

# Die Reduktion von Treibhausgasen in der Elektrolyse

Martin Iffert, Regina Ganther, Jürgen Opgen-Rhein

Perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFC) wie z.B. Tetrafluormethan ( $\text{CF}_4$ ) und Hexafluorethan ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) sind klimarelevante Gase, welche den Treibhauseffekt verstärken. Daher ist es eine Herausforderung für die Aluminiumindustrie, die Generierung dieser Gase zu reduzieren. Vor diesem Hintergrund wurden im Frühjahr 2001 zwei Meßkampagnen der  $\text{CF}_4$ -Emissionen von der Trimet Aluminium AG durchgeführt. Ziel der ersten Kampagne war eine Statusaufnahme der bisherigen  $\text{CF}_4$ -Emissionen und, verschiedene Strategien zum Löschen des automatischen

Anodeneffekts zu analysieren und zu vergleichen. Anschließend wurde die erfolgreichste Methode mit den niedrigsten  $\text{CF}_4$ -Emissionen in allen Ofenrechnern installiert. In der zweiten Meßkampagne wurden dann die erzielten Verbesserungen verifiziert.

Schlüsselwörter:

Aluminiumelektrolyse – Anodeneffekt –  $\text{CF}_4$ -Emissionen – Historische Entwicklung

## Reduction of Greenhouse Gases from Electrolysis

Perfluorcarbon (PFC, e.g. tetrafluoromethane and hexafluoro-ethane) emissions are harmful to the environment because of their global warming potential and, therefore, it is a challenge for the aluminium industry to reduce the generation of such gases. Before this background, two measurement campaigns of  $\text{CF}_4$  emissions were carried out at Trimet Aluminium AG during the spring of 2001. In the first campaign, the current level of emissions was determined and different strategies of auto-

matic anode effect treatment were analysed and compared. Afterwards, the most successful method with the lowest amount of emissions was implemented in all process computers. In the second campaign the improvements obtained were verified.

Keywords:

Aluminium electrolysis – Anode effect –  $\text{CF}_4$  emissions – Historical development

## La réduction des gaz de serre émanant de l'électrolyse

## La reducción de gases invernaderos en el proceso de electrolisis

Vortrag anlässlich der Tagung des GDMB-Leichtmetallfachausschusses am 19. Oktober 2001 in Borbeck.

### 1 Trimet Aluminium AG

Die Trimet Aluminium AG ist ein Primäraluminiumerzeuger (Abbildung 1) mit Standort in Essen. Das Werk wurde zwischen 1971 und 1973 in Betrieb genommen.

Derzeitig werden am Standort Essen in drei Ofenhallen 155 000 t/a Primäraluminium erzeugt. Die Produktion der Gießerei erreicht ein Niveau von ca. 230 000 t/a an verkaufsfertigen Produkten (hauptsächlich Walz-, Preß- und Schmiedebaren sowie Flüssigaluminium). Die Differenz aus erzeugtem Primäraluminium und verkauften Aluminiumprodukten wird durch das zusätzliche Einschmelzen von sauberem Aluminiumschrotten, Primärmaterialien sowie Legierungsmetallen dargestellt.

Die Elektrolysezellen sind nach Alusuisse Technologie (End-to-End mit vorgebrannten Anoden) (Abbildung 2) gebaut für ursprünglich 140 kA (E 14). In 1986 wurden die Elektrolysezellen in einer großen Modernisierungskampagne gekapselt und mit Point-Feedern (Dosierein-

heiten) ausgerüstet. Die Systemstromstärke in den Hallen 1 und 2 beträgt heute 158 kA und 166 kA in Halle 3 (EPT 17 seit 1998).



Abb. 1: Trimet Aluminium AG



Abb. 2: Blick in Elektrolysehalle 3

Die Geschichte der Trimet Aluminium AG war in den letzten Jahren sehr turbulent. Durch die Krise im Aluminiummarkt Anfang der 90er Jahre beschloß der frühere Eigentümer Alusuisse, den Standort Essen im Jahre 1994 zu schließen. Deshalb wurde bereits 1992 die 3. Ofenhalle stillgelegt. Anschließend wurde in 1993 die Ofenhalle 1 abgeschaltet. Nach dem Stilllegungsbeschuß im Frühjahr 1994 wurde mit der Abschaltung der Halle 2 begonnen. Als nur noch 51 der ursprünglich 360 Elektrolysezellen in Betrieb waren, kam es im Mai 1994 zum Management Buy-Out und zur Weiterführung des Werkes. Anschließend wurden zunächst die Hallen 1 und 2 bis zum Jahresende 1994 wieder in Betrieb genommen. Im Jahr 1998 wurde nach einer Modernisierung des Stromschienensystems auch die 3. Ofenhalle wieder in Betrieb genommen. In den letzten Jahren war die Produktion der Trimet Aluminium AG die höchste in der Geschichte dieses Standortes und stieg von 136 000 t/a auf 155 000 t/a.

## 2 Der Anodeneffekt

### 2.1 Definition

Der Anodeneffekt bei der Aluminium-Schmelzflußelektrolyse mit Kohlenstoffanoden ist gekennzeichnet durch einen raschen Anstieg der Zellenspannung von ca. 4,3 V auf über 25 V. Hierbei kommt es infolge einer lokalen Verarmung an Oxidionen zu einer Zersetzung des Kryoliths und somit zur Bildung von  $CF_4$  und  $C_2F_6$ . Diese Gase sind nicht toxisch und für Mensch und Tier unschädlich [9]. Jedoch gelten sie als sogenannte Klimagase und tragen zum Treibhauseffekt bei. Auf Grund ihrer Langlebigkeit ist ihr klimarelevantes Potential 6500 ( $CF_4$ ) beziehungsweise 9200 ( $C_2F_6$ ) mal höher als das von  $CO_2$  [6, 7]. Diese Gase werden jedoch ausschließlich während des Anodeneffektes gebildet und bedecken dabei die Anodenunterseite. Mit Hilfe eines Finite-Elemente-Modells wird ersichtlich, daß der spezifische Widerstand in der Schicht unmittelbar unterhalb der Anoden 100 mal höher sein muß als der spez. Widerstand des Elektrolyten, um die typischen Anodeneffektspannungen von mehr als 25 V zu erreichen (Abbildung 3). Diese Aussage ist äquivalent mit der Annahme, daß ständig ca. 99 % der Anoden-Bodenfläche mit einem isolierenden Gasfilm überzogen sind.

