/3 \text{ gr/cm}^3 - 1/2$ و نقطهٔ نرم شدن (Softening Point) ۱۰۰ تا ۱۲۵ درجهٔ سانتی‌گراد. قیر صنعتی حدود ۱۶ درصد یک آند را تشکیل می‌دهد.

۳- برگشتی مانده های آند: آندهایی که وارد فرآیند تولید آلومینیم می‌شوند، پس از آنکه سه چهارم وزن اصلی آنها مصرف گردید، ۲۵ درصد باقیمانده به دلیل نزدیک شدن به میلهٔ عبور جریان، قابلیت استفاده چندانی ندارند. لذا در دستگاه خرد کننده و یا به طریق دستی میله از باقیماندهٔ آند جدا شده و این باقیمانده به عنوان برگشتی در ساخت آندهای جدید استفاده می‌شود. وزن مخصوص این برگشتیها، $1/60 \text{ gr/cm}^3$ می‌باشد. آندهای برگشتی حدود ۲۵ درصد از وزن یک آند جدید را تشکیل می‌دهند.

۴- برگشتی‌های خام: در جریان ساخت آند، ممکن است اشکالاتی از قبیل خرابی سطوح، شکستن، ترک خوردن و غیره به وجود آید. این نوع آندها به عنوان برگشتی خام مورد استفاده قرار می‌گیرد. آندهای برگشتی خام، در حدود ۲/۵ درصد وزن یک آند جدید را تشکیل می‌دهند. به این نوع برگشتی‌ها در واحد ساخت، آند اسکرپ (Scrap) می‌گویند.

۴-۱-۳- روش تولید آند

الف) آماده کردن مواد

۱- آماده کردن کک نفتی:

- خرد کردن کک به اندازه های ۳۰ تا ۵۰ میلیمتر
 - خشک کردن در کوره های دوار، تحت حرارت ۱۲۵۰ درجه سانتی گراد. این عمل به این منظور انجام می پذیرد که اولاً مواد فرار موجود جدا شده و ثانیاً کک از مقاومت و هدایت الکتریکی بهتری برخوردار گردد. چنین ککی را کک کلسینه یا تکلیس شده می نامند.

- خرد کردن مجدد و کلاسه بندی دانه ها: در این مرحله ذرات کک تا اندازه های ۰ تا ۱۹ میلی متر خرد شده و در چند مرحله آسیاب و الک می شوند تا اندازه ها به حدود ۵۵ درصد تا ۲۰۰- مش و ۳۵ درصد تا ۳۲۵ مش برسد.

۲- آماده کردن برگشتی ها:

برگشتی ها مجدداً خرد شده و پس از گذراندن از الک طبق اندازه های زیر کلاسه بندی می شوند:

- ذرات ریز 3/4 inch

- ذرات متوسط 3/4" + 40 mesh

- ذرات ریز 4 mesh

۳- آماده سازی قیر صنعتی:

قیر صنعتی احتیاج به آمادگی چندانی ندارد. متداولترین روش آنست که قیر را به صورت مایع در آورده، در تانک هایی نگهداری می کنند و به اندازه های از پیش مشخص شده، وارد میکسر می نمایند. در بعضی از کارخانه های آلومینیم سازی قیر صنعتی را به اندازه هایی در حدود ۱/۲ اینچ در سیلوهای مخصوص نگهداری می کنند و به مقدار ذکر شده، وارد فرآیند می کنند.

ب) مخلوط کردن

مواد ذکر شده یعنی کک نفتی، برگشتی ها و قیر به نسبت و دانه بندی زیر در میکسرهای دوار مخلوط شده و تا حدود ۱۴۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد گرم می شوند. گرمایش توسط HTM (Heat Transfer Media) یک نوع روغن صنعتی انجام می شود.

جدول ۴-۲، نسبت و دانه بندی مواد وارد شده به میکسر

درصد	اندازه	مواد
27	3/4 + 4 Mesh, -4	برگشتی ها
57	55-200 + 325 Mesh 45-325"	کک نفتی
16	-1/2"	قیر صنعتی

ب) قالب گیری و پرس

مواد خمیری در قالب‌هایی که به اندازه آندهای مصرفی می‌باشند، توسط پرس‌های هیدرولیکی پرس می‌گردند. در اکثر کارخانجات به همراه پرس، از سیستم ارتعاشی نیز برای ساخت آند استفاده می‌شود.

ج) پخت آند

پس از تهیه آند در کارگاه آند سازی، برای آنکه آندها از مقاومت و هدایت حرارتی خوبی برخوردار باشند، باید در کارگاه آند پخته شده و مشخصات لازم را برای فرآیند الکترولیز مذاب به دست آورند.

جهت پختن آند دو روش متداول است، پخت در کوره های روباز و پخت در کوره های بسته. کوره های روباز بیشتر در کارخانجات اروپایی و نوع بسته در آمریکا و کشورهای که تحت لیسانس آمریکا مبادرت به احداث کارخانه می‌نمودند، رایج می‌باشد. آمریکایی‌ها توانسته بودند توسط کوره‌های بسته، مکانیزم بهتری را از نظر تبادل بهتر حرارتی و جلوگیری از پرت حرارتی و آلودگی عرضه نمایند. ولی در سالهای بعد از ۱۹۷۰ اروپایی‌ها نیز با روش باز، پیشرفت‌هایی حاصل نمودند و این روش را به قابلیت رقابت با سیستم آمریکایی رساندند.

