

---

# PFC EMISSION MANAGEMENT GUIDE

## 全氟化碳排放管理指南 (PEMG)

---

**Written by**

**作者：**

LIGHT METALS RESEARCH CENTRE (LMRC)

轻金属研究中心 (LMRC)

Auckland UniServices Limited

The University of Auckland

奥克兰大学 (UoA)

**Under invitation of**

**受以下组织邀请：**

Australian Aluminium Council (AAC)

澳大利亚铝工业理事会

Asia-Pacific Partnership (APP) on Clean Development and Climate

亚太清洁发展和气候伙伴计划

**Release date**

**发布日期：**

30<sup>th</sup> September 2009

2009年9月30日

*This content of this PEMG document is the work of LMRC and the document has been compiled by LMRC for AAC. AAC is entitled to use and reproduce the document and any part of it. Any intellectual property rights in data and scientific information included in the document remain the property of Auckland UniServices Limited and Auckland UniServices Limited retains copyright in all illustrations and compilations included in the document. LMRC may use this data, information and copyright works for other purposes.*

该指南 PEMG 为轻金属研究中心 (LMRC) 的原作, 由 LMRC 为澳大利亚铝工业理事会 (AAC) 编写。ACC 有权使用或复制该指南。本指南内的任何数据和科学信息的知识产权仍属于 Auckland UniServices Limited. Auckland UniServices Limited 拥有本指南里所有的图标或是插图的版权。轻金属研究中心仍可以使用这些数据和信息。

---

# 目录

<b>1.0</b>	<b>全氟化碳排放管理介绍</b> .....	<b>1</b>
1.1	全氟化碳的来源.....	1
1.2	管理全氟化碳排放的重要性.....	2
<b>2.0</b>	<b>全氟化碳排放的影响因素</b> .....	<b>4</b>
2.1	全氟化碳排放的关键指标和目标值.....	4
2.1.1	全氟化碳排放关键指标.....	4
2.1.2	全氟化碳排放的目标值.....	6
2.2	全氟化碳排放的影响因素.....	8
2.2.1	电解槽设计.....	9
2.2.2	原料.....	10
2.2.3	工艺控制.....	13
2.2.4	生产操作.....	15
2.2.5	设备维修.....	16
2.3	全氟化碳排放达标的关键作业实践.....	16
2.3.1	原料.....	16
2.3.2	工艺控制.....	16
2.3.3	改进生产操作.....	18
2.3.4	改进维护.....	19
<b>3.0</b>	<b>影响全氟化碳排放的外界因素</b> .....	<b>20</b>
3.1	氧化铝供应.....	20
3.2	阳极供应.....	24
3.3	破碎电解质供应.....	25
3.4	电源供应.....	26
<b>4.0</b>	<b>全氟化碳排放的综合管理系统</b> .....	<b>27</b>
4.1	引言.....	27
4.2	全氟化碳排放综合管理系统的概念.....	27
4.3	操作与工艺输入的控制.....	30
4.4	监测系统.....	30
4.5	响应系统.....	31
4.6	培训系统.....	33
4.7	铝厂考核系统.....	33
<b>5.0</b>	<b>参考文献</b> .....	<b>35</b>

## 1.0 全氟化碳排放管理介绍

### 1.1 全氟化碳的来源

全氟化碳(PFC, 在该指南中, 除标题外, 全氟化碳都简称为 PFC), 特别是  $CF_4$  和  $C_2F_6$  是霍尔-埃鲁原铝生产法的副产物。据估计, 在美国原铝生产超出了半导体制造业和其它来源, 是全氟化碳排放的最大来源[1]。

在霍尔-埃鲁法中原铝生成的同时, 阳极按以下化学反应消耗:



在正常运行条件下, 受反应速度的影响, 化学反应(1)占优势。在原铝生产过程中, 电解质中的氧化铝被消耗, 同时氧气被氧化, 与炭阳极表面发生化学反应而产生二氧化碳。当电解质的氧化铝浓度低于 2%, 阳极表面的含氧离子浓度将会迅速降低, 造成阳极过电位和槽电压相应地增加(一般达到 25-35V)。此现象称为“阳极效应”。阳极效应(AE)的发生会导致阳极的炭和来自冰晶石电解液的氟结合, 按照以下的化学反应产生  $CF_4$  和  $C_2F_6$ [2]:



即使电解质的氧化铝浓度高于 2%, 如果任何位置的阳极电流密度 ( $A/cm^2$ ) 超出了一定的范围, 阳极效应仍有可能发生, 例如[3]:

- 当电解质水平过低、阳极严重氧化、或换极时取出阳极都会造成阳极浸没面积显著减少;
- 电解槽系列电流的突变(例如调节供电时)。

电解槽 PFC 排放的主要途径是烟道回收系统。在多数铝厂内, 每个电解槽的烟道汇合成直径数米, 长数百米(电解车间的长度)的总烟道。大型通风机将废气吸入烟道送往净化系统, 以去除不同的组份(不包括 PFC)。但是, 当电解槽集气效率或集气系统的运行状况不佳时, 导致电解槽的集气率低于 100%, PFC 将逸出。气体逸出也可能源于对电解槽的人工干预, 例如打开盖板或槽门。逸出的气体会通过空气对流从屋顶排出, 或者, 如果电解车间装有天窗净化器, 会被通风机抽往屋顶而排出[4]。一旦 PFC 产生后, 目前还没有任何商业化的工艺方法可以将其去除。因此, 减少 PFC 排放的唯一有效的方法是减少 PFC 的产生。

#### **阳极效应:**

当电解槽下料不足、电解质中氧化铝的浓度低于 2%时, 将发生阳极效应。此时, 槽电压会因为阳极表面产生的 PFC 气膜而迅速升高。预焙槽的阳极效应始发于电流密度最高的阳极表面。当其它部位的电流密度随之增加后, 阳极效应会迅速地蔓延至电解槽内的所有阳极。在自焙槽中, 阳极效应发生于单个阳极上电流密度最高的点, 并立即蔓延至整个阳极表面。在一些情况下, 特别是自焙槽, 电压可能高于 8V 但并未发生阳极效应; 例如电解槽启动时或电解槽发生严重的操作问题时[3]。

不同的铝厂可能对阳极效应持续时间有不同的定义。这些定义大多基于“触发电压”, 例如, 当槽电压超过触发电压时, 定义为阳极效应开始; 当槽电压低于触发电压时定义为阳极效应结束。阳极效应定义的不同还可能包括两个连续的阳极效应之间的时间差, 超过这个时间差, 当

同一个电解槽的电压再次上升时，其被定义为一个新的阳极效应而不是上一个阳极效应的延续。因为阳极效应的定义存在这些差别，有时候在没有探测或记录到阳极效应的情况下，仍会探测到PFC的排放[5]。

### 阳极效应的公认定义[3]:

1. 当电解槽电压超过 8V（触发电压），即阳极效应开始；
2. 阳极效应持续时间是槽电压超过 8V 的累积时间；
3. 如果两个阳极效应之间的时间差少于 15 分钟，第二个阳极效应被认为是复发阳极效应，而不是新的阳极效应。

## 1.2 管理全氟化碳排放的重要性

据估计，CF<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>的大气寿命分别至少为五万年和十万年，是寿命最长的两种大气污染物。在京都议定书中，温室气体的辐射影响是相对于等质量的二氧化碳通过温室效应系数（GWP）来表示。CF<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>的温室效应系数分别为6500和9200。据估计，大气中一公斤CF<sub>4</sub>的辐射影响在100年间等同于6.5吨的CO<sub>2</sub>[6]。

减少生产每吨原铝所排放的温室气体、提高能量效率从而减少间接温室气体排放，已经成为全球铝工业可持续发展的重点。作为响应，美国环保局(EPA)与美国原铝生产商建立了制铝工业自愿合作伙伴关系(VAIP)并定下目标：至2010年，电解铝厂PFC的年度排放量减少至1990年排放量的20%[7]。

此外，全球所做的努力还包括多项工业界与政府间达成的协议。一些减排协议的例子列于表1.1[8-11]。其中一些减排协议已经通过了第一目标阶段，并已扩展包括新的目标、期限以及其它的温室气体[8]。

PFC 减排将给电解铝生产商带来以下收益[5]:

- 降低能耗；
- 减少阳极效应熄灭所需的人工干预；
- 增产电解铝；
- 减少氟化物的消耗量；
- 延长槽寿命。

此外，针对未来可能实施的碳排放收费政策，温室气体的排放将会影响生产成本。据计算，若对每吨二氧化碳（CO<sub>2</sub>）征收 15 美元的排放税，一个电解槽每天一分钟的阳极效应将会让生产成本提高约 1.2%[12]。

表1. 1:温室气体自愿减排协议[8-11].

国家 / 协议	期间	范围 (目标)	达到的减排量
<b>澳大利亚</b> 温室效应管理的框架协定— 电解铝厂补充协议(1996) 温室效应管理促进协议(2002)	1990-2002 2002-2008	PFC与 CO <sub>2</sub>	24% (CO <sub>2</sub> e/吨铝) PFC: 90% (总量)
<b>巴林</b>	1995-2000	PFC	47% (1998, /吨铝)
<b>巴西</b>	1994-2000	PFC与 CO <sub>2</sub>	31%(1996, /吨铝)
<b>加拿大</b> 魁北克温室气体自愿减排框架协议(2002)	1990-2007	PFC与 CO <sub>2</sub> (相当于200千吨CO <sub>2</sub> )	36% (2000, 总量)
<b>法国</b>	1990-2000	PFC 与 CO <sub>2</sub> (63%)	73% (/吨铝)
<b>德国</b>	1990-2005	PFC (50%)	85% (/吨铝)
<b>新西兰</b> 经过协商的温室效应协议	1990-2000	PFC (62%)	67% (1995, 总量)
<b>挪威</b> 挪威铝工业温室气体协议(1997)	1990-2010	PFC与CO <sub>2</sub> (55%)	53% (2000, CO <sub>2</sub> e/吨铝)
<b>英国</b>	1990-2000 2000-2010	PFC (89%)	87% (CO <sub>2</sub> e/吨铝)
<b>美国</b> 制铝工业自愿合作伙伴	1990-2000 1990-2010	PFC (45%) 直接换算 CO <sub>2</sub> e/吨铝 (PFC与炭阳极所产生的CO <sub>2</sub> ) (53%)	56% (CO <sub>2</sub> e/吨铝)

## 2.0 全氟化碳排放的影响因素

### 2.1 全氟化碳排放的关键指标和目标值

#### 2.1.1 全氟化碳排放关键指标

针对电解铝生产全氟化碳的排放量，政府间气候变化专门委员会（IPCC）制订了管理规范。IPCC 提供了三种电解铝生产中温室气体排放的估算方法。这些估算方法分别被称为 1 级、2 级和 3 级，如表 2.1-2.4 所示。

表2.1: PFC排放量估算方法 - 1级

1 级*	
排放量计算	关键指标
$CF_4$ 排放量= DEF × 生产值 $C_2F_6$ 排放量= 0.1 × $CF_4$ 排放量 DEF: IPCC 默认排放系数, 公斤 $CF_4$ / 吨铝 DEF= 0.05 (新式预焙槽) DEF= 1.75 (旧式预焙槽) DEF= 1.0 (侧插自焙槽) DEF= 2.0 (上插自焙槽)	铝产量水平 (吨铝/年)
*: 此方法只适用于只知道铝产量水平的情况	

表2.2: PFC排放量计算方法 - 2级

2 级*		
排放量计算	关键指标	
斜率法	排放系数(公斤 $CF_4$ 或 $C_2F_6$ / 吨铝) = 斜率 × 阳极效应时间 (分钟 / 槽 · 天)	阳极效应持续时间 阳极效应系数
过电压法	排放系数(公斤 $CF_4$ / 吨铝)= 过电压系数 × AEO/CE 排放系数(公斤 $C_2F_6$ / 吨铝)= $C_2F_6$ 比例分数 × 排放系数(公斤 $CF_4$ / 吨铝) 其中: 过电压系数= 比例系数 (公斤 $CF_4$ / 吨铝 × CE 每毫伏过电压) AEO = 阳极效应过电压 (毫伏) CE = 电流效率 (%)	阳极效应过电压
*使用 IPCC 默认的基于电解槽技术的斜率或过电压系数, 如表 2.3 所示。		

表 2.3 列出了计算 PFC 具体排放量所使用的 IPCC 斜率法和过电压法的计算参数。

表2.3: PFC具体排放计算参数[13]

技术*		PFPB	CWPB	SWPB	VSS	HSS
斜率法参数	CF <sub>4</sub> 斜率系数	0.14	0.14	0.29	0.068	0.18
	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 斜率系数	0.018	0.018	0.029	0.003	0.018
过电压法参数	默认的 CF <sub>4</sub> 过电压系数	1.9	/	1.9	/	/
	默认的 C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 过电压比例分数	0.13	/	0.10	/	/
	过电压设定的电流效率	95%	/	92%	/	/

\*PFPB 为点式下料预焙槽技术；CWPB 为中间下料预焙槽技术；SWPB 为边部下料预焙槽技术；VSS 为上插自焙槽技术；HSS 为侧插自焙槽技术。

3 级估算方法包括了 3a 级和 3b 级两种计算方法。3a 级采用连续监测来直接测定 PFC 的排放。3b 级的计算方法如表 2.4 所示。

表 2.4: PFC 排放量计算方法 - 3b 级

3b 级*		
排放量计算		关键指标
斜率法	排放系数(公斤 CF <sub>4</sub> 或 C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> / 吨铝)= 斜率×阳极效应时间(分钟/槽·天)	阳极效应持续时间 阳极效应系数
过电压法	排放系数(公斤 CF <sub>4</sub> / 吨铝)= 过电压系数× AEO/CE 排放系数(公斤 C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> / 吨铝)= C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 比例系数×排放系数(公斤 CF <sub>4</sub> / 吨铝) 其中: 过电压系数 = 比例系数(公斤 CF <sub>4</sub> / 吨铝 × CE 每毫伏过电压) AEO = 阳极效应过电压(毫伏) CE = 电流效率(%)	阳极效应过电压
*: 斜率和过电压系数是在电解铝厂现场测量的基础上, 利用排放和操作参数估算得到的		

这些估算方法的准确度(不确定程度)从 1 级至 3 级依此增加(减少)[11], 因此最准确的结果由以下两种方法确定:

- **3a 级计算方法** - 现场连续监测 PFC 排放, 或者
- **3b 级计算方法** - 使用阳极效应持续时间和系数, 或者阳极效应过电压(采用基于每个电解铝厂现场测量所得的斜率系数或过电压系数), 计算 PFC 的排放量。

## 关于计算 CF<sub>4</sub> 排放量的斜率法和过电压法的比较

最优算法（斜率法或过电压法）的确定主要取决于铝厂所采用的阳极效应熄灭方法[3].

