

ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΚΗΣ ΤΕΦΡΑΣ, ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΑΛΑΤΩΝ

Α. Βέργος

*Μεταλλειολόγος – Μεταλλουργός, Ε.Μ.Π., ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε., Τσίγγελη, 37100, Αλμυρός Μαγνησίας,
avergos@sovel.vionet.gr*

Α. Βέργου

Περιβαλλοντολόγος Μ.Sc., Πανεπιστήμιο Αιγαίου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Η προστασία του ρευστού αλουμινίου από οξείδωση και η απομάκρυνση δύσστηκτων ενώσεων από το λουτρό κατά την τήξη δευτερογενούς αλουμινίου σε περιστρεφόμενους κλιβάνους έχει σχεδόν καθολικά επιβάλει τη χρήση μιγμάτων αλογονούχων αλάτων σαν συλλίπασμα. Μετά την απόχυση η σκουριά περιέχει εκτός των αλάτων, δάκρυα μετάλλου, οξείδια του αλουμινίου και μικρές ποσότητες εξώθερμων ενώσεων (AlN , Al_4C_3). Η προτεινόμενη εγκατάσταση επεξεργασίας της αλουμινικής τέφρας σχεδιάστηκε να καλύψει τις ανάγκες του χυτηρίου της ΕΛΒΑΛ και έχει πλεονάζουσα δυναμικότητα ώστε να γίνει αποδέκτης της τέφρας και μικρότερων χυτηρίων. Η παραγωγική διαδικασία έχει ως στόχους την ανάκτηση του μεταλλικού αλουμινίου, τον έλεγχο της έκλυσης επικίνδυνων αερίων και την καύση τους, την εκχύλιση των αλάτων, τη συγκέντρωση-πύκνωση και εξάτμιση των διαλυμάτων και τον διαχωρισμό και έκπλυση των οξειδίων.

Λέξεις κλειδιά: ανακύκλωση αλουμινίου, αδρανοποίηση τέφρας, εκχύλιση αλάτων, υδρόλυση, αλούμινα

ALUMINIUM ASH TREATMENT INSTALLATION, METAL AND SALTS NEUTRALIZATION AND RECYCLING

A. Vergos

Mining-metallurgical engineer, Technical University of Athens (NTUA), AEIFOROS S.A. Tsiggeli, 37100 Almyros, Magnesia, avergos@sovel.vionet.gr

A. Vergou

Environmentalist M.Sc., Aegean University

ABSTRACT: The protection of the molten aluminium from oxidization and the removal of the refractory compounds from the bath during the pouring of the secondary aluminium in rotating furnace has almost totally established the use of halogenous salts' mixtures as flux. After the pouring, the ash contains also, apart from the salts, metal dross, aluminium oxides and a small quantity of exothermic compounds (AlN , Al_4C_3). The suggested installation for the treatment of the aluminium ash has been developed to fulfil the needs of the foundry of ELVAL Hellenic Aluminium Industry and has surplus potential so as to become the receiver of the ash produced by other small foundries. The targets of the production procedure are the retrieval of the metal aluminium, the control of dangerous gases' emissions and their combustion, the extraction of salts, the concentration - condensation and evaporation of the solutions and the separation and leaching of oxides.

Keywords: aluminium recycling, ash neutralization, salts' extraction, hydrolysis, alumina

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αλουμίνιο, δεύτερο μετά το σίδηρο σημαντικότερο μέταλλο στη σύγχρονη οικονομία, κατέκτησε τη θέση του χάρη στις εξαιρετικές του ιδιότητες. Ακόμα και όπου μειονεκτεί με την προσθήκη μικρών ποσοστών άλλων μετάλλων δίνει κράματα που ανταποκρίνονται σχεδόν στο σύνολο των απαιτήσεων της τεχνολογίας. Η παραγωγή του στο διάστημα του εικοστού αιώνα από 8.000 τον. το 1900, έφτασε στους 25.000.000 τον. το 2000, χωρίς να υπολογίζονται 7.000.000 τον. μετάλλου που προέρχονται από ανακύκλωση κάθε χρόνο.