مقایسه سیستم باز و بسته:

- ۱- در سیستم بسته، در قسمت پیش گرم کن، برای حرارت دادن اولیه تا حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است، سرعت ازدیاد حرارت ۵ درجه سانتی‌گراد بر ساعت می‌باشد. درجه حرارت گاز خروجی زیاد نیست و به طور کلی باعث سوختن آند و ایجاد ترک در آن نمی‌شود.
- ۲- چون پرت حرارتی در سیستم بسته زیاد نیست و تبادل حرارتی با محیط کم می‌باشد، ماکزیمم حرارت پخت حدود ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است. درحالی که در سیستم باز، درجه حرارت پخت در حدود ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد و سرعت افزایش درجه حرارت ۱۰ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد در ساعت است.
- ۳- زمان پخت در سیستم باز ۱۱۰ تا ۱۳۰ ساعت است، حال آنکه در سیستم بسته این زمان به ۱۵۰ ساعت افزایش پیدا می‌کند. ولی در سیستم باز به دلیل تبادل زیاد حرارتی، اجباراً حرارت بیشتری می‌دهند و آند به طور یکنواخت پخته نمی‌شود.
- ۴- با وجود پوشش نرمه زغال بر روی آندها در سیستم باز امکان تبادل حرارت با محیط وجود دارد.
- ۵- در سیستم باز بعد از اتمام پخت و پایین آمدن درجه حرارت مقداری از نرمه زغال به دلیل وجود مواد چسبنده به سطح آند چسبیده و باعث کیفیت نامرغوب آند می‌شود.
- ۶- در سیستم بسته هدایت گاز بهتر انجام می‌شود و باعث آلودگی بیشتر محیط نمی‌شود.
- ۷- سرمایه‌گذاری اولیه سیستم بسته بیش از سیستم باز است.

۴-۱-۴- انواع آندهای مصرفی

اختلاف در طراحی‌های متفاوت سل‌های احیا را باید بیشتر در نوع و شکل آندهای مصرفی در آن جستجو نمود. اکثر سل‌هایی که امروزه طراحی می‌شوند، برای آندهای پیش پخته است، حال آنکه نوع دیگری نیز موجود است که آندهای مصرفی در آنها سودبرگ (Soderberg) و یا خودپز (Self-Backing-Anodes) می‌باشد.

۱- سل‌های احیا با آندهای پیش پخته یا پیش ساخته: در این نوع سل‌ها به طریق مداوم و غیر مداوم عمل می‌کنند. در نوع غیر مداوم آند را پس از میله‌گذاری به تعدادی که سل بر اساس آن طراحی گردیده وارد سل می‌نمایند و پس از مصرف و خارج کردن آند مصرف شده، آند جدیدی را جایگزین می‌کنند، ولی در سیستم مداوم چندین بلوک بر روی هم قرار دارند. جریان برق توسط میله‌ها از طرفین پایین‌ترین آند به جریان می‌افتد. با نزدیک شدن میله‌ها به مذاب، آنها را از بلوک درآورده و در آند بالایی قرار می‌دهند. سیستم مداوم به دلیل اشکالات زیادی که دارد، کاربرد چندانی ندارد.

۲- سل‌های احیا با آندهای سودبرگ (Self-Backing-Anodes)

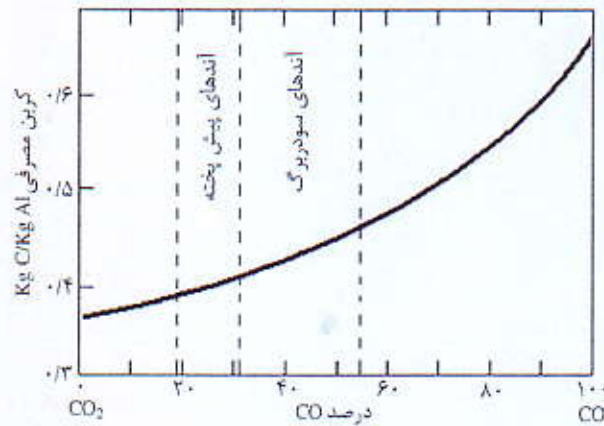
در این جا نیز دو روش مداوم و غیر مداوم وجود دارد. آندهای سودبرگ نیز معمولاً به صورت مکعب مستطیل ساخته می‌شوند که ارتفاع آنها بر روی سل به حدود ۱۰۰ تا ۱۶۵ سانتی‌متر می‌رسد. جریان به طور افقی و عمودی می‌تواند وارد شود. آند خمیری شکل وارد سل‌های مکعبی شکل که در قسمت بالای سل تعبیه گردیده‌اند شده و به مرور زمان با حرارت سل پخته شده و عمل آند را انجام می‌دهد.

مقایسه آندهای سودبرگ و پیش ساخته:

امتیاز آندهای سودبرگ در این است که هزینه تولید آنها بسیار کمتر از آندهای پیش پخته است. برای آنکه عملیات پرس، میله‌گذاری و پخت در این نوع آند به هیچ وجه وجود ندارد و در عین حال نیز می‌توانند به طور مداوم که خیلی متداول است عمل نمایند و نیازی به تعویض نیست. از نکات منفی آندهای سودبرگ، آلودگی بیش از حد و اشکال در کنترل گازهای متصاعد شده، اتوماسیون، تغذیه سل‌ها و اثرات آندی می‌باشد که همگی در راندمان سل اثر بسزایی دارد. واحدهای جدید آلومینیم بر اساس آندهای پیش ساخته طراحی و راه‌اندازی شده‌اند.

۴-۲- مصارف آند و گازهای آندی

مصرف آند در سل‌های احیا، رابطه مستقیم با ترکیب گازهای آندی یعنی CO و CO_2 دارد. نمودار ۳-۴ تغییرات مصرف کربن را به ازای هر کیلوگرم آلومینیم تولیدی نسبت به ترکیب گازهای CO_2 و CO نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳، تغییرات مقدار کربن مصرفی نسبت به ترکیب گاز آند برای آندهای مختلف

همانطوری که مشاهده می‌شود، برای آندهای پیش‌پخته، مناسب‌ترین نسبت بین گازهای CO₂ و CO که کمترین مصرف آند را برای تولید یک کیلوگرم آلومینیم در بر خواهد داشت، ۷۵ درصد CO₂ و ۲۵ درصد CO می‌باشد. حال برای آنکه شرایط کافی ایجاد گردد تا مقدار مصرف آند در حد اپتیمم باقی بماند، باید نکاتی را رعایت کرد که بهترین آن نگه داشتن چگالی جریان در آند می‌باشد که حدود آن $1 - 0.16 \text{ A/cm}^2$ است. در این محدوده شرایط مناسب جهت ترکیب اکسیژن و کربن به طور کامل و جلوگیری از هوا سوزی و در نتیجه کاهش مصرف کربن ایجاد می‌گردد. حال آنکه اگر چگالی جریان بیش از مقدار ذکر شده باشد، این خود باعث گرم شدن بیش از حد کربن و ترکیب آن با اکسیژن هوای مجاور و نهایتاً منجر به مصرف بیش از حد آند خواهد شد.