1. 斜率法适用于快速熄灭阳极效应。
  2. 过电压法适用于慢速、重复性地熄灭阳极效应。
- 对于在阳极效应过程中会连续排放 CF<sub>4</sub> 的电解槽，斜率法比过电压法更适用，原因如下：
    - ✓ 短暂、迅速被熄灭的阳极效应的 CF<sub>4</sub> 排放量取决于阳极效应持续时间和系数
    - ✓ 由于受阳极效应电压变化的影响，过电压法会更不准确。阳极效应电压会因操作参数的改变（如电解质高度，阳极表面状态，炭渣等等）而变化。
  - 对于 CF<sub>4</sub> 排放量变化较大的电解槽，过电压法比斜率法更适用，原因如下：
    - ✓ 慢速、重复性的阳极效应熄灭方法会因为多次的短路而导致 CF<sub>4</sub> 排放量变动很大。

铝厂如果由使用慢速、重复性的阳极效应熄灭方法改为使用快速阳极效应熄灭方法，应当考虑改用斜率法——因为该方法对于短暂的阳极效应更准确。

关于过电压对 PFC 排放速率的影响依然是有争议的。部分文献提出槽电压的变化不会影响 CF<sub>4</sub> 的排放，而是反映阳极气膜覆盖的物理变化或短路[3]。其它文献则认为 PFC 产生速率随阳极过电位高低的变化而变化[14]。

### 2.1.2 全氟化碳排放的目标值

在 2006 年成功实现每吨原铝生产 PFC 减排 80%（与 1990 年相比）的全球目标之后，铝工业将进一步减少生产每吨原铝的 PFC 排放量，目标是在 2020 年以前实现 PFC 排放比 2006 年减少 50%。各类电解铝技术的 PFC 排放目标值如图 2.1 所示[6, 15]。

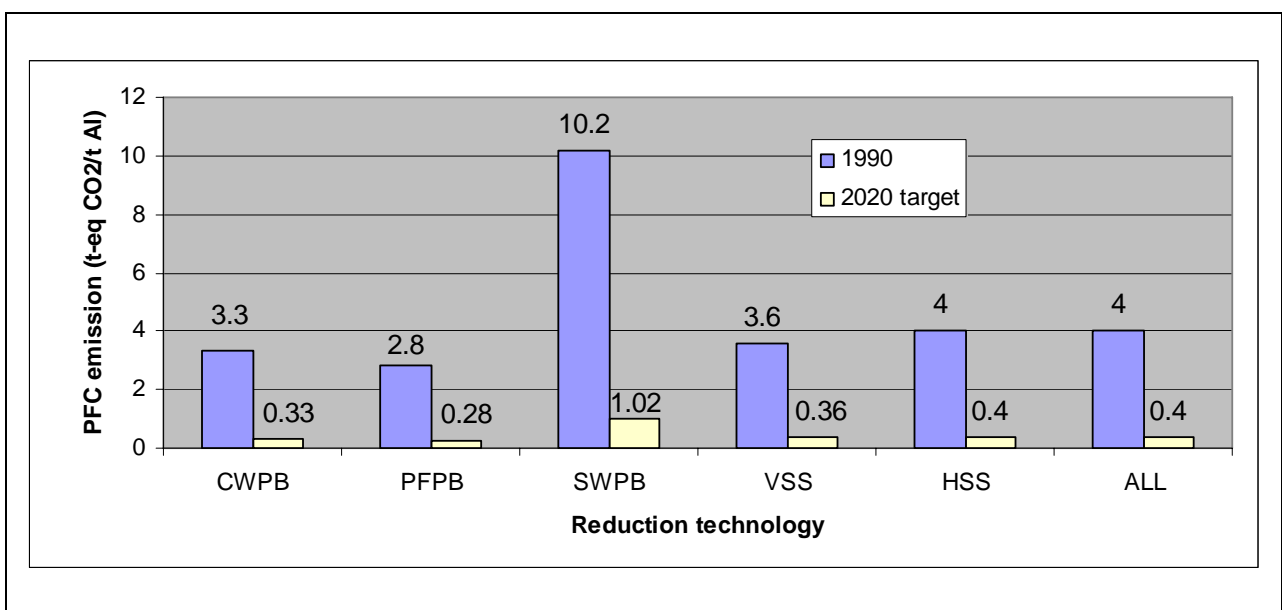


图 2.1: 国际铝协所设定的 PFC 排放目标值

从3级PFC排放计算方法可以看出：降低阳极效应持续时间和系数对于减少PFC排放非常重要。图2.2和2.3列出了2008年阳极效应的调查结果[16]。电解铝厂可参照此数据确定与其技术类型对应的阳极效应持续时间和系数的目标值，从而达到领先世界的阳极效应控制水平。

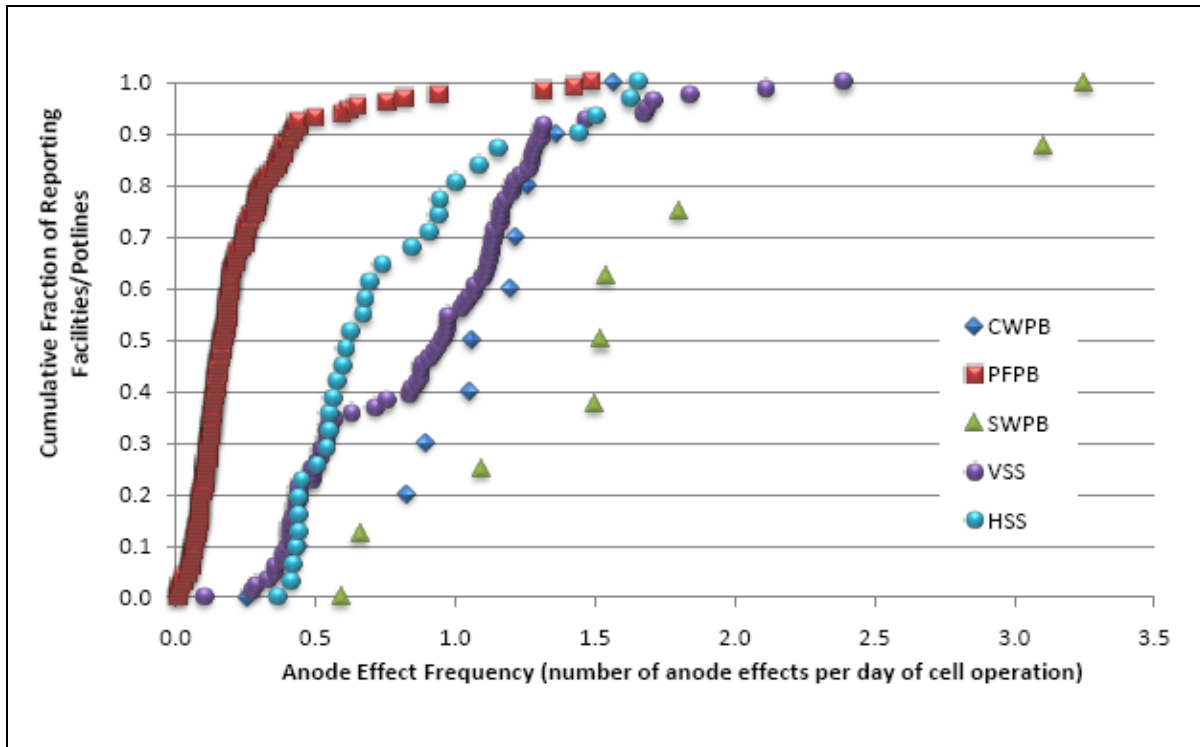


图 2.2: 不同电解铝技术的阳极效应系数平均值[16]

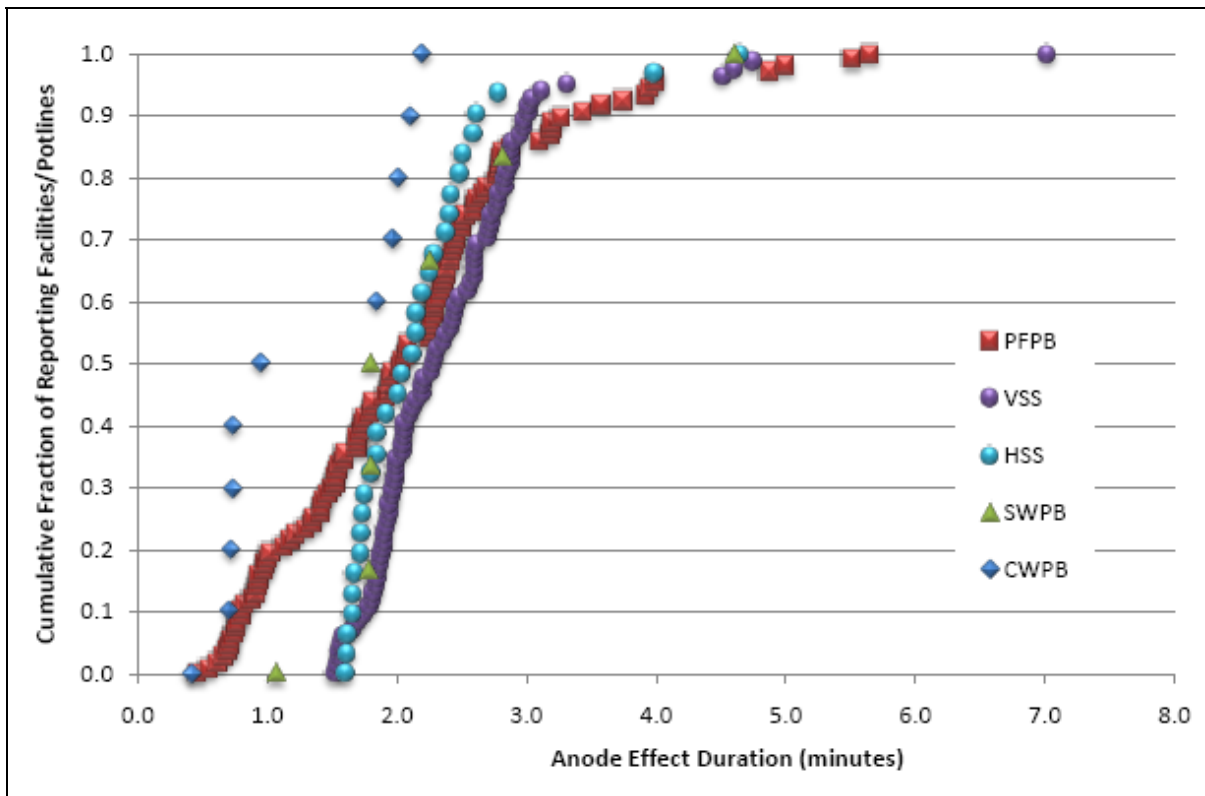


图 2.3: 不同电解铝技术的阳极效应持续时间平均值[16]