Μολονότι, σε αντίθεση με τα λοιπά βασικά μέταλλα δεν αντιμετωπίζει έλλειψη πρώτης ύλης (βωξίτη) για την πρωτογενή παραγωγή του, η ανακύκλωσή του άρχισε νωρίς εξ αιτίας της χαμηλής ειδικής κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας, που απαιτεί η παραγωγή δευτερόχytu (δευτερογενούς) αλουμινίου. Σε σύγκριση με τις 13.000 Kwh που περίπου απαιτούνται για την παραγωγή ενός τόνου πρωτόχytu (πρωτογενούς) αλουμινίου, η παραγωγή ίσης ποσότητας δευτερόχytu αλουμινίου απαιτεί λιγότερες από 600 Kwh. Η διαφορά αυτή εξηγεί το τεράστιο οικονομικό ενδιαφέρον για την ανακύκλωση του αλουμινίου και τις διαρκείς προσπάθειες που καταβάλλονται για τη βελτίωση της σχετικής τεχνολογίας.

ΤΗΞΗ ΤΟΥ ΣΚΡΑΠ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Το σκραπ προκειμένου να χρησιμοποιηθεί εκ νέου, πρέπει να εξευγενιστεί και να μορφοποιηθεί. Η φάση αυτή επιτυγχάνεται με την τήξη του σε ανακλινόμενες περιστροφικές καμίνους. Η κατεργασία αυτή γίνεται με την ακόλουθη σειρά:

(α) Η κάμινος θερμαίνεται με πετρέλαιο ή φυσικό αέριο και φορτίζεται με συλλίπασμα μίγματος χλωριούχου νατρίου και χλωριούχου καλίου σε αναλογία 50/50 έως 70/30 αντίστοιχα. Ενίοτε προστίθεται μικρό ποσοστό φθορίτη (CaF_2). Η ποσότητα του συλλιπάσματος ανά τόνο επεξεργαζόμενου σκραπ, κυμαίνεται περί τα 400 Kg ανάλογα με την ποιότητα του σκραπ.

(β) Μετά την καθολική τήξη του συλλιπάσματος, προστίθεται σταδιακά το σκραπ αλουμινίου, ώστε το μέταλλο να βρίσκεται πάντοτε σκεπασμένο στο ρευστό συλλίπασμα.

(γ) Κάτω από τη συνεχή περιστροφή της καμίνου που θερμαίνεται διαρκώς, το στερεό μέταλλο τήκεται, ενώ οι ξένες ύλες που το συνοδεύουν συγκρατούνται στο λιωμένο συλλίπασμα και δεν μολύνουν το λουτρό του μετάλλου.

(δ) Μόλις ολοκληρωθεί η τήξη, το καθαρό μέταλλο χυτεύεται σε χελώνες και το ρευστό αλάτι με τις ξένες ύλες αποχύνεται σε καλούπια όπου ασκείται πίεση με κατάλληλο έμβολο και το τυχόν αλουμίνιο που συγκρατείται ρέει με τη μορφή δακρύων και συλλέγεται. Μετά το στράγγισμα του αλουμινίου, το υλικό που απομένει ονομάζεται αλουμινική τέφρα και αποτελεί το αντικείμενο επεξεργασίας που θα ακολουθήσει.

Η χρήση των αλάτων έχει ευεργετικά αποτελέσματα σε όλη τη διαδικασία, γιατί προστατεύει το λιωμένο μέταλλο από την οξείδωση, επιταχύνει την τήξη μεταφέροντας τη θερμότητα από τα άλατα στο σκραπ και τέλος συγκρατεί τις ξένες ύλες εξευγενίζοντας το μέταλλο. Παρόλα αυτά, πολλά μικρά χυτήρια αποφεύγουν τη χρήση του και γι αυτό οι τέφρες δεν περιέχουν άλατα.

Η ΑΛΟΥΜΙΝΙΚΗ ΤΕΦΡΑ

Η χημική σύνθεση της αλουμινικής τέφρας είναι η ακόλουθη:

~ 50% οξείδια Al_2O_3

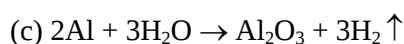
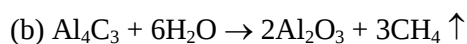
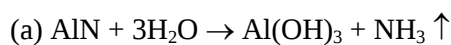
~ 40% άλατα ($\text{NaCl} + \text{KCl}$)

~ 4% αλουμίνιο

~ 4% «εξώθερμα» (AlN , Al_4C_3 ,)

~ 2% άλατα διάφορα (MgCl_2 , CaCl_2 , MnO , κλπ)

Η τέφρα δεν μπορεί να αποτεθεί ελεύθερα, διότι παρουσία υγρασίας, ακόμα και της ατμοσφαιρικής, τα «εξώθερμα» υδρολύονται σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Στατιστικά στοιχεία δείχνουν ότι, για κάθε τόνο τέφρας, αντιστοιχούν 10 m^3 μίγματος των παραπάνω αερίων.

Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό κατάλογο αποβλήτων (EKA) η αλουμινική τέφρα εντάσσεται στους κωδικούς :

10 03 04 Σκωρίες πρωτογενούς τήξης / λευκά απορρίμματα

10 03 08 Αλατούχες σκωρίες από δευτερογενή τήξη

10 03 09 Μαύρα απορρίμματα από δευτερογενή τήξη

10 03 10 Απορρίμματα από επεξεργασία αλατούχων σκωριών και μαύρων απορριμμάτων

Θεωρείται επικίνδυνη για το περιβάλλον διότι τα αέρια προϊόντα της υδρόλυσης είναι τοξικά (NH_3) και αναφλέξιμα (H_2O και CH_4).

Τα σημερινά αποδεκτά μέγιστα όρια είναι:

$$\text{AlN} \leq 0,18\%$$

$$\text{Al} \text{ σκόνη} \leq 0,08\% \text{ και}$$

$$\text{Al}_4\text{C}_3 \leq 0,22\%$$

Εναλλακτικά, ένα Kg αλουμινικής τέφρας με την προσθήκη περίσσειας H_2O σε μια ώρα, μπορεί να εκλύει το πολύ 1 m^3 μίγματος των παραπάνω αερίων.

Επειδή τα περιεχόμενα «εξώθερμα» συμμετέχουν με ποσοστό ~ 4% στην αλουμινική τέφρα, είναι επιβεβλημένη η επεξεργασία της σε κατάλληλες για το σκοπό αυτό εγκαταστάσεις.

Εγκατάσταση επεξεργασίας αλουμινικής τέφρας

Από όσα έχουν περιγραφεί, είναι πρόδηλο ότι η επεξεργασία της αλουμινικής τέφρας έχει τους εξής στόχους:

- α) ανάκτηση του μεταλλικού αλουμινίου που παρασύρθηκε κατά την απομετάλλωση του κλίβανου,
- β) εκχύλιση των αλάτων του συλλιπάσματος και ανάκτησή τους για ανακύκλωση στον κλίβανο,
- γ) έκπλυση των αδιάλυτων οξειδίων του αλουμινίου ώστε να προωθηθούν στην αγορά τσιμέντου
- δ) εξουδετέρωση με καύση και καθαρισμό των εκλυόμενων αερίων ώστε να διατεθούν στην ατμόσφαιρα

Έχουν αναπτυχθεί και βελτιώνονται συνεχώς, πλήθος μεθόδων επεξεργασίας, ανάλογα με τις ιδιαίτερες συνθήκες που αντιμετωπίζει κάθε μια βιομηχανία. Όλες οι μέθοδοι ακολουθούν τα εξής στάδια.

- 1) Ξηρή επεξεργασία
- 2) Υγρή επεξεργασία
- 3) Αφυδάτωση – Ξήρανση
- 4) Καύση και καθαρισμός των αερίων

Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή κάθε σταδίου.

1) ΞΗΡΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (Σχ. 1)

Στο στάδιο αυτό μειώνεται σταδιακά το μέγεθος του υλικού ικανοποιώντας ταυτόχρονα δύο στόχους:

- α) Αποδέσμευση του μεταλλικού αλουμινίου ώστε να διαχωριστεί από την τέφρα με κατάλληλη διάταξη
- β) Προετοιμασία της τέφρας ώστε το επόμενο στάδιο της εκχύλισης να είναι αποδοτικό. Η επιλογή του κυκλώματος έγινε ώστε να αποφεύγεται η υπερλειτουργία που οδηγεί σε απώλειες αλουμινίου, αύξηση της έκλυσης υδρογόνου και επιβάρυνση του κυκλώματος αποκονίωσης.