در عمل مقدار مصرف آندهای پیش‌پخته برای تولید یک کیلوگرم آلومینیم ۰/۴۲ تا ۰/۴۵ کیلوگرم می‌باشد که این مقدار برای نوع سودربرگ مداوم حدود ۰/۵۱ تا ۰/۵۸ کیلوگرم می‌باشد. عمر آندها بین ۲ تا ۳ هفته می‌باشد که بستگی به اندازه بلوک آندها و چگالی جریانی که به کار می‌رود دارد. هر سل الکترولیز دارای توزیعی از آندها می‌باشد که در مراحل متفاوت مصرف قرار دارند. بنابراین آندهای مصرف شده را می‌توان با سرعت یکنواخت بدون آنکه تغییری در چگالی جریان ایجاد گردد، تعویض نمود. احیای فلز در الکترولیت باعث مصرف کربن می‌شود. ارقام ذکر شده از طرف کارخانه‌های مختلف برای مصرف کربن تفاوت زیادی با هم دارند، اما عموماً کربن مصرفی را می‌توان بین ۰/۴۱ تا ۰/۴۸ کیلوگرم برای تولید هر کیلوگرم فلز در نظر گرفت که اعداد کمتر عموماً در بازدهی‌های بالاتر جریان به دست می‌آیند. افزایش مصرف آند نسبت عکس با بازدهی جریان دارد. همچنین مصرف آند به عملکرد سل و تکنولوژی مورد استفاده در ساخت آند نیز بستگی دارد. از لحاظ تئوری حداقل مصرف کربن ۰/۳۳ کیلوگرم برای تولید هر کیلوگرم فلز تولیدی می‌باشد. البته اگر راندمان جریان صددرصد باشد و به طریقه‌های شیمیایی و یا الکتروشیمیایی بتوانیم از تشکیل مونوکسید کربن جلوگیری کنیم و هیچ هواسوزی در سطح بی‌حفاظ آند صورت نگیرد.

در صورتیکه ساختار کربن به گونه‌ای باشد که فقط مونوکسید کربن تشکیل شود و نتوان از ایجاد آن جلوگیری کرد، حداقل تلفات کربن، به دو برابر می‌رسد. در سالهای اخیر پیشرفتهای زیادی در درک مکانیزم اتلاف کربن به دست آمده است. مطالعات نشان می‌دهد که واکنشهای اتلاف در سه منطقه اصلی اتفاق می‌افتد.

۴-۲-۱- مناطق اکسیداسیون

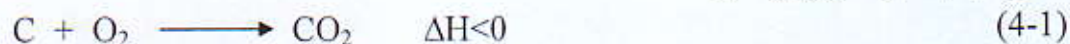
ذوب و احیا نمی‌تواند به طور کامل در هوای آزاد انجام شوند، زیرا اکسیداسیون کربن در درجه حرارت اشتعال آن صورت می‌گیرد و سه منطقه اصلی که مصرف کربن در آنها صورت می‌گیرد را می‌توان به صورت زیر تقسیم بندی نمود:

۱- منطقه هواسوزی (Air Burning)

۲- منطقه غبارشوندگی (Dusting Zone)

۳- سطح تماس الکترودها (Electrode interface)

منطقه هواسوزی: بخشی از اکسیداسیون الکترودهای گرم در اثر تماس با هوا در بالای الکترولیت صورت می‌گیرد و بستگی به میزان درجه حرارت الکترودها و در دسترس بودن هوا دارد. در این حالت امکان انجام سه واکنش وجود دارد:



دو واکنش اول حرارت زا بوده و در درجه حرارت پایین صورت می‌گیرند. در عمل یک لایه آلومینا یا یک لایه اسپری شده که قبلاً توضیح داده شده، فعالیت گاز اکسید کننده بر سطح الکترودها را کاهش می‌دهد. با وجود این فرض بر این است که بین ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی کربن در این منطقه اکسید می‌شود. مقدار اکسیداسیون بستگی به کیفیت کربن و نحوه کار سل الکترولیز دارد. اثرات اکسایشی با عمر نصب آندها تغییر می‌کند. با مصرف الکترودها و همچنین بالا رفتن درجه حرارت سطح رویی، مسئله سوختن با هوا سرعت بیشتری پیدا می‌کند. با ایجاد پوشش مناسبی از آلومینا بر روی آندهای کوچک شده، سرعت اکسیداسیون کاهش پیدا می‌کند.

منطقه غبار شوندگی (Dusting Zone): بخشی از آندها به وسیله فرآیند غبار شوندگی (Dusting) مصرف می‌شود. تلاطم الکترولیت باعث جدا شدن ذراتی که باند ضعیف دارند، می‌گردد. این مواد می‌توانند به صورت کف بر روی الکترولیت شناور شده و در مرحله بعد مقداری از کربن بر طبق واکنش گرماگیر ۳-۴ به همراه گاز دی‌اکسید کربن به صورت مونوکسید کربن در آیند. همانطور که می‌دانیم به این واکنش، واکنش بودوارد گفته می‌شود. در عمل جمع آوری این مواد از روی سطح الکترولیت با مشکل روبرو است.

منطقه بین سطحی الکترودها (Electrode Interface): اکسیداسیون الکترولیتی در سطح کاری آندها صورت می‌گیرد. مکانیزم پروسس اکسیداسیون الکترولیتی به درستی مشخص نیست. کاملاً واضح است که بیشترین کربن به صورت الکتروشیمیایی مستقیماً به دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شود. بنابر آنچه که در زیر می‌آید، مقدار کمی از آن به منوکسیدکربن تبدیل می‌شود، این اتفاق درون آند، بالای سطح تماس الکتروود و الکترولیت یا به وسیله تکمیل تدریجی واکنش الکتروشیمیایی به وقوع می‌پیوندد. واکنشهایی که در سطح مشترک انجام می‌شوند، بالاترین مصرف کربن را دارا می‌باشند (۷۰ تا ۸۰ درصد) که بعضی از آنها عامل کاهش بازدهی جریان می‌باشند. واکنش اصلی برای اکسیداسیون مجدد فلز طبق واکنش ۴-۴ می‌باشد:



این واکنش به وسیله گاز دی‌اکسیدکربنی که از سل الکترولیز به دست می‌آید و آلومینیمی که ناشی از عدم حلالیت در الکترولیت است، انجام می‌شود. در مرحله بعد اکسیداسیون مجدد طبق واکنش ذرات کربن با گاز CO_2 و تولید گاز CO (طبق واکنش بودوارد) انجام می‌شود که نسبت به واکنش ۴-۴ بسیار کمتر است.