## 2.2 全氟化碳排放的影响因素

全氟化碳排放的影响因素汇总于表 2.5[3-5]，以下章节将详细阐述 PFC 的排放影响因素。

表 2.5: 影响全氟化碳排放的因素

因素	具体实例 / 说明
电解槽设计	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 电解槽技术类型</li> <li>• 电解槽磁场分布和补偿</li> </ul>
原料	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 氧化铝质量</li> <li>• 阳极质量</li> </ul>
工艺控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 下料方案</li> <li>• 阳极效应熄灭方案</li> <li>• 铝液量控制</li> <li>• 极距控制</li> <li>• 电解液总量 / 温度 / 化学成分控制</li> </ul>
电解槽操作	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 电系列电流变化</li> <li>• 更换阳极</li> <li>• 阳极覆盖</li> <li>• 除渣</li> <li>• 提升母线</li> <li>• 槽壳再覆盖</li> <li>• 出电解液 / 出铝</li> <li>• 电解槽启动</li> </ul>
机械维护	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 打壳装置</li> <li>• 下料器</li> <li>• 空气供应系统</li> <li>• 阳极夹具</li> <li>• 氧化铝输送系统</li> </ul>
铝厂规划	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 电解车间位置</li> <li>• 电解车间的电解槽数量</li> <li>• 烟气管道结构</li> <li>• 电解车间的屋顶结构</li> </ul>

### 2.2.1 电解槽设计

电解槽设计对 PFC 排放的影响汇总于表 2.6。

表2.6: 电解槽设计对PFC排放的影响

电解槽设计	说明
电解槽技术类型	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 上插自焙技术 (VSS)</li> <li>• 侧插自焙技术(HSS)</li> <li>• 中间下料预焙技术(CWPB)</li> <li>• 侧面下料预焙技术(SWPB)</li> <li>• 点式下料预焙技术(PFPB)</li> </ul> 不同的电解槽技术类型的 PFC 排放量不同，如图 2.4 所示。
铝电解槽磁场分布和补偿	电解槽液体流速会影响氧化铝的分布，而氧化铝的分布不均匀可能造成局部的阳极效应。

图 2.4 显示不同的电解槽设计具有不同的 PFC 排放量[16]。

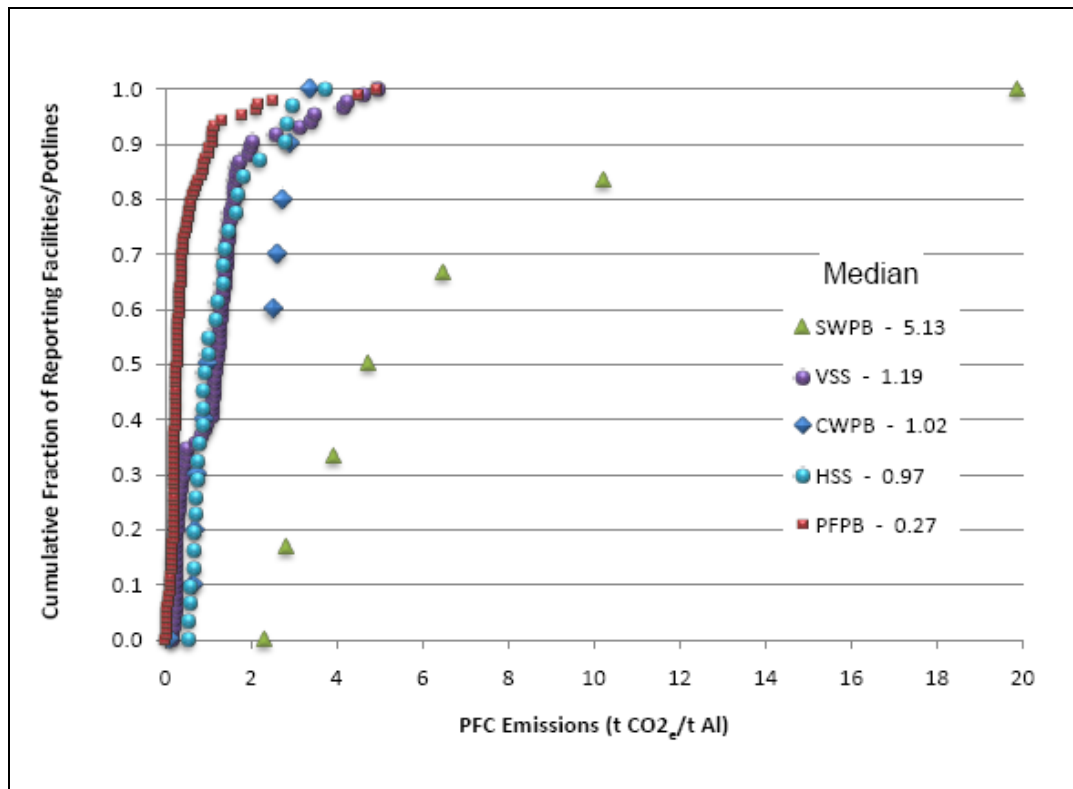


图 2.4: 不同电解槽技术类型全氟化碳排放量的调查累计概率图[16]

## 2.2.2 原料

### 氧化铝质量

氧化铝的质量会显著影响氧化铝在电解液中的溶解，从而影响将电解液溶解氧化铝的浓度维持在阳极效应临界浓度以上的能力。氧化铝的溶解在受电解槽状态影响的同时，跟氧化铝的特性也密切相关。表 2.7 列出了一些氧化铝的质量规范及其对氧化铝在电解质中的溶解所可能产生的影响 [17]。

表2.7: 氧化铝的质量规范及其对氧化铝溶解可能产生的影响

质量规范	作用与重要性
烧失量	<ul style="list-style-type: none"> <li>0°C 至 300°C—为吸附的易挥发的成分（可能在点式下料器下产生“喷粉”）；300°C 至 1000°C—绝大部分为 Al-O-H（氢氧基）化合物，是导致氟化氢气体产生的主要成份。</li> <li>至于引燃失水量，随氧化铝中易挥发成分的浓度增加，氧化铝溶解时间缩短。</li> </ul>
体积密度	<ul style="list-style-type: none"> <li>影响预定下料量与实际下料量的对应关系的精度</li> </ul>
休止角	<ul style="list-style-type: none"> <li>如果只用氧化铝作为覆盖料，休止角将影响阳极覆盖料的性能。休止角还会影响氧化铝的流动性、填充存储容器的能力，以及实际的送料量。</li> </ul>
粒度分布	<ul style="list-style-type: none"> <li>影响氧化铝性质的一致性、粉尘释放倾向（细粉）、电解槽对氧化铝（粗粒）的溶解能力。</li> <li>当细粉含量高时，氧化铝的流动变得缓慢且不一致，这会导致氧化铝的结块和偏聚，从而不利于氧化铝的溶解。</li> </ul>
B. E. T 表面积	<ul style="list-style-type: none"> <li>影响吸附氟化氢气体的能力。氧化铝表面积的减少可能导致电解质在氧化铝周围凝固冻结，从而减缓氧化铝溶解。</li> </ul>
Alpha 含量	<ul style="list-style-type: none"> <li>是 Al(OH)<sub>3</sub> 转换成最稳定氧化铝形态的量度；是特定焙烧方法所得氧化铝表面积的辅助量度；影响结壳倾向。</li> <li>和含 γ 相比较多的氧化铝相比，含 α 相比较多的氧化铝不易溶解，容易凝聚并沉积在阴极表面。因此，含 α 相比较多的氧化铝需要更高的电解质过热度 and 搅拌才能迅速溶解。</li> </ul>
磨损指数	<ul style="list-style-type: none"> <li>反映多粒状的材料磨损至更细小粒径范围的倾向性，小粒径可能导致氧化铝的溶解不良。</li> </ul>
漏斗流动试验	<ul style="list-style-type: none"> <li>测试氧化铝的流动性能</li> <li>流动性好的氧化铝的分散能力好，因此溶解快。</li> </ul>

## 阳极质量

阳极失效会严重影响电解槽的电流分布，从而可能导致阳极效应和 PFC 的排放。阳极失效包括：阳极被 CO<sub>2</sub> 氧化，阳极顶部被空气氧化（阳极氧化）和阳极开裂。因此，良好的阳极质量对于防止阳极失效十分重要。

表 2.8 列出了一些阳极质量规范及其对 PFC 排放的影响。表 2.9 列出了阳极性能的检测方法、世界上的阳极质量范围和优质阳极的目标值[18]。

表2.8：阳极质量规范及其对PFC排放的影响

性能	说明
CO <sub>2</sub> 反应活性	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 阳极与 CO<sub>2</sub> 发生氧化反应会产生炭粒（炭渣），炭渣漂浮在电解液中可能影响电解槽的电流分布，从而导致局部阳极效应和 PFC 的排放。</li> <li>• CO<sub>2</sub> 反应活性的主要影响因素为：阳极原料特性；生阳极配方；阳极最终焙烧温度和电解过程中电解液的温度[19]。</li> </ul>
阳极氧化	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 严重的阳极氧化会导致阳极在电解液中浸没面积的减少，从而导致局部阳极效应和 PFC 的排放。</li> <li>• 阳极氧化速率的影响因素为：阳极原料的特性（如钠含量）；阳极最终焙烧温度；以及覆盖料的有效性。</li> </ul>
阳极开裂	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 阳极开裂可能严重干扰电解槽的电流分布并导致 PFC 的产生。</li> <li>• 阳极开裂的主要影响因素为：阳极原料的特性，特别是石油焦炭的特性；生阳极配方；阳极成型过程；阳极焙烧升温速度。电解槽设计和电解槽操作参数也可能导致阳极开裂[20]。</li> </ul>
尺寸	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 如果将尺寸不合格的阳极放入电解槽，会干扰电解槽的电流分布，可能导致电流密度局部升高，从而可能导致局部阳极效应和 PFC 的排放。</li> <li>• 阳极尺寸的影响因素有：阳极焙烧过程和阳极成型过程中阳极糊配料的准确性。</li> </ul>
表面平整度	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 最重要的是底面的平整。底面不平整通常反映阳极块内有结构上的缺陷，例如离阳极底面几厘米处可能有空洞。该空洞会妨碍电流正常通过阳极，造成电解槽里其它阳极的底面电流密度升高，从而可能导致 PFC 的排放。</li> <li>• 阳极表面平整度的主要影响因素为窑炉维护和焙烧过程中的操作。</li> </ul>
电解质夹杂	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 阳极内的电解质夹杂可能干扰电解槽内的电流分布，从而导致局部阳极效应和 PFC 的排放。</li> <li>• 阳极内的电解质夹杂可能来自残极清理过程和炭块回收操作。</li> </ul>

表 2.9: 预焙阳极—世界质量范围和优质阳极目标值 [21]

特性	检测方法	单位	世界质量范围	优质阳极目标值	
				平均值	2 $\sigma$
视密度 (焙烧后)	ISO 12985-1	kg/dm <sup>3</sup>	1.50-1.62	≥1.58	≤0.02
电阻率	ISO 11713	μΩm	51-74	≤55	≤4
抗折强度	ISO 12986-1	MPa	4-14	≥12	≤3
抗压强度	ISO 18515	MPa	30-65	≥45	≤12
静态弹性模量	RDC-144 *)	GPa	3.0-6.5	5-5.5	≤0.4
热膨胀系数	ISO 14420	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	3.6-4.6	≤4.1	≤0.4
热导率	ISO 12987	W/mK	3-5	4.2	≤0.5
二甲苯中真密度	ISO 9088	kg/dm <sup>3</sup>	2.05-2.10	≥2.08	≤0.02
空气渗透率	ISO 15906	nPm**) )	0.3-8	≤0.9	≤0.9
CO <sub>2</sub> 反应率 残余 氧化 脱落	ISO 12988-1	%	75-96	≥92	≤4
		%	0.2-14	≤2	≤2
		%	4-15	≤6	≤3
空气反应率: 残余 氧化 脱落	ISO 12989-1	%	55-95	≥80	≤10
		%	1-12	≤3	≤4
		%	4-35	≤15	≤6
*) R&D Carbon Ltd.					
**) nPm= nano perm, 1nPm=1 达西/9.87					

### 2.2.3 工艺控制

表 2.10 列出了可能影响 PFC 排放的工艺控制参数。

表2.10: 可能影响PFC排放的工艺控制参数

参数	规格说明
下料控制方案	<ul style="list-style-type: none"> <li>下料过多: 产生氧化铝沉淀, 影响电流分布, 从而导致局部阳极效应和 PFC 的排放[22-24]。</li> <li>下料不足: 电解液内的氧化铝不足将会导致阳极效应和 PFC 的排放。</li> </ul>
阳极效应熄灭方案	<ul style="list-style-type: none"> <li>PFC 的排放率受到阳极效应熄灭策略的影响 (“快速”或”慢速”)。</li> </ul>
电解液总量控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>可能影响电解槽内的电流密度。电解液总量过低会导致阳极浸没面积的减少, 阳极底面的电流密度增大, 导致阳极效应和 PFC 的排放。</li> </ul>
电解液化学成分控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>影响过热度、氧化铝的溶解和阳极长包[25], 电解液化学成分偏差可能导致局部阳极效应和 PFC 的排放。</li> </ul>
电解液温度控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>电解液温度过低不利于氧化铝的溶解而产生氧化铝沉淀, 干扰电流分布而导致局部阳极效应和 PFC 的排放。</li> <li>电解液温度过高会产生更多的炭渣, 干扰电流分布而导致 PFC 的排放。</li> </ul>
铝液总量控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>铝液总量控制会影响电解槽的热平衡。铝液总量太多可能造成电解液降温, 减少氧化铝的溶解而导致氧化铝沉淀和 PFC 的排放。铝液总量太少可能造成电解液温度的增加, 产生更多的炭渣而导致 PFC 的排放。</li> <li>铝液总量还可能影响电解槽内的电流分布。当铝液总量太少时可能造成更大的铝液波动(铝液表面变形), 铝液流动平均速度加快, 铝液/电解液界面不稳定性增加。铝液波动的变化会导致电解槽内极距变化, 从而影响阳极电流分布[26], 由此可能导致局部阳极效应。</li> </ul>
极距控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>当极距减少至低于临界值时, 阳极可能长包[25], 导致 PFC 的排放。</li> <li>极距还可能影响电解液的温度, 从而导致 PFC 的排放(如上文所述)。</li> </ul>