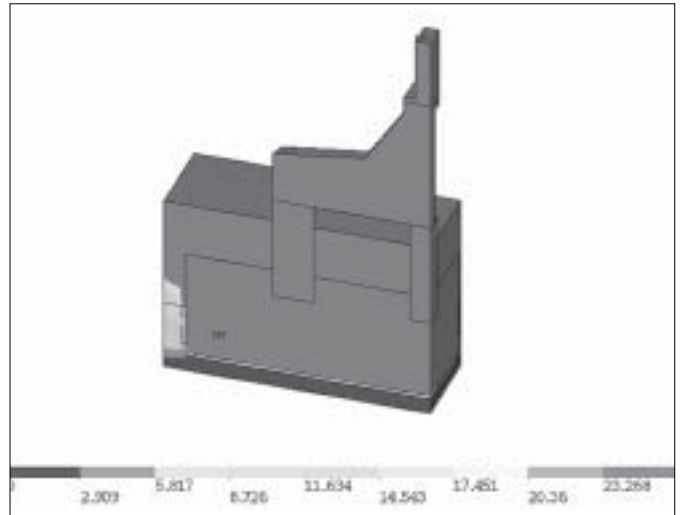


Abb. 3: Potentialverteilung während des Anodeneffekts

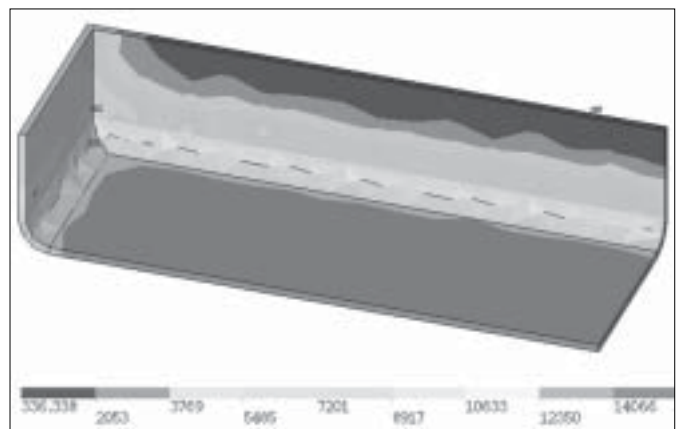


Abb. 4: Stromdichteverteilung während des Anodeneffekts

Der Strom wird hauptsächlich über die Seitenflächen der Anoden geführt. Hier ist der Gasfilm mobiler und somit weniger präsent. Abbildung 4 zeigt, daß vor allem die Stirnseiten der Anoden hohe Stromdichten aufweisen. Praktische Ursache für das Entstehen eines Anodeneffektes ist das Überschreiten der kritischen Stromdichte irgendwo in der Elektrolysezelle [8]. Da sowohl Tonerdekonzentration als auch Strom-(dichte-)verteilung inhomogen sind, kann es auch dann zum Anodeneffekt kommen, wenn die durchschnittliche Oxidkonzentration und Stromdichte als nicht kritisch zu betrachten sind.

Daher ist der jeweilige Zustand der Elektrolysezelle in Abbildung 5 nicht als Punkt, sondern als zweidimensionale Blase dargestellt. Hierbei repräsentiert die Ausdehnung der Blase in x-Richtung die Inhomogenität der Tonerdekonzentration, und die Ausdehnung in y-Richtung steht für die Stromverteilung. Vor diesem Hintergrund gibt es verschiedene Ursachen für das Entstehen von Anodeneffekten, die sich wie in Tabelle 1 dargestellt kategorisieren lassen.

Die Gründe der Kategorie 1 führen zu einer abnehmenden Konzentration an Aluminiumoxid im Bad und somit einem Fortschreiten der Blase (siehe Abbildung 5) in negativer x-Richtung bis zum Anodeneffekt. Die zweite Kategorie der Anodeneffekte resultiert aus einer Erhöhung der Stromdichte oder Veränderung der Stromverteilung und führt so-

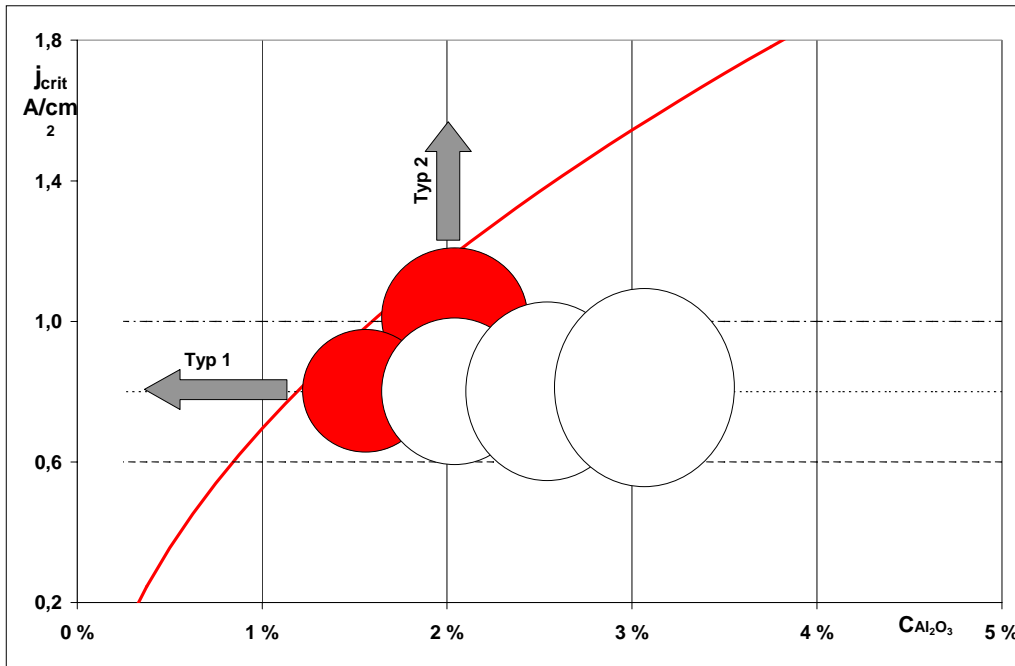


Abb. 5: Praktische Ursachen für Anodeneffekte

Tabelle 1: Ursachen für Anodeneffekte unterteilt in zwei Kategorien

Kategorie 1	Kategorie 2
Verstopfte Förderleitung oder Point-Feeder	Anodenwechsel
Leere Point-Feeder-Silos	Anoden „burn off“
Fehlfunktion der Krustenbrecher	Traverse heben
Wechseln der Tonerdesorte → Löslichkeitsprobleme	Änderung der Systemstromstärke
Zu geringe Superheat	Bewegung der Anodentraverse
Zu langes Unterfüttern	Bad oder Metall absaugen

mit zu einem Fortschreiten der Blase (siehe Abbildung 5) in positiver y-Richtung bis zum Anodeneffekt.

Unabhängig von der Ursache des Anodeneffektes ist es notwendig, diesen schnellstmöglich zu löschen. Dazu sind prinzipiell die folgenden beiden Schritte erforderlich:

1. Tonerdekonzentration erhöhen (extra schnelles Füttern/Dosieren),
2. Kurzschluß zwischen Kathode (Metallbad) und Anode, wodurch der Gasfilm entfernt wird.

### 3 Meßtechnik zur CF<sub>4</sub>-Bestimmung

#### 3.1 Meßverfahren und Meßgerät

Die Ermittlung der CF<sub>4</sub>-Konzentrationen erfolgt mit einem direktanzeigenden, registrierenden Meßgerät. Das Meßgas wird kontinuierlich dem Abluftkamin entnommen und nach Konditionierung dem Meßgerät zugeleitet. Bei dem verwendeten Meßgerät handelt es sich um einen photoakustischen Gasmonitor, Typ 1302 der Firma Brüel & Kjaer. Meßprinzip ist die IR-Absorption gekoppelt mit akustischer Detektion [1, 2, 3, 4, 7]:

Das aufbereitete Meßgas wird durch eine thermostatisierte Meßkammer gespült. Nach Ablauf der Spülzeit wird diese Kammer gas- und druckdicht verschlossen. Durch ein IR-Fenster wird nun Infrarotlicht mit der entsprechen-

den Anregungswellenlänge eingestrahlt. Durch die IR-Absorption werden in der geschlossenen Meßkammer Druckschwankungen verursacht, die mit Hilfe von Mikrofonen in Meßsignale umgewandelt werden. Da die verwendete IR-Strahlung nicht selektiv für CF<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ist, werden beide Komponenten als Summenparameter (mg/m<sup>3</sup>) gemessen und in diesem Artikel als CF<sub>4</sub>-m dargestellt [4]. Erfahrungswerte haben ein durchschnittliches Verhältnis CF<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> von ca. 10 : 1 ergeben, welches für die Berechnungen in diesem Bericht zugrunde gelegt wurde [7].