۴-۲-۲- اهمیت فرموله کردن (Importance of Formulation)

تا کنون فقط اطلاعات محدودی در زمینه ارتباط کیفیت آندهای کارخانه و مواد خام مورد استفاده، منتشر شده است. این اطلاعات شامل فرموله کردن روشهای شکل دادن و پخت می‌باشند. اطاعات گزارش شده تا حد زیادی بر اساس تست‌های آزمایشگاهی است در حالیکه بر اساس اطلاعات کارخانه، مصرف کربن با سه مکانیزمی که قبلاً شرح داده شده، صورت می‌گیرد. داده‌های آزمایشگاهی به طور معمول تمایل به یک مکانیزم خاص دارند. این تمایل به طرح آزمایش و روشهای مورد استفاده برای انجام آزمایش میزان مصرف، بستگی دارد. در بعضی از آزمایش‌ها از اکسیداسیون با هوا یا دی‌اکسیدکربن استفاده می‌شود، در حالیکه اطلاعات دیگر بر اساس مصرف الکترولیت در سل‌های الکترولیز باز یا بسته به دست می‌آیند. در تست‌های الکترولیتی آزمایشگاهی با تغییر درجه اشباع الکترولیت به وسیله فلز حل شده، وضعیت‌های پیچیده‌ای به دست می‌آید.

وقتی فرمولیزاسیون بهینه آند مورد نظر باشد، پارامترهای مهم تر عبارتند از نوع کک، گرانولومتری و توزیع اندازه ذرات. علاوه بر این، کیفیت و مقدار قیر یا قطران نیز مهم است. تست‌های معمول برای قیر یا قطران (Pitch) شامل نقطه نرمی (softening Point)، ارزش کک (Coking Value)، مقدار خاکستر و قابلیت حل شدن در حلال‌های آلی می‌باشد. جدول ۳-۴ خواص و مشخصات قیر صنعتی را نشان می‌دهد. در جدول ۳-۴ به طور خلاصه دامنه متغیرهای مهم قیر یا قطران زغالی مورد استفاده برای فرموله کردن آندهای پخته شده (Prebacked Anodes) آمده است.

جدول ۴-۳. خواص و مشخصات قیر صنعتی (زغالی)

خواص	مقدار
نقطه نرمی	100 - 125°C
ارزش کک	50 - 60 %
وزن مخصوص	1.18 - 1.34
خاکستر	0.01 - 0.3 %
گوگرد	0.2 - 6.5%
نامحلول در بنزن	5 - 30%
نامحلول در کولینولین	0 - 25%

نکته مهم و قابل توجه دیگر وزن حالت خام و نهایی و افت حاصل از پختن (Backing Loss) می‌باشند. در پختن آند به همان نسبت که به سرعت حرارت دادن، درجه حرارت نهایی، نفوذ CO_2 و واکنش‌های هوا توجه می‌گردد، خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی بهتری به دست می‌آید. مقدار ناخالصی‌ها خصوصاً وانادیم، آهن و گوگرد اثر مهمی بر کیفیت آندها دارد.

۴-۲-۳- نقش کک‌ها (Role Of Cokes)

ساختار کک با گرافیت تفاوت دارد. در گرافیت کریستالها رفتار غیر ایزوتروپیک از خود نشان می‌دهند، برای مثال می‌توان واکنش‌های اکسیداسیونی را نام برد که کریستال‌های کک کوچکتر و به طور نامنظم‌تری پخش شده‌اند. در نتیجه رفتار ایزوتروپ‌تر و به همان نسبت واکنش شیمیایی بهتری دارند. از تفاوت‌های اساسی دیگر آنها وزن مخصوص و تخلخل می‌باشد. به طور نمونه حجم تخلخل کک تقریباً یک سوم حجم کل آن است که تقریباً نیمی از آنها کاملاً بسته شده‌اند. در مجموع شبکه‌های باز بخش عمده تخلخل‌های میکروسکوپی هستند، که می‌توانند اکتیویته بالا در سطح و درجات مختلف ایزوتروپی در کک‌های متفاوت را توجیه کنند. این تخلخل‌های باز با درجه حرارت پخت تغییر می‌کنند. تا کنون در مورد اثر مستقیم درجه ایزوتروپی بر مصرف کربن در سل‌های الکترولیز کارخانجات گزارشی نشده است. با وجود این ارتباط غیر مستقیمی با توجه به این قانون که با افزایش درجه حرارت پخت، در درجه حرارت‌های بالای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مصرف کک پایین می‌آید، وجود دارد. این مطلب را داده‌های آزمایشگاهی مکرراً و پیوسته ثابت کرده‌اند که وقتی ساختمان آند کربنی از حالت کاملاً ایزوتروپ به غیر ایزوتروپ تغییر می‌کند، کاهش در مصرف خواهیم داشت. باید به این نکته توجه داشت که در تمام اندازه‌گیریها مصرف کربن ناشی از اکتیویته کک و کربن حاصل از کک پرکننده (Filler Coke) به یک نسبت می‌باشند، در حالیکه دارای ساختار متفاوت می‌باشند.