Σύντομη περιγραφή της εγκατάστασης

Η τέφρα παραλαμβάνεται από το χυτήριο σε μέγεθος 0 – 300 mm και τροφοδοτείται στην εγκατάσταση θραύσης, όπου με τρεις διαδοχικούς σπαστήρες το μέγεθος μειώνεται σταδιακά σε – 2 mm. Ενδιάμεσα, το υλικό ταξινομείται σε περιστροφικό κόσκινο και τα μεσαία μεγέθη 2-10 και 10-50 mm τροφοδοτούνται εναλλάξ σε διαχωριστή δινορευμάτων, αφαιρείται επιλεκτικά το αποδεσμευμένο αλουμίνιο, αποφεύγοντας την υπερλειτουργία. Το προϊόν του διαχωριστή προωθείται στο χυτήριο για ανακύκλωση, ενώ το υπόλοιπο υλικό σε μορφή άμμου οδηγείται στο επόμενο στάδιο της υγρής επεξεργασίας για την διαδικασία της εκχύλισης.

Όπως σε κάθε εγκατάσταση μείωσης του μεγέθους, σε κάθε σπαστήρα και κόσκινο δημιουργείται σκόνη που με χοάνες και αεραγωγούς συγκεντρώνεται σε σακκόφιλτρα, όπου συγκρατείται και τροφοδοτείται με το τριμμένο υλικό. –2 mm στην εγκατάσταση της εκχύλισης.

2) ΥΓΡΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ (Σχ. 2)

Στο στάδιο αυτό εκχειλίζονται τα διαλυτά άλατα με νερό, υδρολύονται τα περιεχόμενα «εξώθερμα» παραγομένων επικίνδυνων αερίων και τέλος εκπλένονται τα αδιάλυτα οξείδια.

Σύντομη περιγραφή της εγκατάστασης

Η τέφρα τροφοδοτείται με ελεγχόμενο ρυθμό συνεχώς σε αντιδραστήρα εκχύλισης (περιστρεφόμενο τύμπανο), όπου τα άλατα διαλύονται στο νερό που προέρχεται από το στάδιο της έκπλυσης. Είναι δηλαδή ακόρεστο σε άλατα. Η τροφοδοσία και η εκροή ελέγχονται αυτόματα, ώστε το εξερχόμενο του τυμπάνου διάλυμα να είναι κορεσμένο σε άλατα και η θερμοκρασία που αναπτύσσεται από την υδρόλυση των «εξώθερμων» να διατηρείται στο επιθυμητό επίπεδο. Ο πολφός άλμης των αλάτων – αδιάλυτων οξειδίων τροφοδοτείται σε υδροκυκλώνα, όπου διαχωρίζονται αδρά η άλμη από τα στερεά και καθένα οδηγείται στη γραμμή παραπέρα επεξεργασίας του.

- Η άλμη των αλάτων απαλλάσσεται των λεπτομερών στερεών που παρασύρονται σε αυτή, ηρεμώντας μέσα σε παχυντή, με τη βοήθεια κροκιδωτικού. Η διαυγής υπερχειλίση του παχυντή, τροφοδοτείται σε αντιδραστήρα, όπου με την προσθήκη κατάλληλου αντιδραστηρίου, καθιζάνουν άλατα Ca και Mg, που αν δεν αφαιρεθούν με τις διαδοχικές χρήσεις του συλλιπάσματος, θα εξουδετέρωναν τις δραστικές του ιδιότητες. Μετά την καταβύθιση των αλκαλικών γαιών (Mg και Ca) το διάλυμα της άλμης, είτε τροφοδοτείται σε αλυκή όπου εξατμίζεται το νερό με την ηλιακή ενέργεια, είτε σε ξηραντήριο, όπου τελικά παράγεται στερεό αλάτι με τη σύνθεση του μίγματος τροφοδοσίας εκτός του φθορίτη. Αν προστεθεί στην επιθυμητή αναλογία και ο τελευταίος, το αλάτι είναι έτοιμο να επαναχρησιμοποιηθεί.

- Τα στερεά οξείδια του αλουμινίου εκπλένονται με νερό σε διαδοχικούς σπειροειδείς υδροταξινομητές, μέχρις ότου απαλλαγεί από τα χλωριόντα σε ποσοστό <0,2% και τέλος αποτίθεται σε πλατεία μέχρις ότου η περιεχόμενη υγρασία μειωθεί από 35% σε λιγότερη από 3%, ώστε να είναι κατάλληλη για παραγωγή τσιμέντου.

3) ΑΦΥΔΑΤΩΣΗ - ΞΗΡΑΝΣΗ

Τα στάδια αυτά της επεξεργασίας περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, γιατί αποτελούν αδιάσπαστη συνέχεια της υγρής επεξεργασίας. Γίνεται εδώ αναφορά, διότι επελέγησαν οι πλέον φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις.

4) ΚΑΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΑΕΡΙΩΝ (Σχ. 3)

Στην κορυφή κάθε αντιδραστήρα υπάρχει διάταξη συγκέντρωσης των εκλυόμενων αερίων και με αεραγωγούς κατευθύνονται στον αντιδραστήρα εξουδετέρωσης της αμμωνίας με H_2SO_4 . Το παραγόμενο $(NH_4)_2SO_4$ ξηραίνεται και προωθείται στη γεωργία σαν λίπασμα. Τα αέρια στην συνέχεια καίγονται σε καυστήρα πετρελαίου και η παραγόμενη θερμότητα αξιοποιείται στην ξήρανση της άλμης. Τα τελικά απαέρια του καυστήρα διέρχονται από φίλτρο ενεργού άνθρακα, όπου δεσμεύονται τυχόν ίχνη φωσφίνης και υδρόθειου (PH_3 και H_2S) αποδιδόμενα στο περιβάλλον χωρίς πρόβλημα.

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Με το κύκλωμα επεξεργασίας που περιγράφηκε αντιμετωπίζονται αποτελεσματικά τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργεί η υδρόλυση των «εξώθερμων» και παράγονται χρήσιμα προϊόντα. Από τα προϊόντα, το μεταλλικό αλουμίνιο και τα άλατα ανακυκλώνονται στα χυτήρια δευτερόχυτου (secondary) αλουμινίου ενώ τα αδιάλυτα οξείδια και άλατα του αλουμινίου

μπορούν να διατεθούν είτε στη βιομηχανία τσιμέντου, ιδιαίτερα του λευκού, επειδή στερούνται σιδήρου είτε στην παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου υποκαθιστώντας βωξίτη.

Τέλος, η εγκατάσταση αυτή θα είναι διαθέσιμη για την επεξεργασία της τέφρας πλήθους μικρών χυτηρίων που σήμερα απορρίπτεται ανεξέλεγκτα προκαλώντας ρύπανση του περιβάλλοντος.