#### 3.2 Meßaufbau

Zum Schutz des Meßgerätes muß das Meßgas konditioniert werden. Dazu wird das Meßgas zunächst über eine Edelstahlsonde mit Filter kontinuierlich aus dem Abluftkamin entnommen. Danach passiert das Gas eine Waschflasche mit Natriumhydroxidlösung (zur Entfernung von HF-Spuren). Im nachfolgenden Meßgaskühler wird das Gas dann entfeuchtet und nochmals gefiltert. Vor Eintritt in das Meßgerät wird mit Hilfe einer Trockenkartusche die Restfeuchte entfernt.

#### 3.3 Ablauf der Messungen

Bedingt durch das Meßverfahren (geschlossene Meßkammer während der IR-Absorption) ist keine kontinuierliche Messung möglich. Durch den verwendeten Meßaufbau wird die Analysenzeit auf ca. 30 Sekunden verkürzt. Dies sorgt in Verbindung mit einer mittleren Anodeneffektdauer von mehreren Minuten für eine ausreichende Auflösung.

Die Gasproben wurden an verschiedenen Orten des Absaugsystems in der Elektrolyse entnommen. Dies waren zum einen die gemeinsame Absaugleitung zweier Elektrolysezellen (Abstand von den Öfen ca. 3 m), zum anderen eine der sechs Rohgasleitungen, an die jeweils 60 Öfen angeschlossen sind sowie der Reingaskamin auf Höhe der Meßbühne (Abstand ca. 45 m).

#### 4 PFC-Emissionen im Werk Essen in den letzten 15 Jahren

Die Entwicklung der PFC-Emissionen in Essen ist ein Spiegel der Produktion und der Modernisierungen an diesem Standort im Laufe der Zeit. Dieses wird mit den folgenden Diagrammen illustriert. Abbildung 6 zeigt die Entwicklung der spezifischen  $CF_4$ -m-Emissionen in Essen. In allen bisherigen Messungen wurde die Summe aus  $CF_4$  und  $C_2F_6$  (100 %  $CF_4$  und 75 %  $C_2F_6$ ) bestimmt und als  $CF_4$ -m dargestellt. Ein Erfassungsgrad der Ofenabgase von 98 % wurde angenommen. Auf Grund mangelnder detaillierter Informationen für den Zeitraum vor 1999 wurden die  $CF_4$ -m-Emissionen anhand der Anzahl von Anodeneffekten, multipliziert mit einem festen Faktor von 0,92 kg  $CF_4$ -m – dieser Faktor wurde in einer Meß-

kampagne in 1996 ermittelt – berechnet. Die Daten für die Jahre 2000 und 2001 wurden anhand der Anodeneffektdauer bestimmt. Aus Abbildung 6 kann abgelesen werden, daß die Einführung von Point Feedern und modernen Prozeßcomputern den größten Schritt in der Reduzierung der  $CF_4$ -m-Emissionen darstellte. Die Reduktion der geplanten Anodeneffekte von einem pro Woche auf einen pro Monat brachte eine weitere Erniedrigung der Emissionen auf 0,17 kg/t Aluminium im Jahr 2000. Die Einführung einer neuen Strategie beim Anodeneffekt-Löschen reduzierte die Bildung an  $CF_4$ -m auf ein Niveau von 0,05 kg/t Aluminium zum Ende des Jahres 2001.

Abbildung 7 veranschaulicht die Aluminiumproduktion (durchgezogene Linie) und die  $CO_2$ -Emissionen (gestrichelte Linie). Es sind darin sowohl die Anteile aus dem Anodenverbrauch als auch die  $CO_2$ -Äquivalente aus  $CF_4$

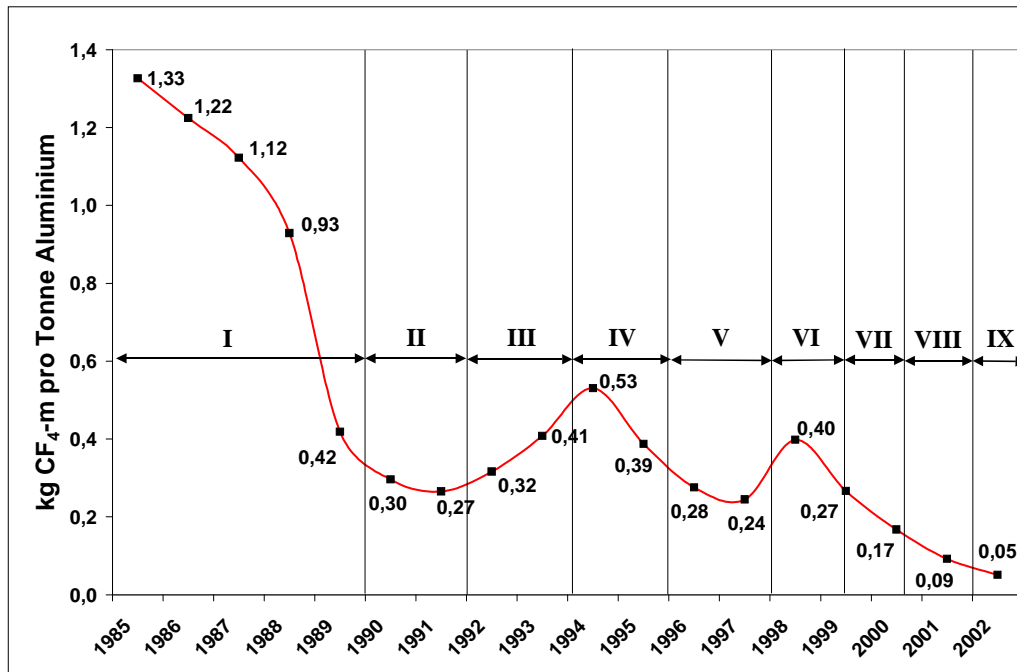


Abb. 6: Entwicklung der  $CF_4$ -m-Emissionen. I: Installation von Point Feedern und modernen Prozeßcomputern; II: Normalbetrieb in 1990/91; III: Allmähliches Abstellen der Ofenhallen; IV: Wiederanfahen der Ofenhallen 1 und 2 in 1994; V: Normalbetrieb in 1996/97; VI: Wiederanfahen der Ofenhalle 3 nach Modernisierung in 1998; VII: Normalbetrieb seit 1999; VIII: Reduzierung der geplanten Anodeneffekte; IX: Ändern der Anodeneffekt-Löschstrategie.