۴-۲-۴- نقش چسب های قیری (Binder Pitches)

چسب های قیری جهت پوشش مواد اولیه خشک به کار می روند و این مواد را به صورت توده فشرده ای با یکدیگر نگهداری می کنند و حفره هایی را که در جریان پیرولیز بعدی تولید می شوند، پر می کنند. مقدار مورد نیاز با توجه به وزن مخصوص خام بهینه، وزن مخصوص ماکزیمم، مقاومت الکتریکی مینیمم و مقاومت ماکزیمم در برابر نفوذ هوا و سوختن (مصرف شدن) محاسبه می گردد. در مخلوطی از کربن و قیر یا قطران (Pitch)، حرارت بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد باعث ایجاد اتصالات موثرتر و محکمتری می گردد. در محدوده فوق، سرد کردن بایستی به آرامی صورت گیرد (کمتر از ۳۰ درجه سانتی گراد در ساعت). در جریان این تغییر حالت قیر (Pitch) از یک مایع ایزوتروپ به یک مخلوط کریستالی و مایع که در حالت جامد خواص غیر هموزن (غیر ایزوتروپ) دارد، تبدیل می شود. در جریان تبدیل مایع به جامد یک سوم مواد موجود در قیر (Pitch) اولیه، به صورت هیدروکربن های سبک (با وزن مولوکولی کم) تبخیر می شود و این تبخیر باعث ایجاد یک ساختار متخلخل در کربن می گردد. قیرهایی که مقدار زیادی در Quinoline نامحلول اند، تمایل به داشتن وزن مخصوص و ارزش کک (Coking Value) بالاتری دارند. بنابر این در جریان تجزیه حرارتی، کربن باقیمانده بیشتری دارند که این حجم تخلخل را مینیمم می کند و افزایشی در میزان قیر لازم برای اتصال ایجاد می کند.

نتایج تجربی به دست آمده، نشان داده اند از قیرهایی که بیش از ۲۵ درصد وزنی مواد نامحلول در Quinoline دارند، آند بهتری به دست می آید. مخصوصاً در الکترودهای ساخته شده از کک سیال، برای ایجاد اتصال خوب ذرات، قیر با مقدار مواد نامحلول بالا در Quinoline، استفاده می شود.

ماکزیمم درجه حرارت پخت، سطح کک به دست آمده از قیر (Pitch)، را پایین تر می آورد و در نتیجه اکتیویته و فعالیت آن را کاهش می دهد. پس بالاتر بودن درجه حرارت ماکزیمم در پخت آند، مطلوب است. اگرچه مفید بودن درجه حرارتهای ماکزیمم پخت بالای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد، سؤال برانگیز است. یک اثر متفاوت درجه حرارت پخت بالا (بالای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد) افزایش هدایت حرارتی کربن است، که موجب افزایش هواسوزی سطح بالایی آندهای نصب شده، می گردد.

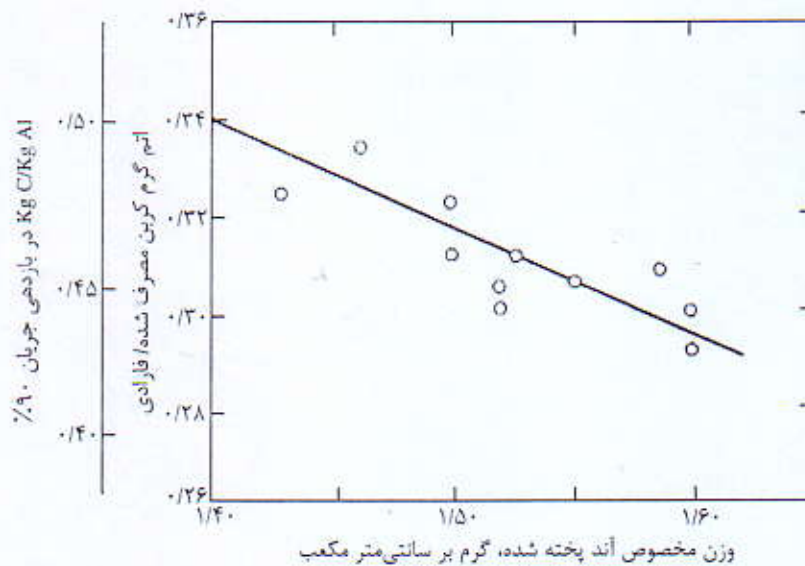
بعضی اوقات قیرهای نفتی مورد استفاده قرار می گیرند، این نوع قیرها بر خلاف قیرهای زغالی حاصل از زغال سنگ در جریان کک سازی بالقوه، هیچ ماده نامحلول در Quinoline ندارد، بنابراین ساختارهای Aromatic کمتری دارند. در جریان پیرولیز، این مواد انقباض بیشتری دارند، اما به یک کک نسبتاً خوب تبدیل می شوند. در رابطه با آندهای حاوی قیرهای نفتی در مقابل قیرهای زغال سنگ، گزارشهای متناقضی داده شده است.

۴-۲-۵- شرایط پخت (Baking Condition)

در قسمت‌های قبل اشاره‌ای به خواص قیرشد و گفتیم سرعت حرارت دادن بسیار مهم است، مخصوصاً در درجه حرارت‌هایی که بین ۲۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرند. سعی بر این است که سرعت سرد کردن را زیر ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر ساعت بیاورند. دمای پخت متوسط باید تا حد امکان نزدیک به ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد و کلیه آندها حداقل در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد پخته شوند. هم‌وزن بودن درجه حرارت و کنترل در این محدوده، اغلب در کوره (Oven) با مشکل روبرو است. درجه حرارت پخت بالای مناسب، باعث ایجاد هدایت حرارتی و الکتریکی خوب شده و مساحت سطح را مینیمم می‌کند، اگرچه باعث افزایش ابعاد و تخلخل‌های ریز می‌شود.

۴-۲-۶- پارامترهای دیگر

اندازه ذرات بایستی به گونه‌ای انتخاب گردد که ماکزیمم وزن مخصوص را بعد از پخت (Backed Density) داشته باشیم. کاملاً روشن است که اگر در وزن مخصوص‌های بالاتر کلیه فاکتورهای دیگر برابر باشند، مصرف کربن پایین‌تر می‌آید. این مطلب در شکل ۴-۴ کاملاً مشخص است.