#### 阳极效应熄灭方案

阳极效应是 PFC 的来源, 而 PFC 是促进全球变暖的原因之一。除了引起环境恶化, 阳极效应还有其它的负面影响, 包括: 增加能耗, 降低电流效率, 槽壳破裂而增加阳极氧化, 增加氟化氢排放, 增加人工干预, 阳极效应人工熄灭时操作工安全的风险增加, 电解液溢出和破坏电解车间地板, 并增加电解槽过早失效的风险 [27]。因此, 减少阳极效应持续时间和系数已成为电解铝工业节能减碳主要的挑战之一。

熄灭阳极效应通常是通过降低母线直到阳极的底面和铝液接触产生电短路。

- 单靠复原氧化铝的浓度并不能自动熄灭阳极效应[28]。
- 自动熄灭阳极效应的成功率一般大于 97%[29]。
- 中断电流能熄灭阳极效应[30]。

在电解铝行业，对于预焙槽主要有两种自动熄灭阳极效应的方法：快速和慢速阳极效应熄灭法。这两种方法会导致在阳极效应过程中完全不同的 PFC 排放率[3]。

### 快速阳极效应熄灭法

- 阳极效应自动熄灭程序在探测到阳极效应后 10 秒内启动；
- 快速下料；
- 阳极母线大幅度下降直到多个阳极底面和波动的铝液接触，从而熄灭阳极效应；
- 提升阳极母线直到电解槽恢复到正常的槽电压和电阻设定值。

当预焙槽使用快速阳极效应熄灭法时，PFC 排放率的变化近似于电解槽的电压曲线：

- 对于短暂的阳极效应， $CF_4$  排放量几乎不变（16-20%  $CF_4$ ），阳极效应电压偏高。
- 在阳极效应熄灭后， $CF_4$  的排放立即停止，阳极效应电压锐减（ $<4V$ ）。
- $CF_4$  的排放可能再度发生，但会随阳极母线的再次下降而迅速终止。
- 快速熄灭阳极效应时，通常  $CF_4$  的排放量几乎不变。

### 慢速、反复的阳极效应熄灭法

- 启动阳极效应自动熄灭程序之前有等待周期；
- 快速下料；
- 阳极升降缓慢而逐步地进行，直到多个阳极底面和波动的铝液产生接触，从而熄灭阳极效应；
- 提升阳极母线直到电解槽恢复到正常的槽电压和电阻设定值。

当预培槽使用慢速、反复的阳极效应熄灭法时，PFC 的排放率有如下特点：

- 在初始的等待周期内（阳极下降之前）， $CF_4$  排放量几乎不变且阳极效应电压偏高（ $>30V$ ）。
- $CF_4$  的排在产生电短路后立刻停止，阳极效应电压锐减。但通常会在阳极母线上升后再次排放  $CF_4$ 。一般需要 3 至 4 次的下降动作才能熄灭阳极效应。
- 一般慢速、反复的阳极效应熄灭法所产生的多次电短路会导致  $CF_4$  的排放和阳极效应电压的极不规律的变化。

快速阳极效应熄灭法会增加铝液的波动，而导致氧化铝的快速溶解。因此，阳极效应引起的电解质温度和过热度的增加不大。另一个有利因素是因为电解质液面升高，从槽壳所溶解的额外氧化铝会造成电解液里的氧化铝浓度升高。由于电压的锐减及随后的低电压时期，总能量输入降低，进一步支持了通过阳极升降来熄灭阳极效应的策略[31]。

在一些情况下，阳极效应自动熄灭程序会因为阳极底面存在的钝化膜而无法熄灭阳极效应。这时需要使用木棒在阳极下搅动电解质和铝液的界面。氧化铝中水分和挥发性有机物的剧烈作用有助于氧化铝的溶解，并有助于铝液与阳极接触形成所需的短路。如果尝试单独用移除气膜的方法来熄灭阳极效应（例如使用压缩空气），通常会失败或见效慢。

## 2.2.4 生产操作

表 2.11 列出了可能影响 PFC 排放的生产操作因素。

表 2.11: 影响 PFC 排放的操作因素

因素	说明
电解系列电流变化	<ul style="list-style-type: none"> <li>增加电解系列电流会改变电解槽磁场和铝液的流动模式，可能造成阳极长包而导致 PFC 的排放[25]。</li> <li>一些较先进的铝厂实施了功率调节。此方法在用电高峰期降低电解系列电流以减少电耗，从而降低成本。该策略在恢复电解系列电流至满负荷时需要谨慎的控制，以避免阳极效应的发生。</li> </ul>
换极	<ul style="list-style-type: none"> <li>换极时可能产生多个阳极效应[29]。</li> <li>换极时电解槽内的阳极底面的电流密度可能会增加，从而导致阳极效应和 PFC 的排放。</li> </ul>
阳极覆盖	<ul style="list-style-type: none"> <li>即使是质量最好的阳极，若是覆盖不良还是可能会失效。</li> <li>优良的阳极覆盖能保护阳极不被氧化，减少因阳极失效所造成的 PFC 排放。</li> <li>阳极覆盖对于保持电解槽的热平衡也很重要。如果没有阳极覆盖，电解液温度会降低，从而降低氧化铝溶解度并引发阳极效应。</li> </ul>
除渣	<ul style="list-style-type: none"> <li>预焙槽内炭渣是常见的。电解槽内积聚过多的炭渣可能产生的后果有：因极距减小而导致铝产量减少、阳极长包、电解槽过热和氧化铝溶解不良等。</li> <li>因此炭渣在电解液中积聚时需要除渣，否则会增加 PFC 的排放。</li> </ul>
出电解液 / 出铝	<ul style="list-style-type: none"> <li>因意外取出过量电解液 / 铝液会减少阳极浸没面积，从而导致阳极底面的电流密度增加，引发阳极效应[31]。</li> </ul>
提升母线	<ul style="list-style-type: none"> <li>提升母线时阳极松脱（阳极夹具松动）会严重干扰电流分布。此时其它的阳极必须传导更多的电流，从而导致局部电流密度增加和 PFC 排放。</li> </ul>
槽壳重新覆盖	<ul style="list-style-type: none"> <li>阳极效应发生时，在自动熄灭阳极效应的过程中母线快速下降可能导致槽壳开裂，槽壳裂缝下的阳极会氧化。传导电流的阳极面积因此变小，从而可能引发阳极效应和 PFC 的排放。</li> </ul>
电解槽启动	<ul style="list-style-type: none"> <li>电解槽启动时所产生的阳极效应大多数是因为阴极和阳极的温度太低。这会造成添加的电解液发生凝结，从而使阳极底面的电流密度增加。使用石墨化阴极的电解槽在启动时的阳极效应系数会比较高[29]。</li> </ul>

## 2.2.5 设备维护

表 2.12 列出了可能影响 PFC 排放的设备维护问题。

表 2.12: 影响 PFC 排放的设备维护 [29]。

设备	说明
打壳装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>打壳装置的尖端磨损可能导致下料孔打孔失败，导致氧化铝无法进入电解质，从而引发阳极效应和 PFC 的排放。</li> <li>凝结在打壳装置尖端的电解质会妨碍按时按量下料。</li> </ul>
下料系统	<ul style="list-style-type: none"> <li>因为零件磨损，导致压缩空气由气管或气缸泄露。</li> <li>由于下料系统中垫片或其它零件磨损，导致电解槽之间下料差异过大。这不利于跟踪下料量并进行更正。</li> <li>下料漏斗没有对准下料孔。</li> </ul>
氧化铝输送系统	<ul style="list-style-type: none"> <li>输送至电解车间的氧化铝重量的突然变化。</li> <li>典型的问题为突然间大量输送超细氧化铝粉（至一个或多个电解槽）。超细氧化铝粉使氧化铝溶解度降低，导致电解槽不稳定和阳极效应系数的增加。</li> <li>使用浓相输送系统的电解槽系列较少出现阳极效应。</li> </ul>
阳极夹具	<ul style="list-style-type: none"> <li>损坏的阳极夹具会造成无法安装阳极。因此电解槽内其余的阳极的底面电流密度会增加，从而导致阳极效应和 PFC 的排放。</li> </ul>

## 2.3 全氟化碳排放达标的关键作业实践

### 2.3.1 原料

表 2.13 列出了控制原料质量的关键。

表 2.13: 减少 PFC 排放的原料质量控制。

原料	减少 PFC 排放的关键
氧化铝质量控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>小于 20<math>\mu\text{m}</math> 粒级的氧化铝（超细粉）会降低氧化铝溶解度，因此必须尽量减少此粒级的氧化铝 [32]。</li> <li>应当避免水合物（培烧不足所产生的结晶水），其会增加氧化铝粉尘（喷粉）和分布不均。</li> <li>应当避免氧化铝松散体密度的变化，因其会直接导致下料量的差异，从而不利于准确控制氧化铝下料。</li> </ul>
阳极质量控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>阳极的质量规范可参照表 2.9</li> <li>回收残极的铝厂应当：(i) 彻底清洁残极（去除所有凝固的电解质）；(ii) 拒收任何曾经掉入电解液的炭块包括因氧化而掉落的残极块；接箍材料和炭渣都必须丢弃。</li> </ul>

### 2.3.2 工艺控制

表 2.14 列出了减少 PFC 排放的工艺控制的关键因素。

表 2.14: 减少 PFC 排放的工艺过程控制的关键因素。

参数	操作实践
下料控制策略	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 导致下料速率不确定的因素包括[28]:               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 氧化铝下料重量差异（假定为等重下料）；</li> <li>○ 氧化铝从送料斗到电解液的传输量差异（假定为 100% 传输量）；</li> <li>○ 氧化铝溶解度差异（假定为完全溶解）；</li> <li>○ 其它氧化铝来源（沉淀的氧化铝，槽壳和阳极覆盖料）；</li> <li>○ 电流效率（假定电流效率恒定）；</li> <li>○ 电解液质量（假定电解液质量恒定）。</li> </ul> </li> <li>● 以上不确定因素的真实值应当通过分析作业统计数据 进行确定，以改进控制算法，从而减少阳极效应系数 和氧化铝的沉淀。</li> </ul>
阳极效应熄灭策略	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 是采用“快速”或是“慢速”的阳极效应熄灭法？</li> <li>● 在熄灭阳极效应的操作中应当避免下料过量，以免产 生氧化铝沉淀。</li> </ul>
极距控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 极距必须控制在一个最优值以减少 PFC 排放，同时并 不减小电流效率。</li> <li>● 极距过小可能导致 PFC 排放。</li> </ul>
电解液总量控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 应当根据电解槽的热平衡和物料平衡确定最佳的电解 液总量。</li> </ul>
电解液化学成份控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 应当监控电解质的化学成份，并根据电解槽的状况加 以调整。</li> </ul>
电解液温度控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 电解质的温度应当稳定在最佳范围内（950–970℃）。</li> </ul>
铝液总量控制	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 最佳的铝液总量应该根据电解槽的热平衡和物料平衡 进行确定。</li> </ul>

### 2.3.3 改进生产操作

表 2.15 列出了为减少 PFC 排放改进操作的建议。

表 2.15: 改进生产操作以减少 PFC 排放

因素	操作说明
电解系列电流变化	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 下料应作出相应调整。</li> <li>• 恢复满负荷运行时应当谨慎控制。</li> </ul>
换极	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 换极之前，电解槽内应当增加氧化铝的下料[28]。</li> <li>• 换极之前，在阳极组装车间应当先目测阳极质量，包括：阳极表面平整度、尺寸、阳极开裂和电解质夹杂。任何有瑕疵的阳极不能装入电解槽[33]。</li> <li>• 换极操作时间越短越好。</li> </ul>
阳极覆盖	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 阳极覆盖料应当使用正确的材料、正确的粒度。</li> <li>• 阳极覆盖料的厚度应当是正确的。</li> <li>• 阳极覆盖料应当质量一致、小心控制、均匀地铺盖在阳极上[34]。</li> </ul>
除渣	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 应当定期除渣，以防止炭渣的积聚。</li> </ul>
出电解质 / 出铝	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 应避免过量出电解液/出铝。</li> <li>• 出铝时可以用手动或自动的方式降低阳极，以确保足够的阳极浸没面积，从而保持阳极电流密度的一致性。</li> </ul>
提升母线	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 应小心操作以防止阳极松脱。</li> </ul>
阳极重新覆盖	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 熄灭阳极效应后，应检查槽壳是否有裂缝，如果有，必须进行覆盖。</li> </ul>
电解槽启动	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 培烧阴极至更高的温度，并使温度分布均匀。</li> </ul>