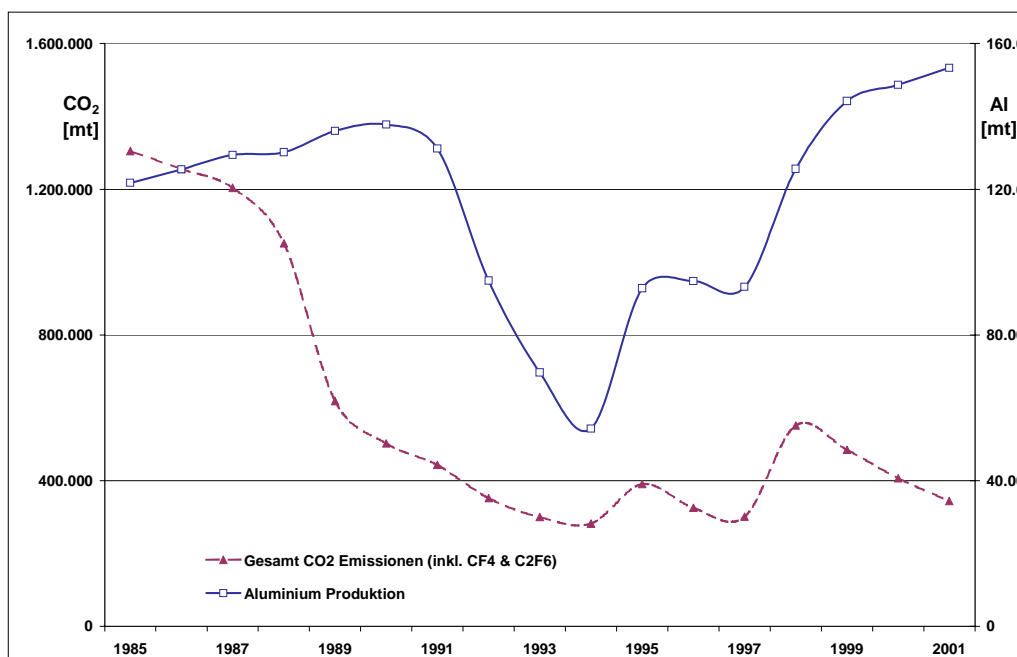


Abb. 7: Al-Produktion und  $CO_2$ -Emissionen

und  $C_2F_6$  enthalten. Zwischen 1985 und 1990 wurde die Aluminiumproduktion jährlich um 2 bis 3 % bis auf ein Niveau von 136 000 t im Jahr 1990 gesteigert. In dieser Zeit wurde ein Modernisierungsprojekt durchgeführt, in dem die Zellen gekapselt und mit Point Feedern ausgerüstet wurden. Weiterhin wurde eine Trockenadsorptionsanlage zur Abgasreinigung und ein Dichtstromfördersystem zum Transport der Tonerde installiert. Durch den Wechsel von Seitenbedienung auf Mittenbedienung der Zellen konnten im Zeitraum zwischen 1985 und 1990 deutliche Reduktionen in den PFC-Emissionen erzielt werden. Von 1991 bis 1994 wurde die Produktion (Abbildung 7) stetig zurückgefahren, was natürlich auch einen Rückgang der  $CO_2$ -Emissionen bedeutet. Jedoch war der Rückgang der Emissionen nicht proportional zur Produktionsreduzierung. Während der Wiederinbetriebnahme-Perioden – 1994/95 für die Hallen 1 und 2 und 1998 für die Halle 3 – kam es temporär zu erhöhten Emissionen. Gründe hierfür waren sowohl Anfahr-Anodeneffekte als auch ungeplante Anodeneffekte nach temporären Stromabschaltungen. Abbildung 8 veranschaulicht die spezifischen  $CO_2$ -Emissionen unterteilt in primäre ( $CO_2$  aus Anodenverbrauch) und sekundäre Quellen ( $CO_2$ -Äquivalente aus  $CF_4$  und  $C_2F_6$ ).

Heute sind die spezifischen  $CO_2$ -Emissionen aus überschüssigem Anodenverbrauch und die  $CO_2$ -Äquivalente aus den PFC-Emissionen nahezu gleich groß. Weitere Reduktionen sind möglich, jedoch wird das Potential weniger signifikant. Ein Wechsel zu inerten Anoden würde zwar scheinbar größere Verbesserungen ergeben, jedoch bleibt der gesamte Effekt zweifelhaft, da erstens beim Einsatz inerte Anoden die chemische Zellspannung um 1 V höher sein müßte und zweitens der Petrolkoks ein Restprodukt der Ölraffination ist. Dadurch ist die Aluminiumindustrie ein Verwerter von Nebenprodukten der Ölproduktion. Der Einsatz von Petrolkoks in der Aluminiumelektrolyse ist mit einer Energieeffizienz von ca.

80 % deutlich sinnvoller als der Einsatz in einem Verbrennungskraftwerk.

### 5 Phase I: Meßkampagne in 1996

Im Sommer 1996 wurden zum ersten Mal in Essen die PFC-Emissionen bestimmt. Das Meßgerät war das gleiche, welches auch in der Meßkampagne in 2001 verwendet wurde. Der Meßort lag für alle Messungen im Kamin auf der Reingasseite der zentralen Abgasreinigung. In diesen Jahren wurden Anodeneffekte durch Schrägfahren des Anodenbaums gelöscht. Hierbei wurde eine Seite des Anodenbaums abwärts gefahren, während die andere Seite aufwärts fuhr. Nach 100 Sekunden wurde dieser Vorgang invertiert. Die Erfolgsquote war jedoch mit nur 60 % relativ gering, woraus eine lange Anodeneffektdauer resultierte. Die  $CF_4$ -m-Emissionen von 28 Anodeneffekten wurden ermittelt und ergaben einen Durchschnitt von 0,92 kg pro Anodeneffekt. Leider wurden in dieser Kampagne keine Informationen über Spannung, Dauer und Energie der Anodeneffekte aufgezeichnet. Daher ist es nicht möglich, diese Anodeneffekte mit anderen Parametern zu korrelieren. Die jährlichen Emissionen für diese Jahre wurden nur aus der Anzahl der Anodeneffekte, multipliziert mit dem Faktor von 0,92 kg  $CF_4$ -m pro Anodeneffekt, bestimmt.

### 6 Phase II: Meßkampagne im März 2001

Das Ziel dieser Messungen war eine Statusaufnahme des aktuellen Zustandes und, Möglichkeiten zur Verbesserung zu identifizieren. So war es notwendig, zunächst die Faktoren des Anodeneffektverlaufs zu ermitteln, die die PFC-Emissionen beeinflussen. Hierzu wurden verschiedene Löschrategien ausprobiert. Ein typischer Anodeneffekt mit der seit Anfang des Jahres 2000 eingesetzten Löschrategie hat den Verlauf wie in Abbildung 9 dargestellt.

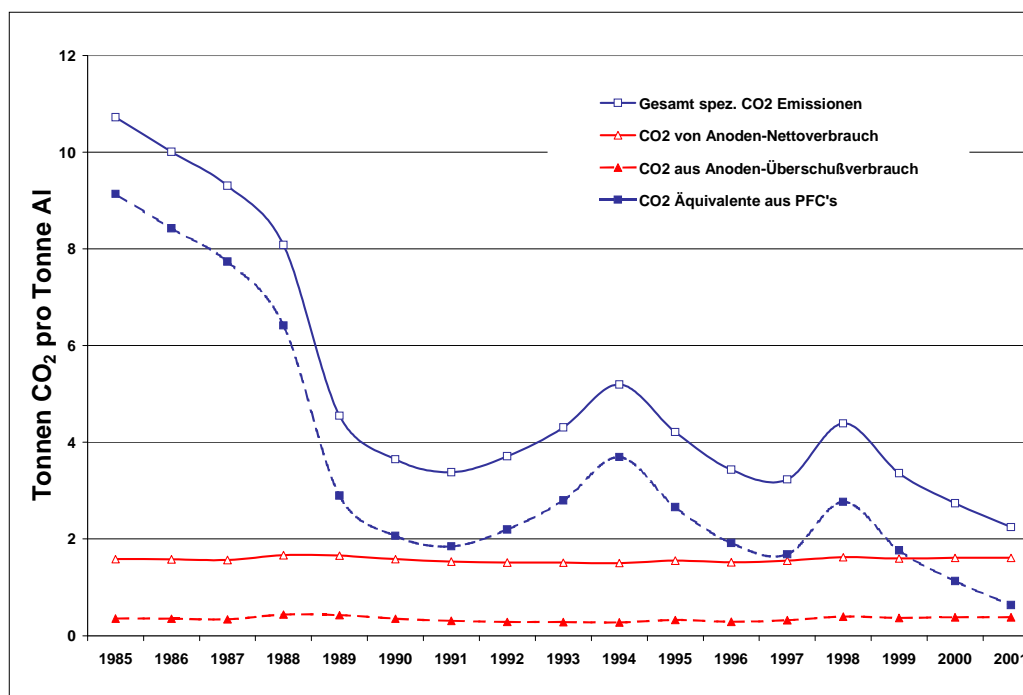


Abb. 8: Direkte und äquivalente  $CO_2$ -Emissionen

In diesem Diagramm sind die Ofenspannung (durchgezogene graue Linie), Anodenbaumposition (durchgezogene schwarze Linie), CF<sub>4</sub>-m-Emissionen (gestrichelte Linie mit gefüllten Kreisen) und der Ein-Minuten-Mittelwert der Überspannung (durchgezogene Linie mit offenen Dreiecken) dargestellt. Abbildung 9 zeigt, daß es erst nach der vierten Abwärtsbewegung zum erforderlichen Kurzschluß und somit Zusammenbruch der Spannung kommt.