شکل ۴-۴، تاثیر دانسیته آند بر روی مصرف کربن

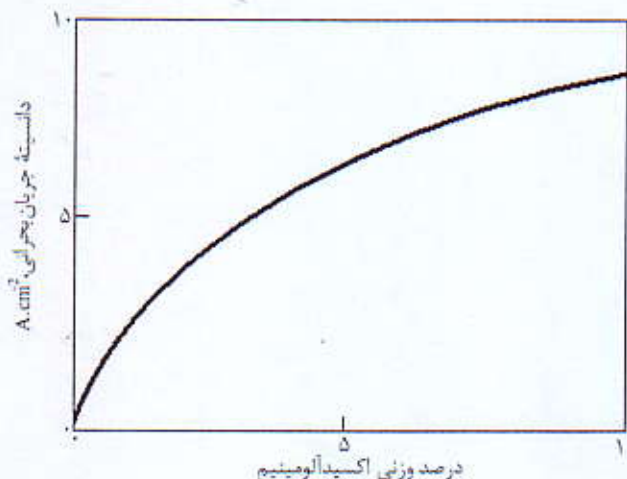
نقش ناخالصی‌های کک و قیر هنوز کاملاً مشخص نشده است، اما به طور کلی پذیرفته شده است که حضور مقادیری از گوگرد، لیتیم، آهن و وانادیم موجب افزایش هواسوزی و در نتیجه افزایش مصرف کربن می‌شود. به علاوه تجمع ناخالصی‌ها در سل و اثر کاتالیستی آنها باعث افزایش حجم گازهای متصاعد شده و یا موجب جدایش هم‌زمان ناخالصی‌ها در کاتد می‌شود.

۳-۴- اثر آندی Anode Effect یا چراغ Light

زمانیکه درصد آلومینا در کریولیت مذاب به مقدار کمتر از ۱ درصد برسد، وضعیت خاصی را در سل احیا ایجاد می‌نماید. ولتاژ سل از مقدار عادی که بین ۴ تا ۴/۵ ولت می‌باشد به ۲۰ تا ۳۰ ولت می‌رسد که در نتیجه درجه حرارت سل بالاتر رفته و مقداری از ترکیبات فلوریدی شروع به بخار شدن می‌کنند. این وضعیت را اثر آندی می‌گویند که با تغذیه مجدد آلومینا به سل و تلاطم دادن به مذاب، از بین رفته و سل دوباره به حالت عادی برگشته به کار خود ادامه می‌دهد.

اثر آندی از یک طرف مورد نیاز می‌باشد چون به وقوع پیوستن آن زمان تغذیه را در سیستم‌های غیر اتوماتیک مشخص می‌کند و از بین بردن اثر آندی، کارکرد سل را در وضعیت مناسبی قرار می‌دهد. ولی اگر مدت آن طولانی باشد، باعث ازدیاد مصرف انرژی الکتریکی، تغییر ترکیب الکترولیت و در نتیجه کاهش تولید می‌گردد. در بعضی کارخانجات تولید آلومینیم فقط یک اثر آندی (چراغ) در روز به مدت سه دقیقه مجاز تشخیص داده شده است. با پیشرفت تکنولوژی و سیستم‌های کنترل، در واحدهای مدرن تر، تعداد اثر آندی به یک اثر در سه روز و حتی در یک هفته کاهش یافته است. در مورد مکانیزم به وجود آمدن اثر آندی، محققین فعالیتهای وسیعی را انجام داده‌اند و تحقیق در این زمینه ادامه دارد.

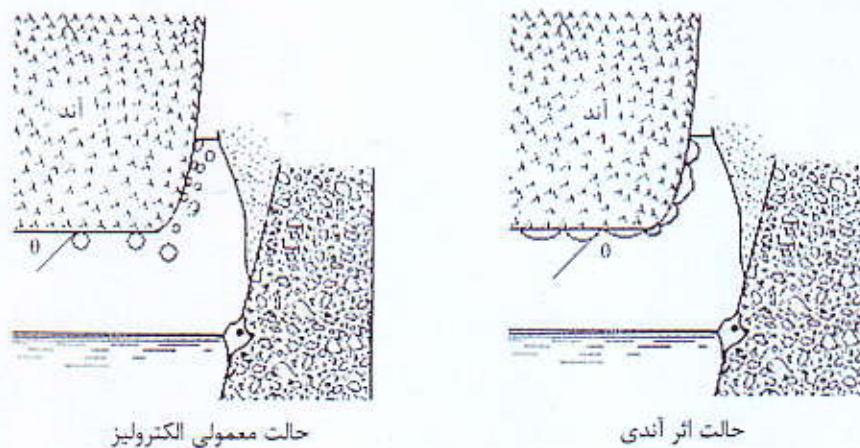
اولین تجربه نشان داده است که این اثر فقط در مذاب کریولیت-آلومینا با الکترودهای کربن به وجود نمی‌آید، بلکه اگر الکترولیت از نوع نمک‌های مذاب دیگر با انواع الکترودهای مختلف نیز باشد، امکان اثر آندی وجود دارد.



شکل ۴-۵، رابطه بین اکسید آلومینیم حل شده در مذاب با چگالی جریان بحرانی

تحقیقات نشان داده است که اثر آندی به چگالی جریان آند بستگی دارد و در یک چگالی جریان بحرانی اتفاق می‌افتد. به این ترتیب که اگر چگالی جریان به حد بحرانی برسد، ایجاد چراغ می‌کند و از طرف دیگر اندازه چگالی جریان بحرانی در مذاب نمک فلوریدی تولید آلومینیم به مقدار اکسید حل شده در کریولیت، جنس کاتد، ترکیبات مذاب و درجه حرارت حاکم بر سل بستگی دارد. به عنوان مثال در مذاب کلریدی چگالی جریان بحرانی، بالاتر از چگالی بحرانی در مذاب کریولیت می‌باشد. نمودار ۴-۵، رابطه بین اکسید آلومینیم حل شده در مذاب را با چگالی جریان بحرانی نشان می‌دهد.