### 2.3.4 改进维护

表 2.16 列出了关于减少 PFC 排放的改进维护的建议。

表 2.16: 改进维护以减少 PFC 排放

设备	说明
打壳装置	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 定期检查打壳装置，确定没有尖端磨损和电解质积累。磨损的打壳装置应尽快更换，必要时清理凝结的电解质。</li> </ul>
下料系统	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 定期检查压缩空气是否因气管或气缸的零件磨损等原因而漏气。</li> <li>• 定期检查 / 更换垫片和下料系统的其它零件，以防止不同电解槽之间下料量差异过大。</li> <li>• 确认氧化铝下料导管正确引入下料孔。</li> </ul>
氧化铝输送系统	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 应当保证氧化铝输送至电解车间的一致性。使用浓相输送系统的电解槽系列较少出现阳极效应[29]。</li> <li>• 应该尽量避免输送系统和料箱里的氧化铝分层，这会造成超细氧化铝粉浓度暂时性偏高[32]。</li> </ul>
阳极夹具	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 损坏的阳极夹具应当尽快修好。</li> </ul>

## 3.0 影响全氟化碳排放的外界因素

### 3.1 氧化铝供应

为保持电解液氧化铝浓度的一致性，以避免阳极效应和氧化铝的沉淀，需要确保氧化铝在电解液的迅速溶解。然而，如 2.2.2 节所述，氧化铝的溶解受很多因素的影响，包括电解液水平 / 温度 / 化学成分、下料控制策略、氧化铝的质量和输送（如图 3.1 所示）。为准确控制氧化铝的溶解，工作系统和工艺输入必须始终控制在规范内。

氧化铝的质量对于其在电解质中的溶解有重要的影响。氧化铝特性的任何变化都可能对电解过程产生负面影响，例如引发阳极效应。

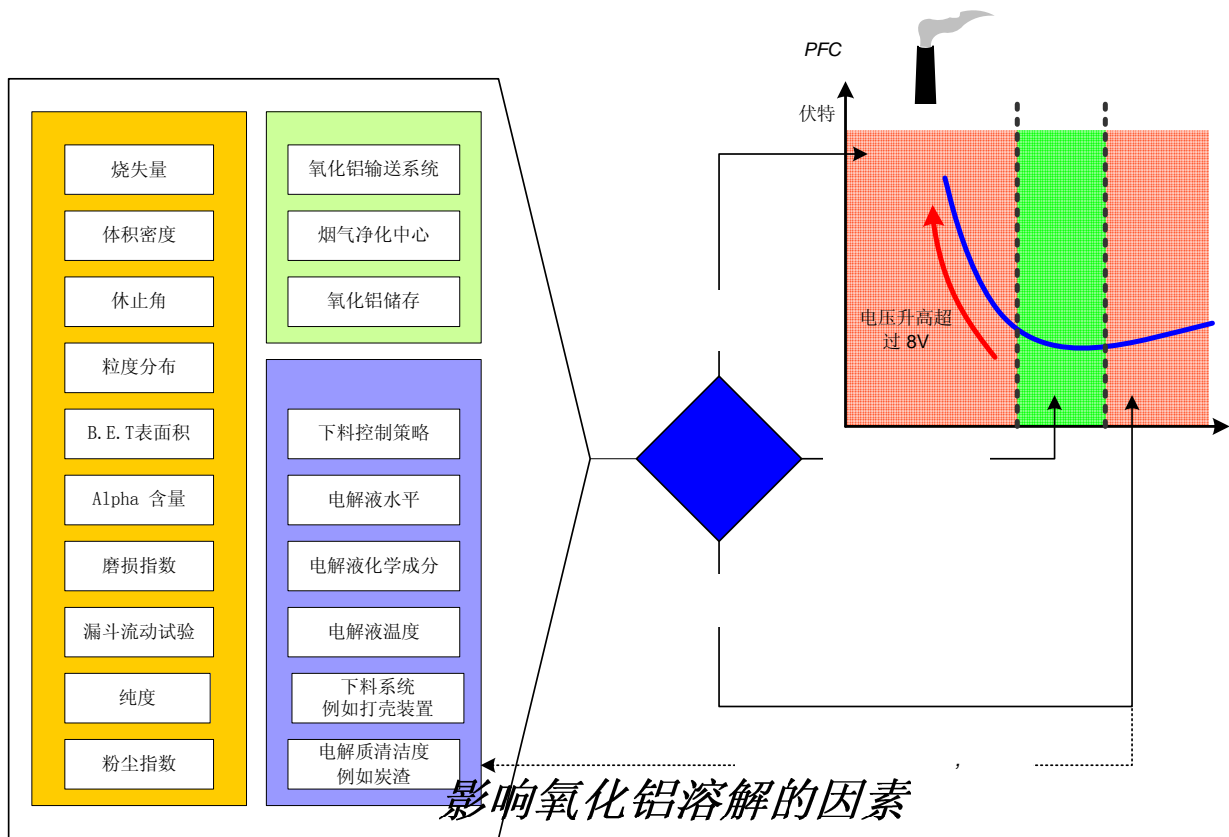


图 3.1: 氧化铝溶解的影响因素

#### 氧化铝的质量

#### 生产过程

图 3.2 显示了改变氧化铝供货影响阳极效应系数的例子。针对这种情况，电解铝厂必须对电解槽控制参数作出相应调整以抵消氧化铝质量的变化。该举措降低了阳极效应系数。

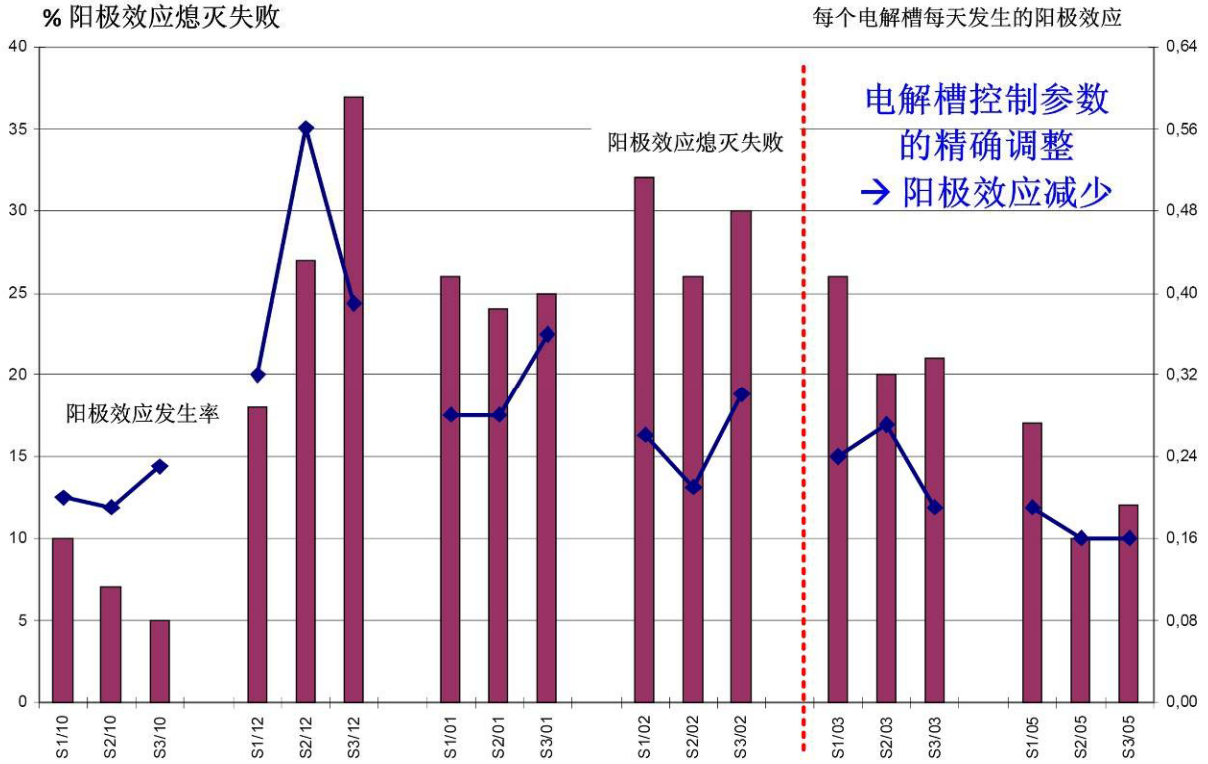


图 3.2: 改变氧化铝供货对阳极效应系数的影响。  
因为体积密度的减少, 氧化铝下料剂量从 970 克减少至 930 克, 从而导致阳极效应系数的增加[35]。

图 3.3 是另一个改变氧化铝供货影响阳极效应发生率的例子。和氧化铝 F 比较, 氧化铝 E 导致更高的阳极效应系数, 从而导致更多的 PFC 排放。

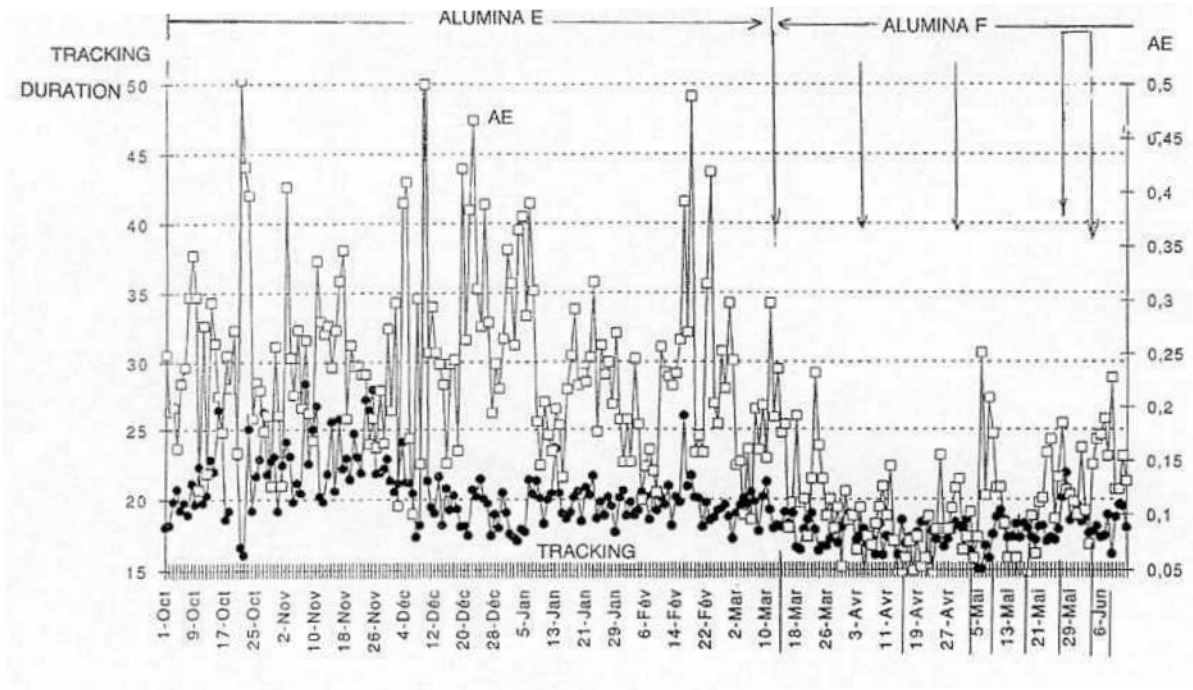


图 3.3: 改变氧化铝供货对阳极效应系数的影响[35]

## 氧化铝供应商和用户的责任

任何氧化铝性质的变化都应该让各方知晓并进行说明。这是氧化铝供应商和用户的共同责任，具体包括：

- 氧化铝供应商必须提供有关国际标准（如 ISO，如表 3.1 所示）所要求的特性数据。
- 若是不同批次氧化铝的性质有变化，供应商必须通知铝厂。
- 铝厂必须检验到货的氧化铝，对供应商提供的特性数据进行验证。
- 需要实施适应氧化铝性质变化的反应系统，把对电解槽的干扰降到最低。

表 3.1: 测定氧化铝特性的 ISO 标准

特性		金属铝生产用氧化铝的 ISO 标准	
化学成份分析, %	SiO <sub>2</sub>	ISO 1232:1976	测定氧化硅含量-还原硅钼酸盐分光光度法
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ISO 805:1976	测定铁含量-1, 10 邻二氮杂菲光度法
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ISO 1618:1976	测定钒含量-N-苯甲酰-N-苯胍光度法
	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ISO 1617:1976	测定钠含量-火焰发射分光光度法
	CaO	ISO 2070:1997	测定钙含量
	MnO	ISO 3390:1976	测定锰含量-火焰原子吸收法
	ZnO	ISO 2071:1976	测定锌含量-火焰原子吸收法
		ISO 2072:1981	测定锌含量-1-(2-吡啶偶氮)-2 萘酚光度法
	TiO <sub>2</sub>	ISO 900:1977	测定钛含量-二安替吡啉甲烷光度法
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ISO 2829:1973	测定磷含量-还原磷钼酸铵分光光度法	
磨损指数		ISO 17500:2006	测定磨损指数
BET 表面积		ISO 8008:2005	氮吸收法测定比表面积
烧失量 300-1000°C		ISO 806:2004	测定 300 °C 和 1000 °C 的烧失量
粒度分布	+100 mesh	ISO 2926:2005	45 微米-150 微米的粒度分析-筛分法
	+ 200 mesh		
	+ 325 mesh		
	-20 microns	ISO 23202:2006	通过 20 微米孔筛的颗粒的测定
体积密度		ISO 903:1976	未夯实密度的测定
休止角		ISO 902:1976	测定休止角
其它	ISO 2073:1976		分析用溶液的制备-加压下的盐酸反应法
	ISO/DIS 12315		电解铝用氧化铝中 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量的测定
	ISO 2927:1973		取样
	ISO 802:1976		试样的制备与储存