Um die ermittelten Daten aller Versuche einfacher vergleichbar zu machen und auf Grund der verschiedenen Meßorte mit unterschiedlichen Volumenströmen wurden die Emissionen in kg/min konvertiert (Konzentration × Gasvolumen/min). Art der Messung und Natur der CF<sub>4</sub>-m-Emissionen bringen es mit sich, daß der Ein-Minuten-Mittelwert der Überspannung und die CF<sub>4</sub>-m-Emissionen

in ihrem Verlauf sehr gut übereinstimmen. Die Abbildungen 9 bis 12 demonstrieren die Effekte verschiedener Löschstrategien. Die in Abbildung 10 demonstrierte Löschvariante 1 erzielt nur wenig geringere Emissionen als die Variante aus Abbildung 9. Auch bei Variante 1 kommt es erst spät zum Einbruch der Überspannung und somit bleibt das Spannungsintegral sehr hoch.

Während der ersten Meßkampagne im März 2001 wurden 30 Anodeneffekte mit einem Durchschnittswert von 1,02 kg CF<sub>4</sub>-m pro Anodeneffekt analysiert. Die Standardabweichung war hierbei 59 %. Tabelle 2 zeigt die Resultate der Regressionsanalyse der 30 Anodeneffekte. Die Emissionslevel wurden korreliert mit Zeit, Spannung und Energie der Anodeneffekte. Die Korrelationsfaktoren |R| sind sehr hoch für alle drei Korrelationen.

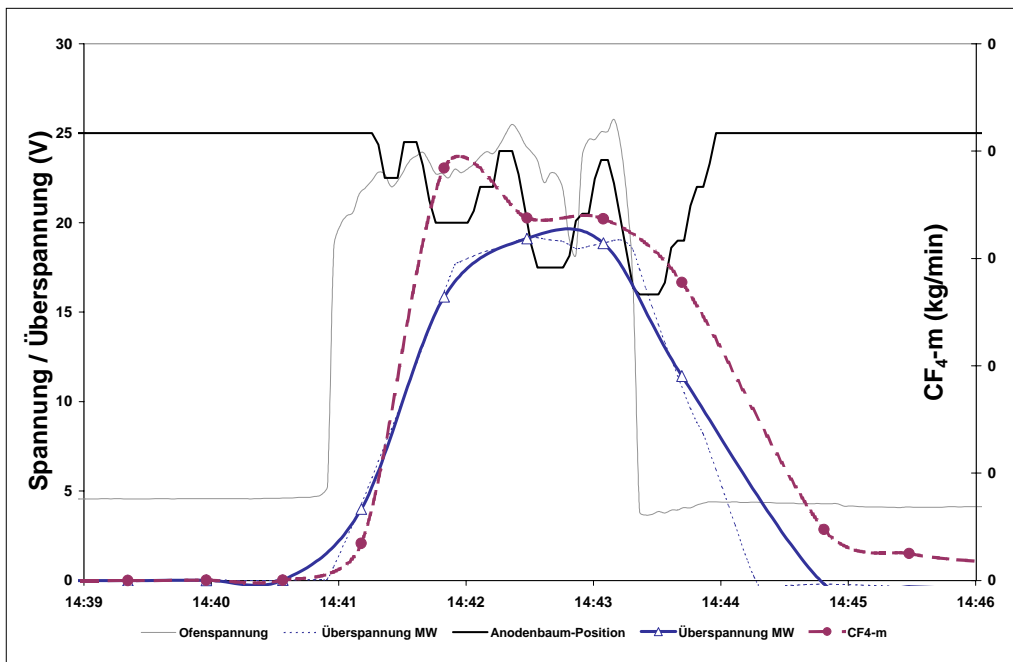


Abb. 9:  
Ofen 1068 Variante 0: 0,98 kg CF<sub>4</sub>-m

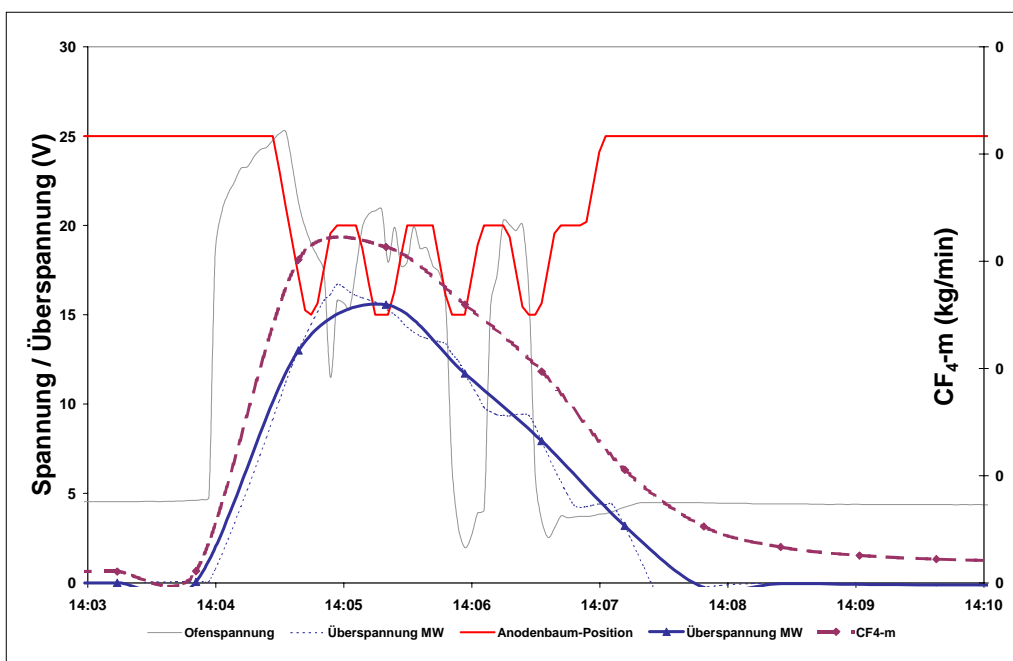


Abb. 10:  
Ofen 1070 Variante 1: 0,95 kg CF<sub>4</sub>-m

Tabelle 2: Datensatz 1: Resultate der Meßkampagne aus März 2001

Korrelation	Lineare Regression	R
Zeit [min]	$Y = 0,27 \times X + 0,13$	0,90
Spannung [Vh]	$Y = 0,51 \times X + 0,34$	0,91
Energie [kWh]	$Y = 0,0034 \times X + 0,33$	0,90

Zeit [min]: Repräsentiert die Zeit des Anodeneffektes, solange die Spannung größer als 7,5 V ist.

Spannung [Vh]: Integral der Spannung, während die Spannung größer 7,5 V ist. Das Ergebnis wird in Volt-Stunden [Vh] umgerechnet.

Energie [kWh]: Anodeneffekt-Energie, während die Spannung größer als 7,5 V ist.

### 7 Phase III: Meßkampagne im Mai 2001 – Verifikation der Verbesserungen

Nach der Auswertung der Ergebnisse der Meßkampagne im März 2001 wurde die Version 2 (Abbildungen 11 und

12) in allen Ofen-Controllern installiert. Diese Strategie zeigte die niedrigsten Emissionen und die höchste Erfolgsquote. Um diese in allen Zellen eingesetzte Löschrategie bewerten zu können, wurde im Mai 2001 eine weitere Meßkampagne durchgeführt. Zu dieser Zeit liefen alle Zellen seit etwa zwei Monaten mit der neuen Strategie. Schon in diesen ersten zwei Monaten wurde die mittlere Anodeneffektzeit um ca. 2 min gesenkt und die Erfolgsquote im automatischen Löschen um 30 % gesteigert.