به طور کلی مکانسیم ایجاد اثر آندی را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:
بعد از تغذیه سل توسط آلومینا مذاب کریولیت و آلومینا به دلیل قابلیت چسبندگی و جذب به سطح آند و کشش سطحی بالای مذاب، قادر خواهد بود گازهای ایجاد شده در سطح آند و مذاب را کنار زده و عبور دهد و به هیچ وجه اجازه ترکم این گازها را در محل های ذکر شده را ندهد. از این رو جریان قادر خواهد بود به راحتی از مذاب عبور کند. در صورتیکه اگر مقدار آلومینا در مذاب به مقدار کمتر از ۱٪ برسد، مذاب کریولیت به تنهایی قابلیت چسبندگی و جذب را در آند نداشته و فاصله بین سطح آند و مذاب توسط گازهای متضاعد شده پر می‌گردد و این گازها نقش یک لایه عایق را بازی خواهند کرد در نتیجه ولتاژ به سرعت بالا رفته و بر حرارت سل افزوده می‌گردد. شکل ۴-۶ این دو وضعیت را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۶، نمایش تجمع گازها در اطراف آند و لایه گازی تشکیل شده

نظریه دیگری نیز در این زمینه ارائه شده که دلیل ایجاد اثر آندی را تشکیل یک لایه عایق از مواد جامد، ذکر می‌کند. این لایه می‌تواند ترکیب جامد فلئوئورکربنی (CF_4) باشد که در مرز بین آند و مذاب ایجاد گشته و مانع جریان و در نتیجه باعث ایجاد مقاومت و صعود ولتاژ می‌شود.

در عملیات ذوب با جریان ثابت، وقتی تغییر ناگهانی در ولتاژ سل ایجاد گردد، اثر آندی خود را نشان می‌دهد. مقدار این افزایش می‌تواند از ولتاژهای خیلی کم نه حدود ۵۰ ولت برسد. مشخصه اثر آندی، وجود حالت ناپایداری است که با نوسان ولتاژ و جرقه همراه می‌باشد و صدای جرقه به راحتی شنیده می‌شود. در این حالت تترا فلوریدکربن به همراه مقدار کمی از فلوریدهای دیگر تبخیر می‌گردند. به علاوه کربن نیز اکسید می‌شود. اثر آندی همیشه همراه با کاهش مقدار آلومینا و افزایش پلاریزاسیون واکنش در مراحل اولیه می‌باشد. در یک غلظت معین آلومینا، در دمایی خاص، چگالی جریانی که در آن اثر آندی اتفاق می‌افتد به دانسیته جریان بحرانی یا (C.C.D) معروف است.

چگالی جریان بحرانی به وسیله کاهش غلظت آلومینا و یا کاهش دمای الکترولیت کاهش می‌یابد و به اثر آندی هم وابستگی دارد. همانطوری که قبلاً توضیح داده شد، تعیین موقعیت صحیح الکترود نیز خیلی مهم است، زیرا در غیر این صورت گاز به راحتی می‌تواند در سطح الکترود باقی بماند.

از نظر تئوری افزایش پتانسیل آندهای معمولی به علت تبخیر فلوریدها قابل قبول است. به همین سبب ولتاژ سل نیز تا یک ولت افزایش می‌یابد. چند دلیل که به نظر می‌رسد باعث عدم پایداری می‌شوند، در زیر آمده است:

- تشکیل یک لایه عایق از الکترولیت جامد که روی آند فرم می‌گیرد.
- جذب الکترواستاتیک حباب‌های گاز در آند.
- تشکیل یک فیلم عایق که شاید به علت عدم ترکندگی باشد.
- سینتیک انتقال

تحقیقات آزمایشگاهی ارتباط نزدیک زاویه تماس خیس کنندگی و دانسیته جریان بحرانی را نشان می‌دهند.

۴-۳-۱- اثر آندی هنگام عملکرد سل

اثر آندی مکرر، در همه جا نامطلوب است و علت آن نیز افزایش مصرف انرژی، کاهش تولید و ایجاد حرارت اضافی در سل می‌باشد. بر خلاف آنچه که گفته شد، به نظر می‌رسد اثر آندی گاهی مفید باشد، زیرا باعث تمییز شدن آندها بر اثر ایجاد جریانات اغتشاشی می‌شود (برای مثال ذرات ریز و غبار مانند کربن را به سطح مذاب می‌آورد) و همینطور به ما اطمینان می‌دهد که سل در حال تغذیه اضافی نیست. با بهبود طریقه ساخت آند و همینطور اتوماتیک کردن عملیات سل این بحث کم رنگتر می‌شود. اثر آندی عموماً وقتی اتفاق می‌افتد که مقدار آلومینا بین ۱ تا ۲ درصد وزنی باشد. اگرچه دامنه تغییرات سل بسته به طراحی سل و چگالی جریان اعمالی بین ۰/۵ تا ۲/۵ درصد وزنی تغییر می‌کند. در لحظات اول اثر آندی، ولتاژ سل افزایش می‌یابد. این مورد می‌تواند توسط یک اپراتور آگاه مورد استفاده قرار گیرد و به سرعت از اثر آندی جلوگیری کند. در سیستم‌هایی که با کامپیوتر کنترل می‌شوند، استراتژی عملیات بر اساس مینیمم کردن و یا کنترل کردن تکرار اثر آندی است که

بر مبنای افزایش ابتدایی ولتاژ صورت می‌گیرد. بنابر این سل‌های الکترولیز هفته‌ها بدون ایجاد اثر آندی کار خواهند کرد. برای یکنواخت کردن تمامی سل‌ها، معمولاً روزی یکبار اجازه اثر آندی را می‌دهند. زمانی که اثر آندی در سل صورت می‌گیرد، اولین قدمی که بایستی برداشته شود، افزودن آلومینا می‌باشد که این مرحله شامل شکستن رویه و تزریق مقدار بیشتری آلومینا در سل می‌باشد. همچنین باید با تلاطم الکترولیت و بالا و پایین بردن آند، لایه‌گذاری را از بین برد. تلاطم الکترولیت یا به طریق دستی توسط یک چوب بلند صورت می‌گیرد و یا اینکه با دمش هوا، بالا و پایین بردن آند معمولاً به صورت اتوماتیک صورت می‌گیرد. در بسیاری از سل‌های اتوماتیک این عملیات در کمتر از نیم دقیقه به طور اتوماتیک با ارتعاش، تلاطم یا حرکت دادن به آن‌ها صورت می‌گیرد.