## 3.2 阳极供应

供给电解车间使用的阳极是在炭素厂生产的，炭素厂包括以下主要区域：

- 石油焦存储和处理
- 沥青存储和处理
- 阳极糊车间
- 阳极焙烧炉
- 阳极组装车间
- 烟气净化中心

这些区域构成了阳极生产回路，如图 3.5 所显示。

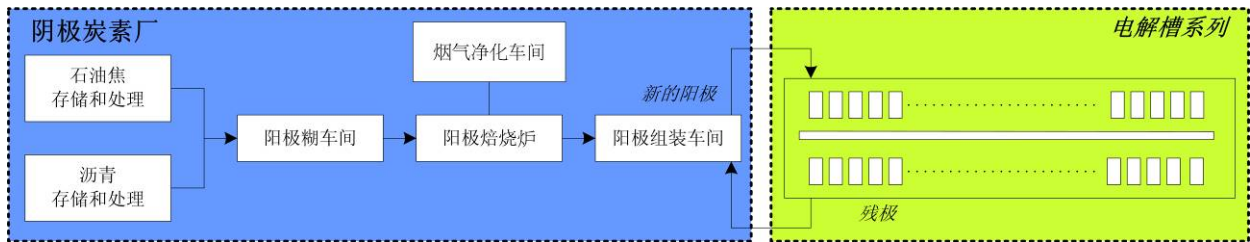


图 3.5: 典型的阳极生产回路

### 阳极生产回路故障及其对 PFC 排放的影响

炭素厂的每一个区域在阳极生产中都有特定的功能。任何区域的故障都可能导致劣质阳极的产生。图 3.6 说明了炭素厂的故障如何导致 PFC 的排放。

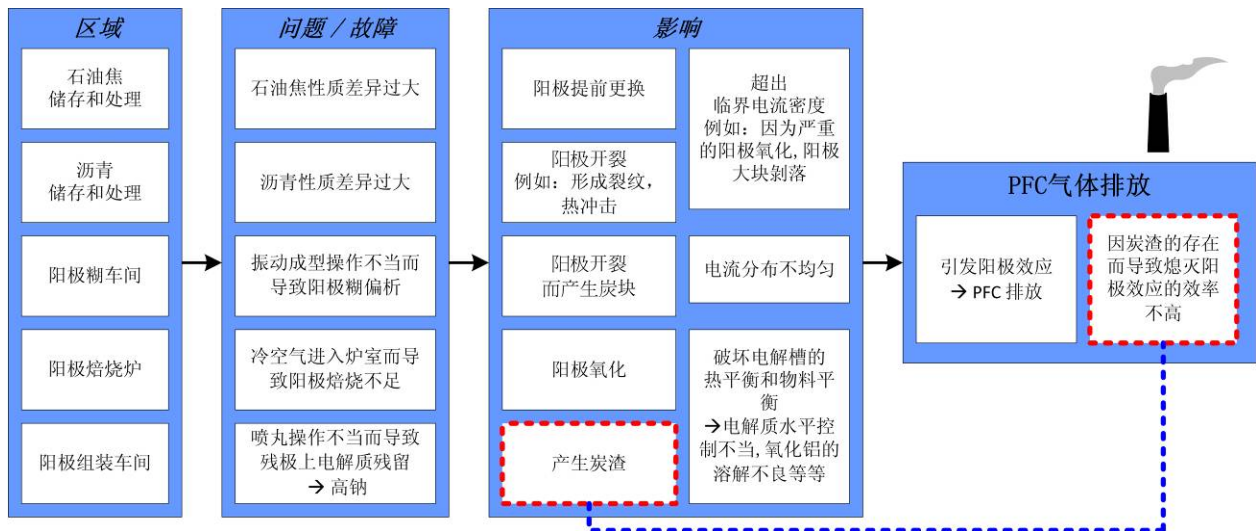


图 3.6: 可能导致 PFC 排放的炭素厂故障示例

## 建立阳极生产影响 PFC 排放的意识

非常重要的一点是：炭素厂的所有员工应当了解他们的作业对 PFC 排放的影响。因此，有必要在整个电解铝厂范围内开展教育和培训，以帮助员工建立减少 PFC 排放的意识。

教育和培训可以不同方式进行：

- 利用如图 3.6 的流程图解释炭素厂运营对 PFC 排放的影响。这些流程图可以放置在炭素厂区内，如午餐室，控制室和办公室。
- 由铝厂技术人员或工业界顾问对炭素厂员工进行定期的讲座。
- 由铝厂管理人员按照流程图和讲座内容对炭素厂的运营进行考核。

在整个铝厂内建立减少 PFC 排放的意识是一个持续的过程。铝厂认识到这一点并在日常工作中宣传这个概念是非常重要的。

## 3.3 破碎电解质供应

破碎电解质与氧化铝混合而组成阳极覆盖料，用于保持电解槽的热平衡与物料平衡。日常保证充足的破碎电解质供应对于以下作业十分重要：

- 换极与阳极覆盖
- 电解液水平控制

图 3.7 显示了典型的破碎电解质供应回路图，其包括以下的关键步骤：

- 步骤 1：在阳极组装车间清除残极上的槽壳
- 步骤 2：槽壳由传送带送往电解质处理厂生产破碎电解质
- 步骤 3：破碎电解质与新鲜氧化铝混合

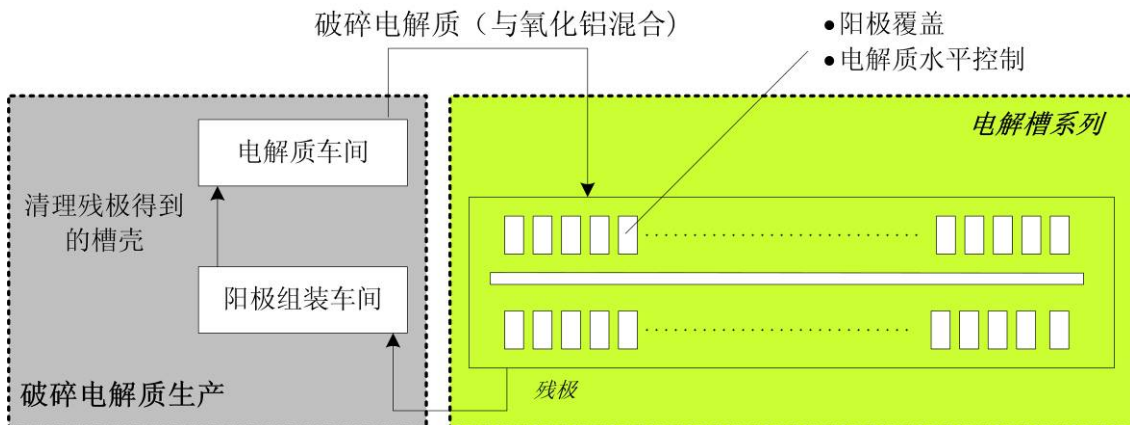


图 3.7：典型的破碎电解质供应路线规划图

### 电解液水平控制

阳极覆盖料中的破碎电解质会补充电解槽运行过程中所消耗的电解质（例如氟化物排放，换极）。电解液水平过低会造成氧化铝溶解不良，更严重时可能导致阳极电流密度过高，这都会引发阳极效应并导致 PFC 排放。

如果破碎电解质供应不足，一些铝厂会用氧化铝代替。此做法会引发一些问题，如电解质液水平过低。图 3.8 显示了覆盖料中氧化铝含量的增加对电解质水平的影响。

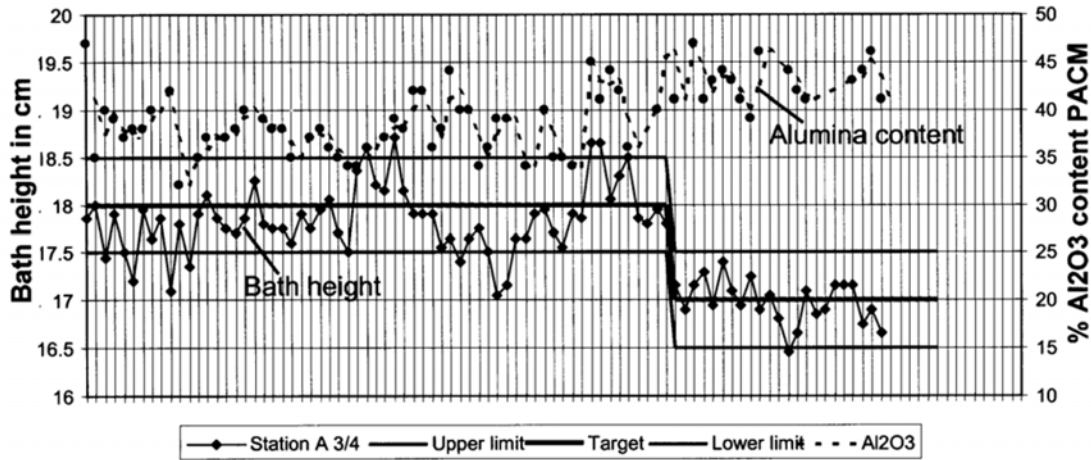


图 3.8: 阳极覆盖料中氧化铝含量对电解质水平的影响[37]

在电解质水平过低时，一些铝厂会直接从出铝口将破碎电解质添加到电解液中。

### 破碎电解质的粒度

破碎电解质具有正确的粒度是非常重要的。一般而言，用于阳极覆盖料的破碎电解质应当易于铺盖和耙平。覆盖阳极时，应该将覆盖料均匀地铺在阳极上，包括阳极钢爪的下方。

### 炭污染

应该避免破碎电解质的炭污染。电解质供应回路中不应该有来自残极的炭。阳极覆盖料中的炭颗粒若是掉入电解液会形成炭渣。如前所述，炭渣会导致 PFC 排放。应当定期检查破碎电解质中是否有炭污染。

## 3.4 电源供应

电解槽的电流不宜有波动。电流波动会影响电解槽的热平衡，随后影响物料平衡。从而可能引发阳极效应，导致 PFC 排放。

- 电解槽的电流增加会导致阳极电流密度的增加。如果超过了临界电流密度，可能引起阳极效应。
- 电解槽的电流减少可能会导致电解质的冷却和凝固，从而降低氧化铝的溶解度。此时如果电流突然回升将可能引发阳极效应。

电解槽的生产操作必须有可靠稳定的电源。然而，一些铝厂可能受到高电价或电源不稳的影响 [38]。因此，建立一个有效的、针对供电不稳的响应系统是非常重要的。

## 4.0 全氟化碳排放的综合管理系统

---

### 4.1 引言

在 PFC 排放管理减排指南的第 1-3 章讨论了控制 PFC 排放的重要性、产生途径和控制 PFC 排放的关键因素与指标。第 4 章则是为工程师和管理人员提供 PFC 排放的综合管理系统的概念。

一般认为，PFC 排放只与电解车间有关系，因为在电解车间直接产生、排放与测量 PFC。然而，PFC 排放的根本原因也有可能和电解车间以外的部门有关。

*因此，控制并减少 PFC 的排放是涉及到电解铝厂各个部门的一项任务，为完成该任务，每个员工都必须承担相应的责任。*

本章的目的是提供一个可以有效、系统地减少 PFC 排放的综合管理系统的概念。

### 4.2 全氟化碳排放综合管理系统的概念

PFC 排放的综合管理系统的概念如图 4.1 所示，其包括系统的、互相关联的五个主题：

- A. 电解车间操作与工艺的规范控制
- B. 监测系统
- C. 响应系统
- D. 训练系统
- E. 铝厂审核系统

如图 4.1 所示，这五个主题是互相关联的，每个主题互相影响，构成一个 PFC 排放的综合管理系统。每个主题对 PFC 减排都有各自重要而明确的作用，并涉及到全铝厂的所有作业人员。任何个人、团队、或部门的懈怠或不良作业都可轻易地使管理系统停滞，从而阻碍 PFC 排放综合管理系统达标。

图 4.2 显示 PFC 排放综合管理系统中，不同梯队和部门的每个工作单元不仅仅关系到 PFC 减排目标的实现，也关系到改善铝厂的其它目标，包括提高电流效率、降低能耗、延长槽寿命并改善员工的健康与安全。