Heute liegt die Rate der nicht erfolgreichen Löschrversuche bei weniger als 5 %. Während der Verifizierungsmessungen im Mai 2001 wurden 27 Anodeneffekte analysiert. Die durchschnittlichen CF<sub>4</sub>-m-Emissionen lagen bei 0,43 kg pro Anodeneffekt mit einer Standardabweichung von 58 %. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in Tabelle 3 dargestellt.

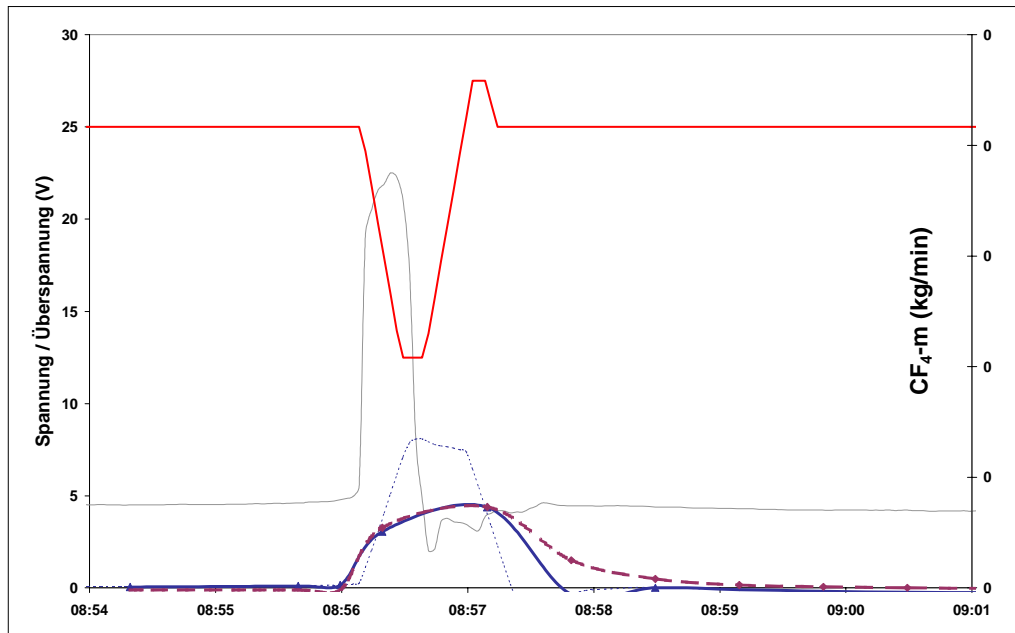


Abb. 11:  
Ofen 3063 Variante 2:  
0,10 kg CF<sub>4</sub>-m

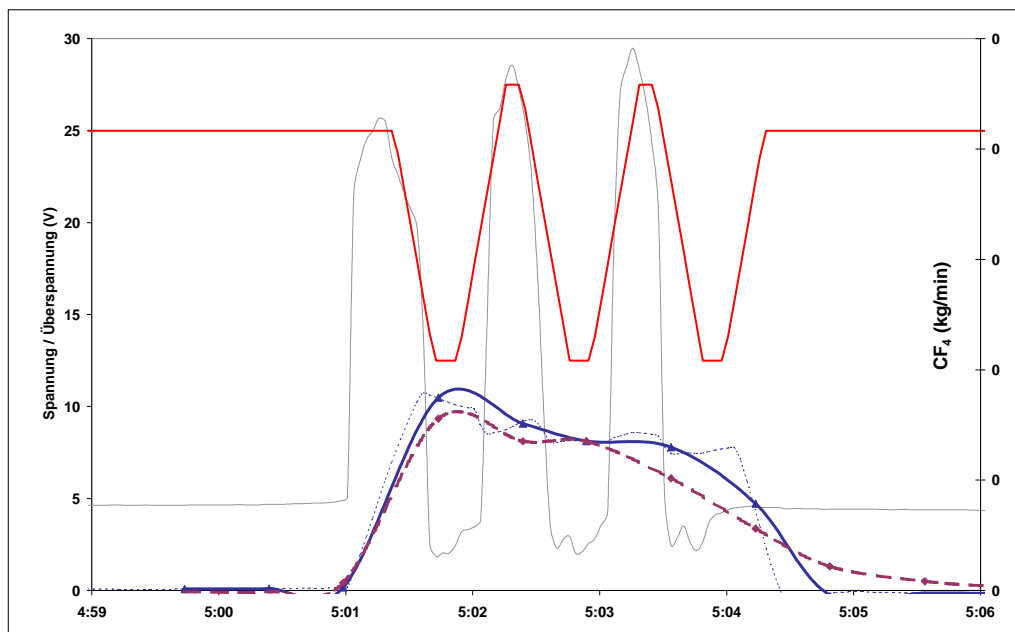


Abb. 12:  
Ofen 3086 Variante 1:  
0,41 kg CF<sub>4</sub>-m

Tabelle 3: Datensatz 2: Resultate der Meßkampagne aus Mai 2001

Korrelation	Lineare Regression	R
Zeit [min]	$Y = 0,16 \times X + 0,07$	0,81
Spannung [Vh]	$Y = 0,55 \times X + 0,03$	0,92
Energie [kWh]	$Y = 0,0036 \times X + 0,03$	0,91

Der Korrelationsfaktor zwischen Zeit und CF<sub>4</sub>-m-Emissionen war mit 0,81 am niedrigsten, wohingegen die Korrelationsfaktoren zwischen CF<sub>4</sub>-m und dem Spannungsintegral sowie der Energie mit über 0,9 deutlich höher lagen. Dies bedeutet, daß die Emissionen während des Anodeneffektes stärker an den Spannungsverlauf gekoppelt sind (die Anodeneffektenergie ist bei nahezu konstanter Stromstärke direkt proportional zum Spannungsintegral) als an die Zeit. Wichtig für niedrige Emissionen ist ein gutes Verhältnis von Phasen mit niedriger Spannung zu Phasen mit hoher Spannung. Die Übereinstimmung zwischen dem Ein-Minuten-Mittelwert und den CF<sub>4</sub>-m-Emissionen ist sehr überzeugend. Die besten Resultate mit der neuen Löschrategie werden in Ofenhalle 3 erzielt. Diese Halle wird mit der höchsten Stromstärke und der niedrigsten Interpolardistanz betrieben. Sehr häufig sind diese Anodeneffekte schon nach 40 s gelöscht.

### 8 Vergleich mit der „Slope“-Methode und den IPCC-Empfehlungen

In diesem Abschnitt wird ein Vergleich der hier beschriebenen Arbeit mit der sogenannten „Slope“-Methode [5] und den von IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) empfohlenen Werten gemacht. Die „Slope“-Methode ist folgendermaßen definiert:

$$\left( \frac{\text{kg CF}_4}{\text{Tonnen Al}} \right) = S * \left( \frac{\text{Anodeneffekt (min)}}{\text{Ofentage}} \right) \quad (1)$$

Sie dient der Abschätzung der CF<sub>4</sub>-Emissionen nur anhand der spezifischen Anodeneffektdauern und einem empfohlenen Faktor für Elektrolysen, bei denen keine Meßkampagnen durchgeführt werden. Diese Gleichung läßt sich anwenden, wenn während der Meßkampagne eine ganze Ofenlinie über einen längeren Zeitraum untersucht wird und die Emissionen integral bestimmt werden. Nur dann lassen sich die kumulierte Dauer der Anodeneffekte und die Ofentage sinnvoll zuordnen. Werden jedoch einzelne Anodeneffekte systematisch untersucht, so kann Gleichung 1 folgendermaßen umgestellt werden:

$$\text{kg CF}_4 = S * \left( \frac{\text{Tonnen Al}}{\text{Ofentage}} \right) * \text{Anodeneffekt (min)} \quad (2)$$

Der Faktor (Tonnen Al/Ofentage) ist nur noch abhängig von der Performance der Ofenlinie und der Stromstärke. Für die nachfolgenden Kalkulationen wurde für diesen Faktor ein Drei-Monats-Mittelwert eingesetzt. Mit Gleichung 2 wurden nun die Anodeneffekte in einer Regressionsanalyse untersucht. Tabelle 4 veranschaulicht die „Slope“ Faktoren S, die sich aus den beiden Meßkampagnen ergeben und vergleicht diese Werte mit den von IPCC empfohlenen Werten.