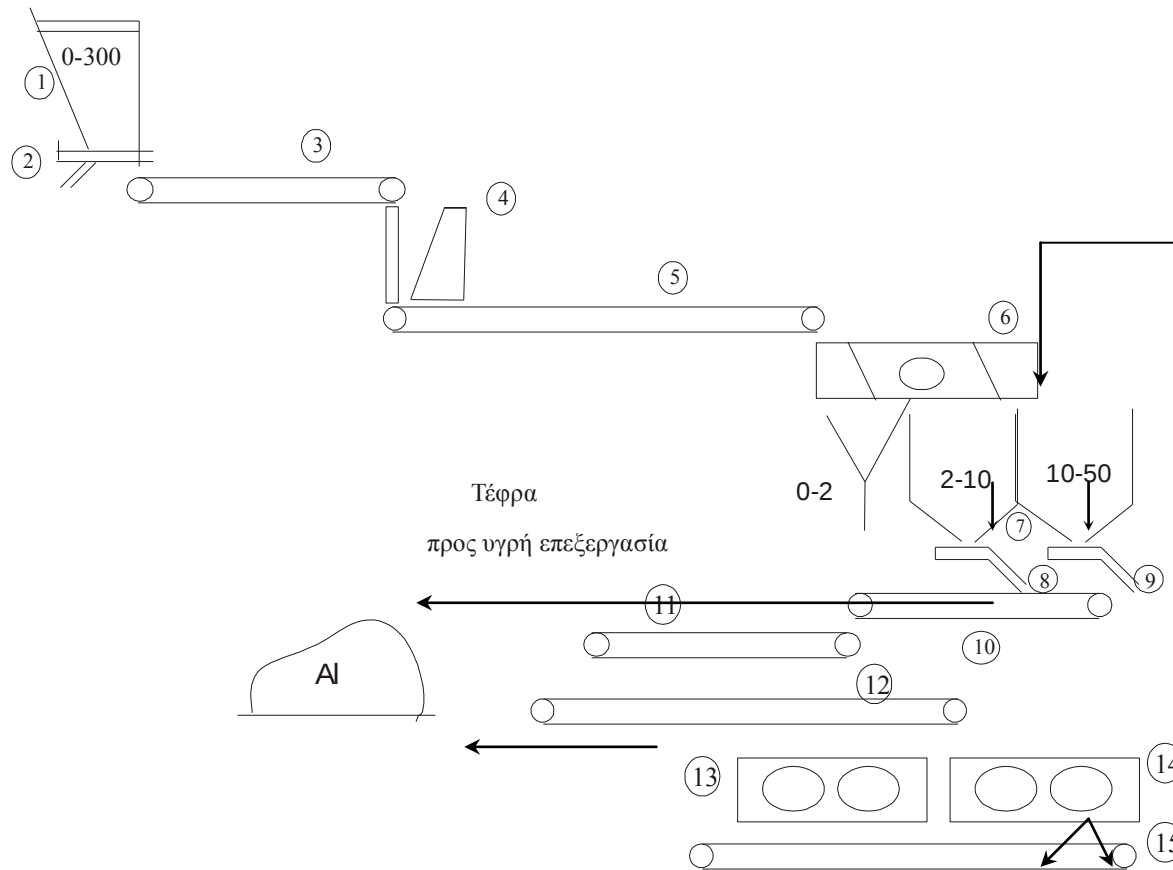
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Εκφράζονται από τη θέση αυτή ευχαριστίες στους συναδέλφους μηχανικούς Κ.Μωραΐτη και Κ.Βαμβακόγλου για τη συμβολή τους στην συγκέντρωση στοιχείων και την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου, ιδιαίτερα δε στον Α.Στρατή Γ.Διευθυντή της ΑΕΙΦΟΡΟΥ Α.Ε. για τη σύλληψη και διαρκή ενθάρρυνση στην προσπάθεια επίλυσης αυτού του χρονίζοντος και επιβαρυντικού προβλήματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brown, R.J. Keller, R.J. & Lang, C. F. 1982. Process for the production of Alumina and Alumina compounds from wastes. U.S. Patent No 4,348,366.
2. Cromwell, P.J. 1978. Method for processing dross. U.S. Patent 4,126,673.
3. Olper, M. Corsini, T. & Fracchia, P. 1991. Process for the processing of slag from Aluminum scrap etc. U.S. Patent 5,013,356.
4. Peterson, R.P. 1988. Spent salt flux recycling. U.S. Patent 4,752,328.
5. Skurko, R. 2000. Dross processing. U.S. Patent 6,082,641.
6. Μωραΐτης, Κ. 2005. Προκαταρκτική μελέτη διεργασίας ανάκτησης αλουμινίου, αλάτων και εξώθερμων από σκωρία χυτηρίου αλουμινίου. Τεύχος Ι. Βόλος: Αρχείο ΑΕΙΦΟΡΟΣ Α.Ε.