因此，铝厂所有的作业人员都必须了解 PFC 排放综合管理系统的概念，并意识到他们的作业如何直接/间接地影响到 PFC 的排放。

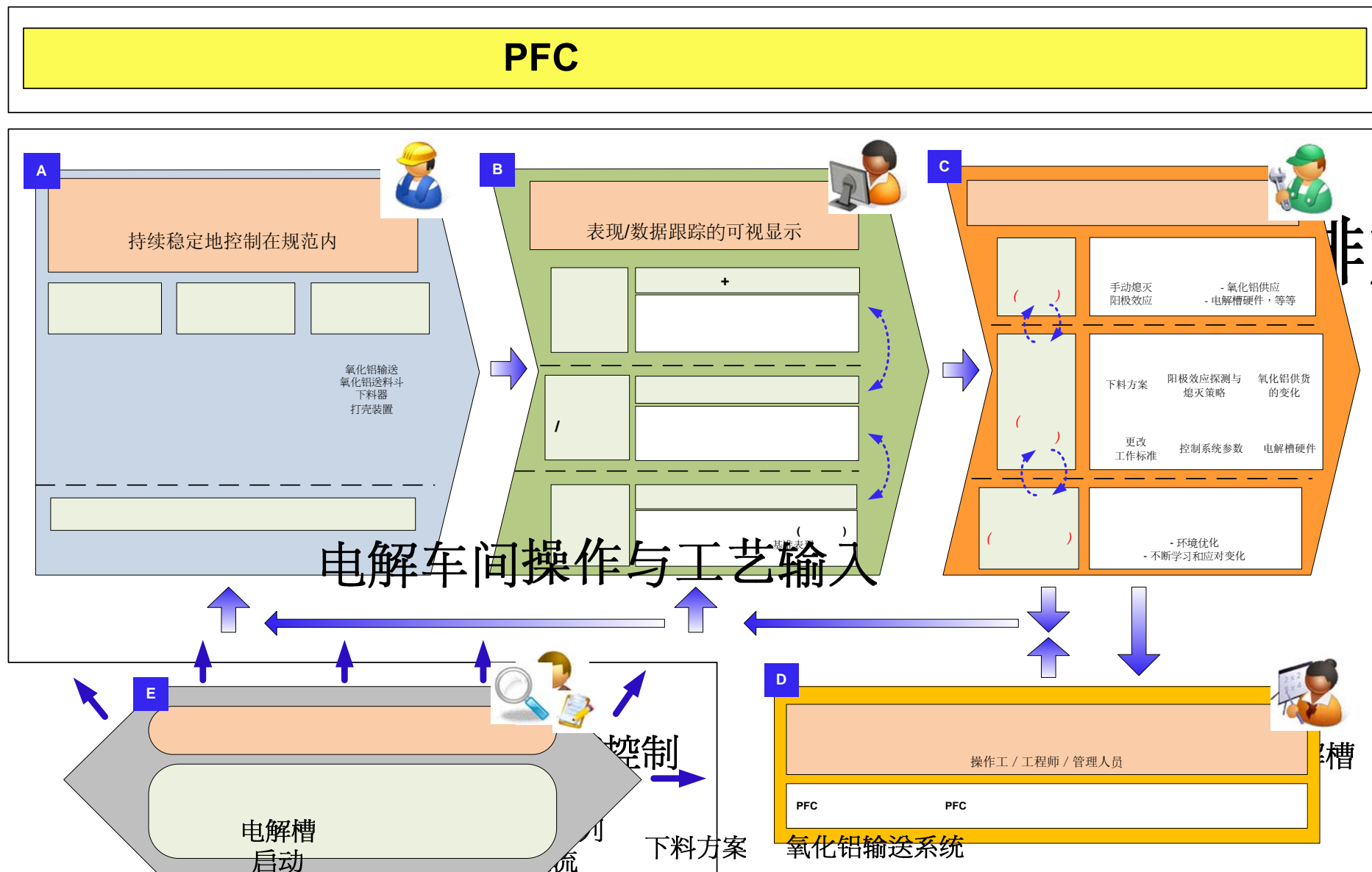


图 4.1: 各系统相互关联的 PFC 排放综合管理系统。其中包括五个主题的实例。

提升母线

阳极覆盖

热平衡控制

电解质化学成分

电解槽组  
电解车间  
电解槽  
阳极效应

排放综

监测

对

电解槽  
阳极效应

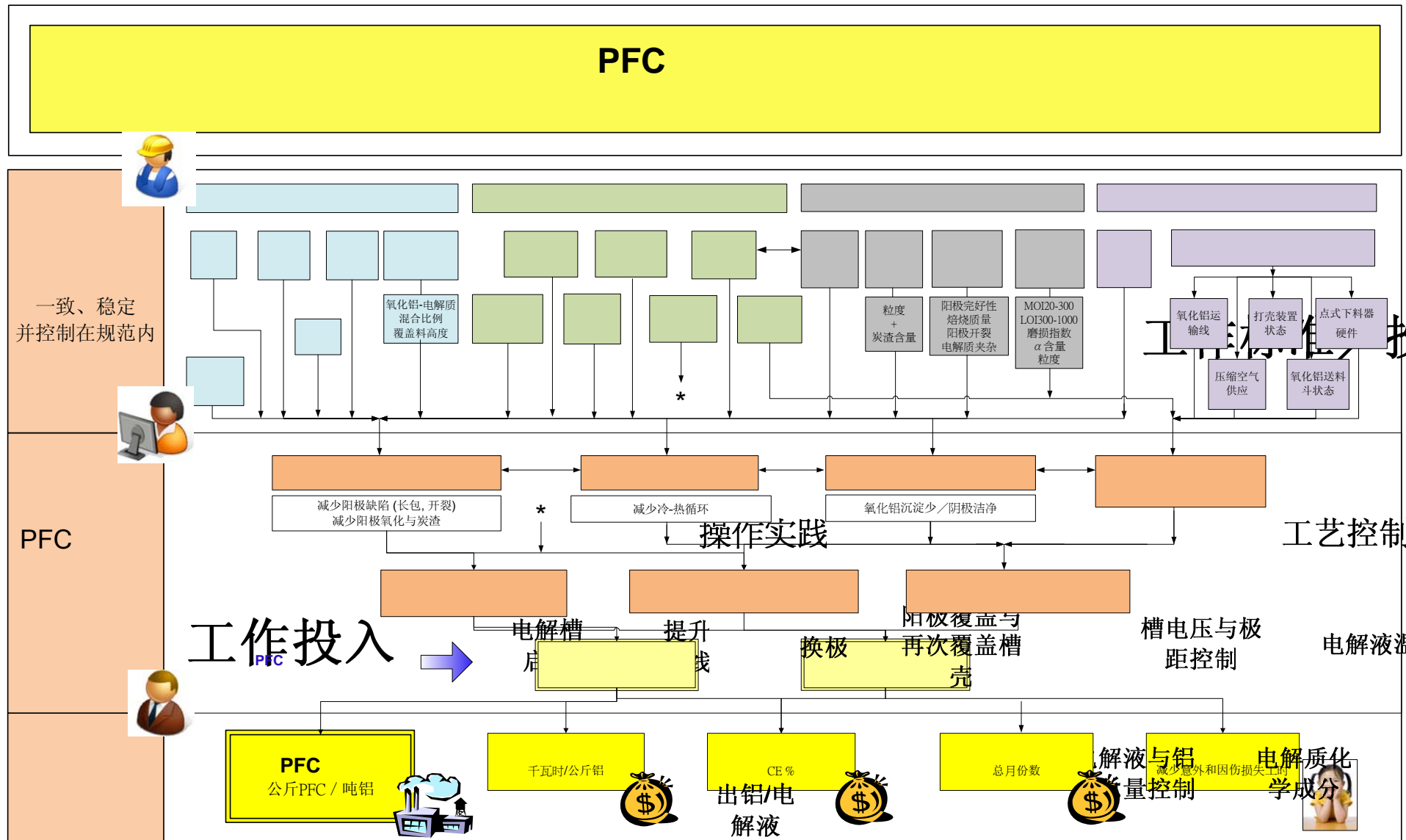


图 4.2: 图示了不同人员所承担的责任相互关联, 及其对 PFC 排放及铝厂其它关键绩效指标的影响。

除渣



### 4.3 操作与工艺输入的控制

管理并控制铝厂 PFC 排放的第一步必须确保：所有电解铝的工艺输入稳定、一致并符合规范。*稳定的作业源于稳定的工艺输入。*

这适用于铝厂的所有部门，包括以下操作输入：

- **操作** —— 确保所有操作的标准化，所有人员 / 梯队 / 班次始终按照标准开展工作。例如，保持阳极覆盖料的高度一致——这有助于维持电解槽的热平衡、形成稳固的槽壳及保持槽温稳定（可以避免因电解槽冷 - 热循环引发的阳极效应）。
- **工艺输入** —— 确保所有工艺输入始终控制并维持在规范内。例如，将电解质化学成分维持在规范内有益于氧化铝的溶解。
- **设备维护** —— 对所有铝厂硬件设备定期开展预防性检修（在问题发生以前）。例如，氧化铝输送线的定期检修（对于适用的电解槽技术类型），防止出现影响氧化铝供应设备的破损。再例如，清除打壳装置尖端凝结的电解质，以免影响打孔下料。
- **电解车间以外的输入** —— 必须确保电解车间以外的输入始终稳定在规范内。例如，保持氧化铝供应与质量的稳定对于控制下料非常重要。

若是不能有效控制上述的操作与工艺输入，会直接或间接地负面影响铝厂的 PFC 排放。第 2、3 章对此有更详细的说明。



### 4.4 监测系统

监测系统必须能够：

- 随时监测作业和工艺输入。帮助确认作业与工艺是否达标。
- 跟踪作业或工艺输入的历史状况的趋势，以确认作业或工艺是否超出规范。

如果作业和工艺超出规范，或是有超出规范的趋势，可以尽早采取行动解决问题。

监测系统的形式可以是全自动系统（例如实时监测槽电压），也可以是目测系统（例如检查电解槽组的覆盖料高度）。这两个不同的系统的目标却是相同的——系统地获取作业与工艺的关键信息。因此，监测系统对于提供信息给铝厂人员、有效控制工艺是很重要的。

不同铝厂与电解槽技术所使用的监测系统可以有所不同，通常包括：

- 数据的收集 / 输入（可以是手动或自动）。输入数据的质量对于任何工艺都是极其重要的，**“优良的管理需要优良的测量数据！”**
- 数据的处理与显示，以及
- 数据的显示应该能够提供信息以帮助铝厂人员判断工艺的状况与结果。最有效的监测系统有突出的视觉重点，混合使用数字，图表，颜色与警报。

#### 全氟化碳排放的监测系统

为了控制并尽量减少 PFC 排放，必须提供有效的监测系统，以方便铝厂人员可视跟踪与阳极效应及 PFC 产生相关的早期讯号 / 参数。该系统可以在不同层面实施，包括电解槽级，电解槽组 / 电解车间级和铝厂级。

## 电解槽级

为了使操作员、组长或工程师能够监控个别电解槽的状况，监测系统应该包括：对个别电解槽状态的现场观测，电解槽历史状况的可视显示（例如：过去 14 天电解液水平的数据记录或图表），以及运用电脑追踪电解槽工艺控制参数的历史记录。在这个层面，需要监控的关键参数包括：槽电压、氧化铝下料统计数据与阳极效应警报（槽号，阳极效应次数与阳极效应持续时间过长的警报等等）。

## 电解槽组/电解车间级

监测系统应该包括统计分析电解槽组与电解车间的数据趋势。此层面的分析对于电解槽组与电解车间所可能发生的常见的、重复性问题的早期检测很重要。监测阳极效应系数与持续时间的例子包括：

- 电解槽组的阳极效应系数增加与持续时间延长，可能是因为某个班组的工作未达标，或是因为该电解槽组的氧化铝传输系统出现故障。
- 因为改用新一批低质量的氧化铝（未调整下料方案），而造成电解车间内所有电解槽阳极效应系数的普遍升高。
- 因为热平衡发生显著变化（铝电解系列电流强度的增大 / 减小）而造成电解车间内所有电解槽阳极效应系数的普遍升高。

## 铝厂级

在铝厂级的层面，监测系统包括监测铝厂的关键绩效指标与排放量，例如，整个铝厂的 PFC 排放率。PFC 排放量可以由铝厂自己测量（利用电解车间的设备与电解槽区域的烟道进行测量），或用章节 2.1 所述的方法来计算。除这些方法外，还可以考虑使用外方的标准测试（由国际铝协免费为铝厂测试）。外方的标准测试可以为管理人员与同行进行比较提供信息。

然而，应当注意的是：铝厂级的监测系统通常探测到的是“过期的”指标结果，即 PFC 已经被排放。有效控制 PFC 排放必须把重点放在个别电解槽与电解槽组 / 电解车间级的控制。因为在这些层面有机会尽早识别与 PFC 相关的问题（例如氧化铝下料不当）。越早发现并纠正问题，阳极效应越少发生，PFC 的排放量就越少。



## 4.5 响应系统

在接收到信息、工艺监测系统作出决定之后，响应系统能够对工艺进行修正。响应系统包括补救措施、工作标准化（或调整工作标准）、人员培训（参照下一节）以及工艺改进。响应系统使工作标准与工艺输入保持在最佳规范内，也可针对不可避免的长期输入的变化（例如电解槽系列电流强度的增加）相应调整最佳规范。