Tabelle 4: Vergleich der Slope-Faktoren

		Slope „S“
IPCC	SWPB	0,29
	CWPB	0,14
März 2001		0,26
Mai 2001		0,17

SWPB „Side Worked PreBaked“ = Seitenbedienter Ofen mit vorgebrannten Anoden, CWPB „Center Worked PreBaked“ = Mittenbedienter Ofen mit vorgebrannten Anoden

Tabelle 5: CF<sub>4</sub>-Emissionen in Essen

	Anodeneffekt [min]/Ofentag	kg CF <sub>4</sub> -m/t Al	kg CF <sub>4</sub> -m/t Al/ Anodeneffekt [min]/Ofentag
2000			
1. Quartal	0,63	0,15	0,24
2. Quartal	0,64	0,15	0,24
3. Quartal	0,65	0,15	0,24
4. Quartal	0,84	0,20	0,24
2001			
1. Quartal	0,65	0,15	0,23
2. Quartal	0,57	0,10	0,17
3. Quartal	0,45	0,06	0,14
4. Quartal	0,31	0,04	0,14

Es ist erkennbar, daß sich durch die vorgenommenen Änderungen das Verhalten der Öfen bezüglich Anodeneffekten deutlich verändert hat. Dies zeigt auch Tabelle 5 nochmals deutlich. Es ist zu erkennen, daß die Anodeneffektzeiten pro Ofentag mehr als halbiert wurden und daß die spezifischen Emissionen (kg CF<sub>4</sub>-m/t Al) um nahezu 75 % reduziert wurden. Ferner stimmt der im 3. und 4. Quartal 2001 erreichte S-Wert mit dem von IPCC empfohlenen Wert für CWPB überein.

### 9 Zusammenfassung

Abbildung 13 zeigt die sehr überzeugende Korrelation zwischen dem Integral der Anodeneffektspannung und den CF<sub>4</sub>-m-Emissionen. Außerdem ist der Einfluß der Änderung beim Anodeneffektlöschen deutlich erkennbar. Besonders der Datensatz der zweiten Meßkampagne (gültig für die neue Pumpstrategie) repräsentiert eine sehr konsistente Beziehung zwischen Emissionen und Spannungsintegral (alle Punkte liegen nahezu auf der Regressionsgeraden). Die Regressionen für Spannung und Energie sind besser als die für die Anodeneffektdauer. In diesem Artikel wurde dargestellt, wie es gelungen ist, durch Änderung der Anodeneffekt-Löschroutine die PFC-Emissionen deutlich zu reduzieren. Ferner wurde die Abhängigkeit der PFC-Emissionen vom Verlauf der Spannung beim Anodeneffekt klar verifiziert. Abbildung 13 unterstreicht nochmals die außerordentlich plausible Regression zwischen Spannungsintegral und PFC-Emissionen. Zum Abschluß demonstriert Abbildung 14 die erzielten Verbesserungen im Werk Essen. In diesem Diagramm sind die Anodeneffektdauer und die spezifischen CF<sub>4</sub>-m-Emissionen als gleitender 90 Tage-Mittelwert dargestellt. Hierbei ist zwischen den verschiedenen Löschroutinen zu unter-