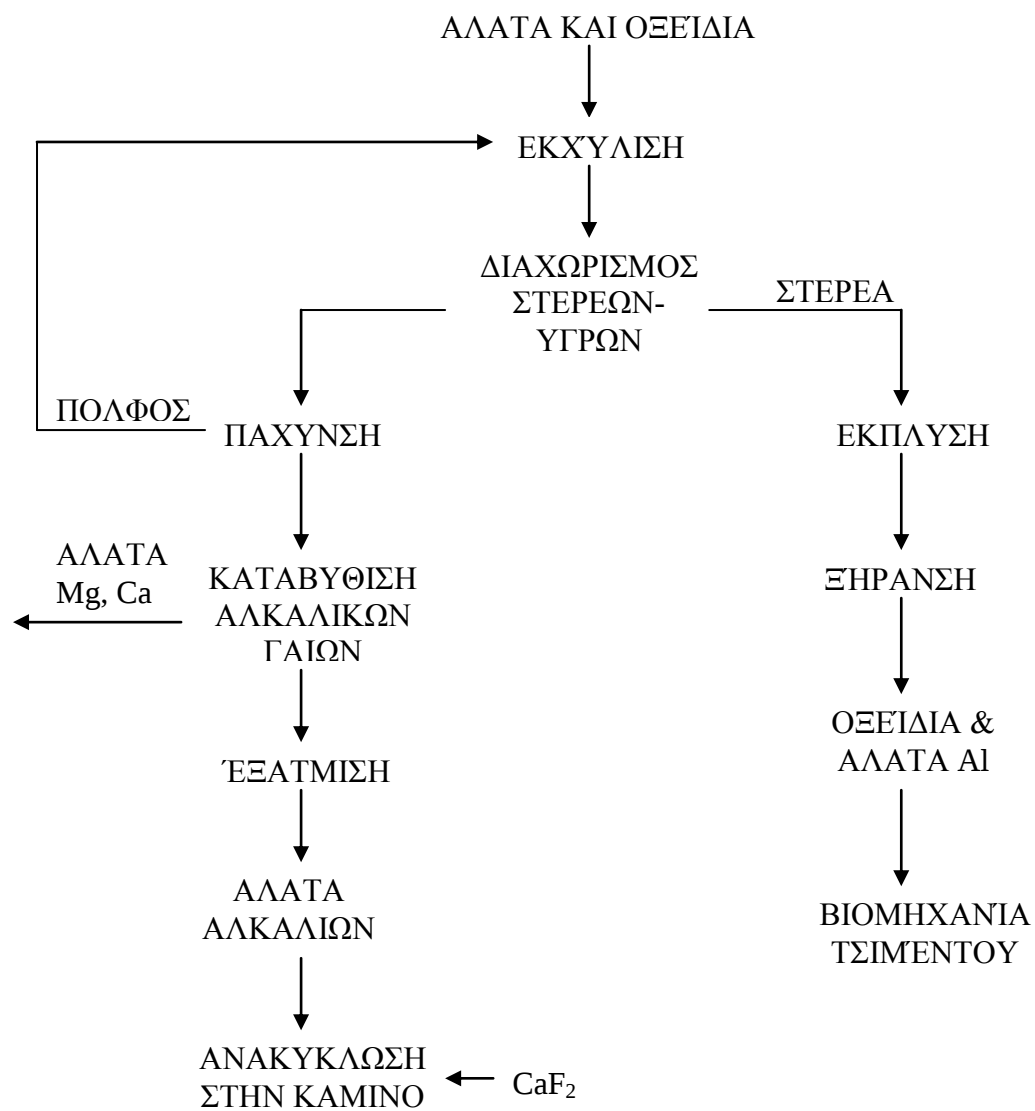
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



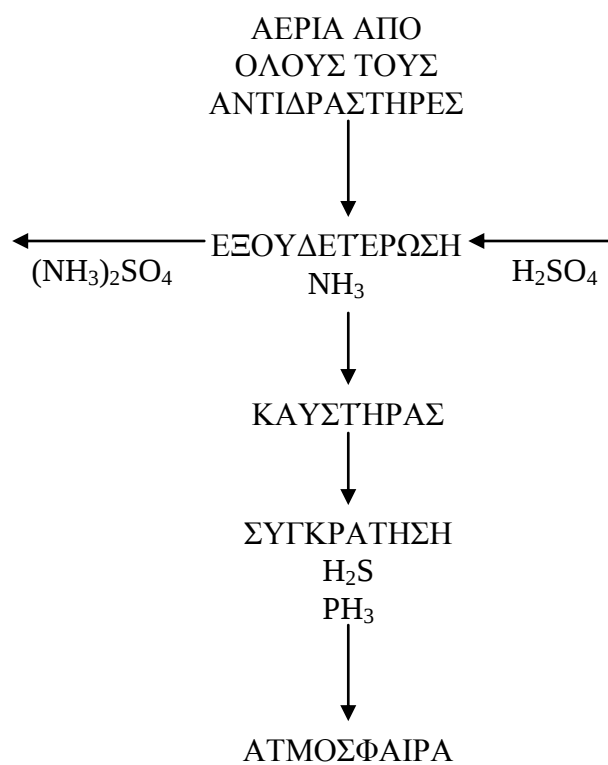
ΥΠΟΜΝΗΜΑ

- 1 Σιλό 50tn
- 2 Μ.Τ.
- 3 ΜΤ
- 4 Σιαγωνωτός σπαστήρας
- 5 ΜΤ
- 6 Περιστροφικό κόσκινο
- 7 Δίδυμο σιλό
- 8 Τροφοδότης
- 9 Τροφοδότης
- 10 Μ.Τ.
- 11 Δ.Δ. (E.C.S.)
- 12 Μ.Τ.
- 13 Κυλινδρικός σπαστήρας
- 14 Κυλινδρικός σπαστήρας
- 15 Μ.Τ.

Σχήμα 1: Διάγραμμα ροής επεξεργασίας Al-ash, Α' Ξηρή διαδικασία



Σχήμα 2: Διάγραμμα ροής υγρής κατεργασίας



Σχήμα 3: Διάγραμμα ροής επεξεργασίας αερίων