有效的响应系统对于 PFC 的控制与减排是极其重要的——如果没有优良的响应系统配合，最先进的监测系统对于铝厂也是没有什么价值的。如同监测系统，响应系统也可以在不同层面实施。不同层面人员之间的定期沟通与汇报非常重要，特别是基层人员需要将重要的或重复发生的问题向高层汇报并请示如何修正。高层人员则与基层人员针对目标/任务、培训与反馈意见及时沟通。

### 单个电解槽级——操作工

电解槽级的响应系统包括：

- 检查 / 纠正电解槽阳极效应警报;
- 必要时人工熄灭阳极效应;
- 检查 / 纠正电解槽操作与控制输入的问题, 例如, 点式下料器硬件的损坏, 阳极效应发生时的应对措施 (特别是个别电解槽的阳极效应复发, 或是异常升高的阳极效应电压, 等等);
- 针对重要/复发的方法与工程师/组长进行良好的沟通, 及时通知或请示支援。

#### 电解槽组 / 电解车间级——组长 / 工程师

这个层面的响应措施包括:

- 纠正不符合规范的操作与工艺输入, 例如下料方案, 阳极效应探测与熄灭策略, 以及针对氧化铝供货质量的变化进行调整;
- 调整工艺控制, 让电解槽恢复正常运行状态;
- 若有需要, 重新设计或优化作业标准、工艺输入与电解槽硬件;
- 与操作工沟通以寻求支持, 听取反馈意见并进行培训, 与管理人员进行沟通以寻求对重大问题的支持。

#### 铝厂级——铝厂管理人员

这个层面的响应措施包括:

- 在现有技术已经实现最大可能利益后, 决定为进一步改善环保 (例如 PFC 减排) 进行投资, 以改进工艺。
- 持续地再评估、再发展铝厂系统和铝厂文化以改善环保 (由此实现控制并减少 PFC 的排放), 并不断从问题中学习。这还包括与铝厂操作人员针对任务、目标与反馈意见进行沟通。

## 4.6 培训系统



针对从技工到工程师到管理人员的各级人员的教育培训系统是十分重要的。与控制 PFC 排放有关的有以下培训内容：

### 培训是控制与减少 PFC 排放的需要

首先，也是最重要的，必须教育铝厂的所有员工：控制与减少 PFC 排放（包括其它影响环境的排放）是必要的。特别地，必须纠正“阳极效应对电解槽而言是有益的”这个错误的传统观念——事实上，若是工艺控制良好，所谓的“有益的”阳极效应其实是有害的！

### 培训是响应系统的组成部份

在综合管理系统中，作为响应系统的组成部份，铝厂人员的持续教育和培训是不可或缺的。此类教育与培训可以是针对某个未达标的操作，或是针对如何更好地管理工艺输入的长期变化，例如新的电解槽硬件（从边部下料改为点式下料）或是电解槽系列电流强度的改变。

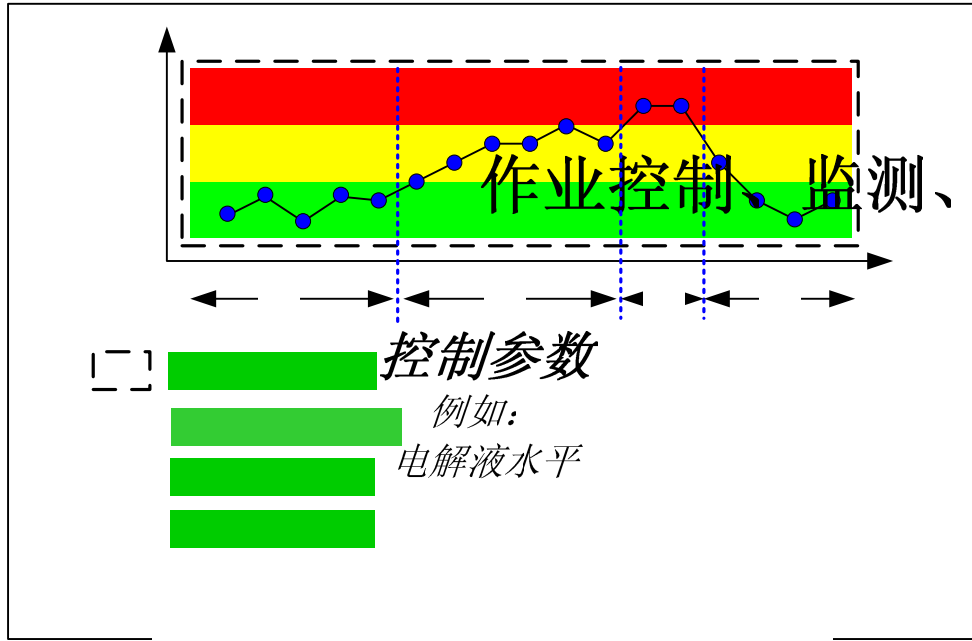
## 4.7 铝厂考核系统



铝厂考核系统是对铝厂工作系统的状态或表现的评估。这类考核能识别并确认改善铝厂各区域的机会和问题。铝厂作业与管理队伍定期开展铝厂全系统的考核是很重要的，因为这可以确保铝厂各部门的完整性与有效性。一些铝厂还可以雇用工业界的顾问进行独立的铝厂审核。

铝厂考核可以在不同层次展开，从简单的评估——如电解槽罩板的考核——到整个电解车间的综合评估。考核应该包括整个铝厂各区域的作业/控制输入、监测系统、响应系统和培训系统。

若是能够成功识别铝厂各区域的作业问题，并寻求任何改进的机会，铝厂便可充分发挥潜能，最大限度地提升总体业绩，包括 PFC 的减排。图 4.3 显示电解车间的作业控制、监测、响应、培训与考核系统互动的例子



监测、响应、培训

图 4.3: 电解车间的作业控制、监测、响应、培训与考核系统相互作用的例子

总而言之，PFC 排放的综合管理系统对于其组成系统（输入、监测、响应、培训与铝厂考核）和整个铝厂网络内的各部门之间良好地合作，并保持最佳工作水平是极重要的。

A

若是不能及时探测综合管理系统中任何环节的弱点或不良表现，不仅会增加 PFC 的排放，还会对电流效率、电耗、槽寿命以及职工的健康与安全产生负面影响。

A

B

C

- 补救措施
- 工艺变化与
- 人员的教育
- 作业标准化

以上系统的定期考核以减少

## 5.0 参考文献

1. Harnisch, J., Wing, I. S., Jacoby, H. D., Prinn, R. G., *Abatement of greenhouse gas emissions in the metallurgical & materials process industry*. in TMS. 1999. San Diego, California, U.S.
2. Nissen, S.S., Sadoway, D.R., *Perfluorocarbon (PFC) generation in laboratory-scale aluminum reduction cells*. in TMS. 1997. Orlando, Florida, U.S.
3. Tabereaux, A., *Anode effects and PFC emission rates*. in *8th Australasia Aluminium Smelting Technology Conference and Workshops*. 2004. Yeppoon, Australia.
4. Gibbs, M.J.B., Lawson, K., Pape, D., Dolin, E. J., *PFC Emissions from primary aluminium production, background paper for "Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories"*. Available from: [http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/3\\_3\\_PFC\\_Primary\\_Aluminium\\_Production.pdf](http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/3_3_PFC_Primary_Aluminium_Production.pdf).
5. Marks, J., et al. *Factors affecting PFC emissions from commercial aluminum reduction cells*. in TMS. 2001. New Orleans, Louisiana, U.S.
6. Environmental Protection Agency, U.S., *Protocol for measurement of tetrafluoromethane and hexafluoroethane emissions from primary aluminum production*. 2003: Washington D.C.
7. Chase, R., Gibson, R., Marks, J., *PFC emissions performance for the global primary aluminum industry*. in TMS. 2005. San Francisco, CA, United states.
8. Marks, J., Chase, R., Rand, S.D., *New developments in international and US programs for PFC reductions in aluminium*. *Journal of Integrative Environmental Sciences*, 2005. **2**(2-3): p. 367-375.
9. Ison, M., *Personal Communication* 2009.
10. Chidiak, M., *Lessons from the French experience with voluntary agreements for greenhouse-gas reduction*. *Journal of Cleaner Production*. 2002. **10**: p. 121-128.
11. Environmental Protection Agency, U.S. *International efforts to reduce perfluorocarbon emissions from primary aluminium production*. 1999. Available from: <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/P1000MLD.PDF>.
12. Thonstad, J., Utigard, T. A., Vogt, H., *On the anode effect in aluminum electrolysis*. in TMS. 2000. Nashville, Tennessee, U.S.
13. Bjerke, W., et al. *International aluminium institute anode effect survey results*. in TMS. 2004. Carlotte, North Carolina, U.S.
14. Zhun, H., Sadowy, D. R., *An electroanalytical study of eletrode reactions on carbon anodes during electrolytic production of aluminium* in TMS. 2000. Nashville, Tennessee, U.S.
15. IAI. *Aluminium for future generations/2009 update*. 2009. Available from: <http://www.world-aluminium.org/cache/fl0000303.pdf>.
16. IAI, *Results of the 2008 anode effect survey-Report on the aluminium industry's global perfluorocarbon gases emissions reduction programme* 2009.
17. Welch, B.J., Gerda, K., *Crust and alumina powder dissolution in aluminum smelting electrolytes*. *JOM*, 2007. **59**(5): p. 50-54.
18. Keller, F., Sulger, P.O., *Anode baking- Baking of anodes for the aluminium industry*. 2008, R&D Carbon Ltd.: Sierre, Switzerland. p. 7-11.
19. Subramanyam, A.V., Altekhar, V.A., Narasimhan, M.D., *Alkali attack by molten salts on alumino- silicate samples*. *Refractories Journal*, 1980. **3**(May/June).
20. Meier, M.W., *Cracking behaviour of anodes*. 1996, Sierre, Switzerland: R&D Carbon Ltd.
21. Keller, F., Sulger, P. O., *Anode Baking- Baking of anodes for the aluminium industry*. 2008, R&D Carbon Ltd.: Sierre, Switzerland. p. 25.

22. Geay, P., Welch, B. J., Homsy, P., *Sludge in operating aluminium smelting cells*, in *TMS*. 2001. New Orleans, Louisiana, U.S.
23. Grjotheim, K., Welch, B.J., *Aluminium smelter technology -A pure and applied approach 2nd Edition*. 1988, Dusseldorf: Aluminium-Verlag.
24. Thonstad, J., Johansen, P., Kristensen, E.W., *Some properties of alumina sludge*, in *109th AIME Annual Meeting*. 1980: Las Vegas, Nevada.U.S.
25. Keller, F., Sulger, P. O., *Anode baking- Baking of anodes for the aluminium industry*. 2008, R&D Carbon Ltd.: Sierre, Switzerland. p. 27-28.
26. Bearne, G., Whitfield, D., *Improving reduction cell metal level measurement and control*. in *TMS*. 2005. San Francisco, California, U.S.
27. Picot, G., Matthews, R., Bearne, G., *Anode effect reduction at RTA Bell Bay*. in *9th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshops*. 2007. Terrigal, Australia.
28. Raghavendra, K.S.R., *Reducing anode effect frequency in aged potlines by changing alumina feeding & control parameters and overhauling of breaker-feeder system*. in *9th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshops*. 2007. Terrigal, Australia.
29. Mohammed, A.H., Al-Jallaf, M. M., Kumar, A., *Initiatives to reduce anode effect frequency at DUBAL*. in *TMS*. 2009. San Francisco, California, U.S.
30. Paulson, K.A., Mellerud, T., Thuestad, J.G., *Description of automatic anode effect killing by power interruption*. *Light Metals*, 1986: p. 377-383.
31. Iffert, M., Opgen-Rhein, J., Ganther, R., *Reduction of CF<sub>4</sub> emissions from the aluminum smelter in Essen*. in *TMS*. 2002. Seattle, Washington, U.S.
32. Tabereaux, A., *Perfluorocarbon emissions*. in *7th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshops*. 2001. Melbourne, Australia.
33. Keller, F., Sulger P. O., *Anode baking- baking of anodes for the aluminium industry*. 2008, R&D Carbon Ltd.: Sierre, Switzerland. p. 18-23.
34. Taylor, M.P., Johnson, G. L., Andrews, E. W., Welch, B. J., *The impact of anode cover control and anode assembly design on reduction cell performance*. in *TMS* 2004. Charlotte, North Carolina, U.S.
35. Homsy, P., *Alumina requirements for modern smelter*. in *7th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshops*. 2001. Melbourn, Australia.
36. Taylor, A., *Impact of the refinery process on the quality of smelter grade alumina*. in *7th International Quality Workshop*. 2005. Perth, Australia.
37. Wilkening, S., Reny, P., Murphy, B., *Anode cover material and bath level control*. in *TMS*. 2005. San Francisco, California, U.S.
38. Stam, M.A., Schaafsma, J., *The impact of power modulation on the cell dynamics*. in *9th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshops*. 2007. Terrigal, Australia.