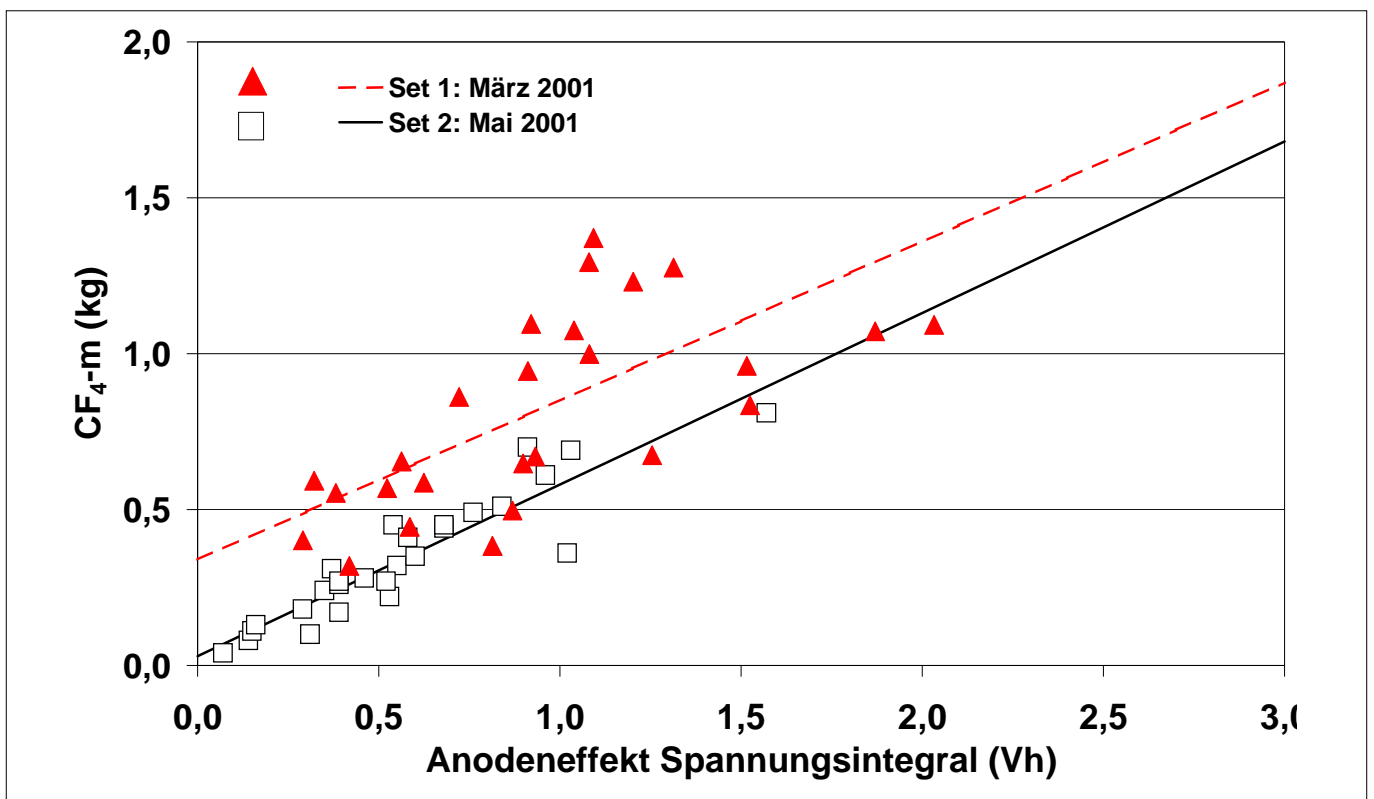


Abb. 13: Regression Spannung

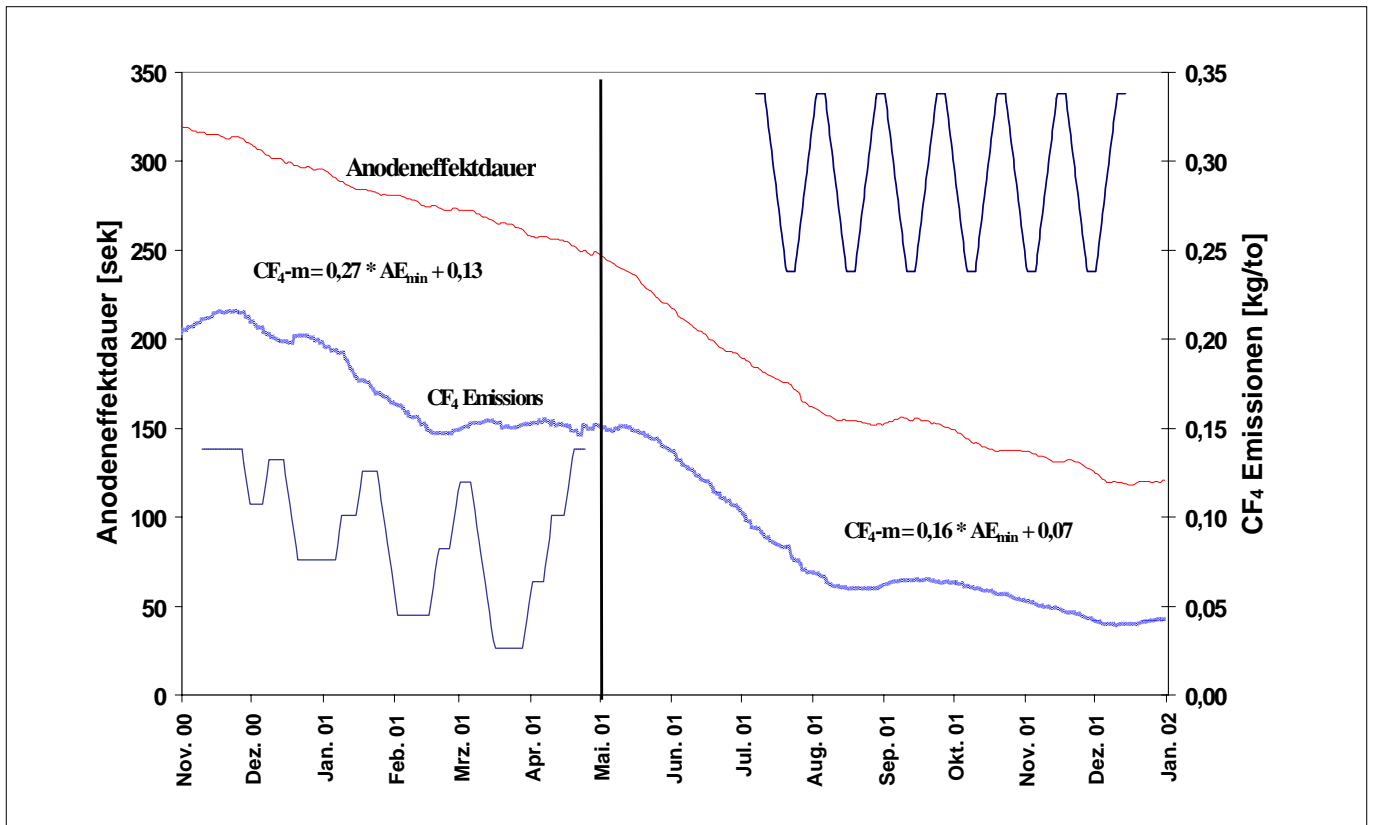


Abb. 14: Anodeneffektdauer/CF<sub>4</sub>-m-Emissionen

scheiden. Vor Mai 2001 wurde hauptsächlich die alte Löschrategie mit moderatem Pumpen eingesetzt. Seit Mai 2001 werden die Anodeneffekte mit aggressivem Pumpen gelöscht. Es ist ersichtlich, daß von November

2000 bis Januar 2002 die Anodeneffektdauer von 320 s auf 120 s reduziert wurde. Im gleichen Zeitraum wurden die spezifischen CF<sub>4</sub>-m-Emissionen um ca. 75 % auf weniger als 0,05 kg/t Aluminium gesenkt.

## Schrifttum

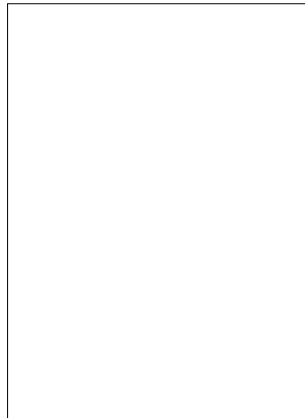
- [1] IFFERT, M., OPGEN-RHEIN, J. & GANTHER, R. (2002): Reduction of  $CF_4$  Emissions from the Aluminum Smelter in Essen. *Light Metals* 2002.
- [2] BOUZAT, G., CARRAZ, J.C. & MEYER, M. (1996): Measurements of  $CF_4$  and  $C_2F_6$  Emissions from Prebaked Pots. *Light Metals* 1996: 413-417.
- [3] KVANDE, H., NES, H. & VIK, L. (2001): Measurements of PFC Emissions from Norwegian Aluminum Smelters. *Light Metals* 2001: 289-294.
- [4] BERGE, I. et al. (1994): Measurement and Characterisation of Fluorocarbon Emissions from Alumina Reduction Cells. *Light Metals* 1994: 389-392.
- [5] MARKS, J. et al. (2001): Factors Affecting PFC Emissions from Commercial Aluminum Reduction Cells. *Light Metals* 2001: 295-302.
- [6] Dolin, E. J., Casola, J. & Miller, T. (2001): PFC Emissions in the Aluminum Sector: International Strategies and Reductions. *Light Metals* 2001: 319-324.
- [7] Agreement on the Reduction of Greenhouse Gas Emissions between the Norwegian Ministry of Environment and the Norwegian Aluminium Industry: Press Release, June 1997.
- [8] GRJOTHEIM, K. & KVANDE, H. (1993): Introduction to Aluminium Electrolysis. Düsseldorf (Aluminium Verlag).
- [9] GDA,  $CF_4$ -Positionspapier (Juli 1996): Die Perfluorierten Kohlenwasserstoffe und ihre Bedeutung am Treibhauseffekt.

## Die Autoren



M. Iffert studierte von 1986 bis 1993 Elektrotechnik an der RWTH Aachen. Anschließend vertiefte er seine Japankenntnisse an der Universität Duisburg im Studiengang Ostasienwirtschaft. Seit 1994 ist er bei der Trimet Aluminium AG beschäftigt. Dort war er nach einem Trainee Programm zunächst für den Bereich Kathodenbau verantwortlich. Seit 1999 ist er Produktionsleiter der Elektrolyse.

Dipl.-Ing. Martin Iffert  
Dipl.-Ing. Regina Ganther  
Dipl.-Ing. Jürgen Opgen-Rhein  
Trimet Aluminium AG  
Aluminiumallee 1  
D-45356 Essen



R. Ganther studierte von 1993 bis 1997 Verfahrenstechnik mit Schwerpunkt Umwelttechnik an der TFH Bochum. Von 1997 bis 1999 absolvierte sie ein Trainee-Programm bei der Trimet Aluminium AG. Seit 1999 leitet sie in ebendiesem Unternehmen die Abteilung für Umweltschutz und Arbeitssicherheit.

E-Mail: martin.iffert@trimet.de  
E-Mail: regina.ganther@trimet.de  
E-Mail: Juergen Opgen-Rhein



Jürgen Opgen-Rhein studierte von 1990 bis 1994 Elektrotechnik an der Universität Duisburg. Anschließend arbeitete er als Projektingenieur bei der Firma KAT. Seit 1998 ist er bei der Trimet Aluminium AG beschäftigt. Als stellvertretender EDV-Leiter gehört die Prozeßsteuerung der Elektrolyse mit in seinen Verantwortungsbereich.

Manuskripteingang: 23. Mai 2002