۴-۴- اکسیداسیون الکتروشیمیایی کربنها

قسمت اعظم اطلاعات اساسی در ارتباط با اکسیداسیون الکتروشیمیایی کربنها توسط تجربیات آزمایشگاهی به دست آمده‌اند. با توجه به اینکه نتایج آزمایشگاهی در مقیاس کوچک با مقادیر کم کربن به دست می‌آیند، نمی‌توانند نمایانگر مقیاس بزرگ مثلاً یک واحد آند سازی باشد. این اطلاعات بر روی گرافیت‌های گوناگون تمرکز یافته‌اند. اطلاعات حاصل از اجرای واقعی در یک کارخانه محدود شده‌اند به زمانی که واکنش الکتروشیمیایی تشخیص داده می‌شود. به این دلیل که از مجموع کربن مصرفی و نسبت‌های گاز، تنها اندازه‌گیری یکی ممکن است در حالیکه هر دوی این فاکتورها توسط واکنش‌های ثانویه شیمیایی و الکتروشیمیایی تحت تاثیر قرار می‌گیرند.

اغلب سل‌ها در چگالی جریان نزدیک به 1 A/cm^2 عمل می‌کنند، در حالیکه ترکیب گازهای خروجی در محدوده ای بین ۶۰ تا ۸۰ درصد دی‌اکسیدکربن، ۲۰ تا ۴۰ درصد منواکسیدکربن می‌باشد و به طور کلی نسبت بالاتر دی‌اکسید کربن با راندمان جریان کاند همراه است.

۴-۴-۱- واکنش‌های ممکن آند

واکنش‌هایی که در آند رخ می‌دهد، بستگی دارد به پتانسیل آند و سینتیک انفرادی آنها و هنگامی که پتانسیل آند بیشتر می‌شود، مقدار واکنش‌های ممکن نیز افزایش می‌یابند.

۱- اکسیداسیون فلز حل شده: نشان داده شده است که وقتی فلز حل شده در الکترولیت

موجود باشد، در پتانسیل‌هایی کمتر از آنچه برای هر دو واکنش الکترودی دیگر ممکن است، مثلاً در حدود ۰/۵ ولت، به صورت آندی به یون فلز اکسید می‌شود. به هر حال به علت غلظت کم فلز حل شده و زیاد بودن چگالی جریان مورد استفاده، این واکنش‌ها تنها در عملیات معمولی سل به صورت لحظه‌ای ظاهر می‌شوند. همانطوری که غلظت فلز حل شده در سطح الکتروود به صفر میل می‌کند، پلاریزاسیون غلظتی افزایش پیدا می‌کند، بنابر این فرآیند الکتروشیمیایی یعنی تحول گاز شروع می‌شود. این چرخش منجر به تغییر شرایط انتقال جرم شده و واکنش شیمیایی معمولاً همراه با کاهش بازدهی موسومی است که بعداً

بروز می‌نماید. مانند واکنش $2Al + 3CO_2 = Al_2O_3 + 3CO$. بنا بر این به طور عمده، اکسیداسیون آندی فلز حل شده تنها در چگالی‌های جریان خیلی پایین و یا در الکترولیت‌هایی که تحریک شده اند، مفروض است. به طریقی که انتقال جرم فلز حل شده به سطح الکتروود شتاب داده شده باشد.

۲- واکنش تشکیل منوکسیدکربن: برای واکنش تشکیل منوکسیدکربن در ولتاژ آندی $1/0.20$ ولت در 1010 درجه سانتی‌گراد با یک الکتروود مرجع آلومینیمی (با یک کاتد آلومینیمی پلاریزه شونده) به طور ترمودینامیکی تنها به زمانیکه به شرایط عمل توجه گردد، محدود می‌شوند. با توجه به اینکه با پتانسیل آندی تقریباً 0.5 ولت، پلاریزاسیون افزایش می‌یابد و مباحث سینتیکی بروز می‌کنند. بر مبنای نسبت بالای دی‌اکسیدکربن در گازهای آندی و رابطه تقریباً خطی بین نسبت منوکسیدکربن و نزول بازدهی جریان تولید فلز چنین به نظر می‌رسد که واکنش به طور کامل پلاریزه شده و تحول منوکسید کربن رخ ندهد. تحقیقات اخیر نشان داده است که وقتی واکنش شدیداً پلاریزه می‌شود، تحول مذکور در حد بسیار کمی اتفاق می‌افتد. در هر صورت دقت اندازه‌گیری‌ها برای حصول به یک ارزیابی کمی از میزان بزرگی آن کافی نیست. اما به هر حال آشکار است که تاثیر آن در مقدار مصرف اضافی کربن قابل توجه نیست.

۳- واکنش تشکیل دی‌اکسیدکربن: از اطلاعات موجود در بالا آشکار است که واکنش تشکیل دی‌اکسیدکربن رخ می‌دهد. از آنجا که تحت شرایط عادی عمل، مقدار منوکسیدکربنی که به طور الکتروشیمیایی تشکیل شده است، قابل چشم پوشی است. به راحتی می‌توان فرض کرد که تنها محصول آندی، دی‌اکسید کربن است. محصول بعدی آندی که می‌تواند تشکیل شود COF_2 ، دی‌فلوریداکسیدکربن در ولتاژ تقریبی $1/9$ ولت می‌باشد. همانطوری که در زیر بحث شده، به دلیل مکانیزم واکنش تصاعد همزمان (Co evolution) اکسیژن هرگز رخ نمی‌دهد.

۴- تشکیل ترکیبات فلورید: در پتانسیل‌های بالاتر آندی، تشکیل دی‌فلوریداکسیدکربن COF_2 ، فلئور F_2 ، تترافلوریدکربن CF_4 و فلوریدهای بالاتر کربن، از نظر ترمودینامیکی ممکن می‌گردد. تشکیل این ترکیبات تحت شرایط غیر عادی سل مشاهده می‌شود. شرایط غیر عادی با تقلیل آلومینا و بروز پلاریزاسیون کاملاً متمرکز اکسیژن همراه است که همزمان ولتاژ، شدیداً افزایش می‌یابد. چون سل‌های واکنش در جریان ثابت عمل می‌کنند، این موضوع سبب یک تغییر در فرآیند الکترودها می‌گردد. تشکیل فلئور یا ترکیبات فلئوردار از بروز اثر آندی ناشی می‌گردد که در بخش‌های بعدی مورد بحث قرار می‌گیرد.