

原铝生产过程中四氟化碳（ CF_4 ）和六氟化二 碳（ C_2F_6 ）排放测量草案



美国环境保护署
美国 华盛顿



国际铝业协会
英国 伦敦

2008年4月

中文版序言

进入二十一世纪，铝电解技术迈入了新的发展阶段，节能环保成为铝电解技术发展的主题。由于采用炭阳极，铝电解过程中会排放大量的温室气体，每生产一吨铝约排放 10-20 吨当量CO₂，随着电解铝产量的逐年增加，原铝生产对全球变暖的影响不容忽视。针对全球变暖的严重性，全世界展开了积极行动，各国共同努力拟定了《京都议定书》，成立了联合国政府间气候变化专门委员会（IPCC）。

2007 年在北京召开了亚太六国会议（AP6），会议针对铝工业污染物对环境的影响进行了广泛深入的讨论，会议得到了中国政府的大力支持，揭开了中国铝工业减排的新篇章。中国作为世界第一大原铝生产国，研究铝电解过程中强温室气体 PFC 的排放非常重要。作为国家铝冶炼工程技术研究中心，中国铝业郑州研究院 2008 年初开始进行 PFC 的监测工作，已完成七个电解铝系列的 PFC 排放监测。监测工作得到了国际铝协（IAI）的大力支持，并得到国际铝协专家 JERRY MARKS 博士的指导。

受国际铝协委托，中国铝业郑州研究院将《Protocol for Measurement of PFCs》译成中文并制订符合中国国情的监测草案在全行业实施。草案一共由 12 个部分组成，分别为目录、简介、背景、IPCC Tier3 测量方法、工艺数据条件、取样设计、PFCs 浓度测量、计算、质量保证与质量控制、安全、测量频率与新测量方法和附件，详细描述了 PFCs 监测的全过程。

希望通过推行本草案进一步规范铝电解 PFC 监测，为中国减少铝电解 PFC 排放提供更加科学的依据，更好地为铝行业的可持续发展服务。

国家铝冶炼工程技术研究中心主任

中国铝业研发中心总经理

中国铝业郑州研究院院长



教授

博士

2008 年 12 月

翻译：黄霞 韩翀 陈首慧 宋玉香

校对：赵春芳 陈喜平 颜恒维

审核：张树朝 杨建红

批准：李旺兴

致谢

本草案是由美国环保署铝工业自愿合作伙伴组织与国际铝业协会共同发起制定。

ICF咨询公司根据美国环保署No.68-W7-0069.合同完成了本草案。J. Marks & Associates 咨询公司的 Jerry Marks 博士是本草案的主要作者。美国环保署气候变化处的 Sally Rand 为此环保项目的经理。Chris Bayliss负责审订，并负责协调各国际铝业协会成员公司的审订和确认。ICF咨询公司的 Diana Pape 和 Ravi Kantamaneni 在本草案的筹备过程中给予了指导和协助。

在本草案的编写过程中，许多铝生产和排放测量专家提供了宝贵意见。作者特别感谢美国铝业公司的 Neal Dando，海德鲁铝业公司的Halvor Kvande和力拓-加拿大铝业公司的 Jean-Nicolas Maltias，他们根据亲身经验或经历提出的建议使本草案得到很大的改进。

美国环保署的铝工业自愿合作伙伴组织（VAIP）成立于1995年，其宗旨是减少铝冶炼生产过程中PFCs的排放。该组织成员包括：力拓-加拿大铝业公司的Sebree 铝厂；美国铝业公司；世纪铝业公司；哥伦比亚福斯铝业公司；诺兰达铝业公司；铝业协会。

前言

第一版PFCs测量草案制定于2003年。当前版本以2003版为基础，并补充了许多重要的内容，包括定量分析和方法学改进。补充的主要内容包括：

- 结合了国际铝业协会在“全球铝工业全氟化碳气体减排计划报告：2005年阳极效应调查结果（IAI，2007）”提出的反映近年来生产状况的阳极效应参数。
- 采用了与2006年IPCC国际温室气体详细指南相一致的数据和评估方法。其中包括：修订斜率和过电压因子，将Tier3中的斜率和过电压因子合并为单一的系数，因此去掉了IPCC（2001）采用的Tier3a和Tier3b方法。
- 新版中，当逃逸排放估算值大于PFCs总排放量的10%时建议进行逃逸排放测量，而2003年版的草案则是当逃逸排放估算值大于PFCs总排放量的5%时建议进行逃逸排放测量。该变化反映了根据以往的测量经验和氟化物捕集效率的历史数据就可以较为精确地估算逃逸排放量。当电解槽集气效率大于90%时，天窗逃逸PFCs气体测量很难进行，同时测量结果的不确定度与估计值基本相当。
- 基于近年来的测量经验，一些不必要的冶炼过程数据已被删除，而其它一些有用的冶炼过程数据被增加到需要收集的数据中。
- 本草案还规定了更明确的取样位置。
- 为方便和优化测量方案的制定及测量结果格式化，对电子制表模板进行了更新。

目 录

| | |
|--------------------------------|-----------|
| 1.0 简介 | 1 |
| 1.1 该测量草案的目的 | 1 |
| 1.2 为什么要测量PFCs? | 1 |
| 1.3 本草案其余部分的构成 | 2 |
| 2.0 背景 | 3 |
| 2.1 PFCs是什么 | 3 |
| 2.2 PFCs对气候变化的影响 | 4 |
| 2.3 铝生产和PFCs..... | 4 |
| 2.3.1 阳极效应..... | 4 |
| 2.3.2 铝电解技术..... | 4 |
| 2.3.3 集气效率和逃逸排放..... | 5 |
| 2.3.4 PFCs产生机理..... | 5 |
| 3.0 IPCC三级方法 | 6 |
| 4.0 工艺数据要求 | 7 |
| 4.1 电解技术 | 8 |
| 4.2 阳极效应 | 8 |
| 4.3 过电压数据 | 10 |
| 4.4 铝产量数据 | 11 |
| 4.5 计算机控制系统的特点 | 12 |
| 4.6 其他电解槽特征数据 | 12 |
| 5.0 取样设计 | 12 |
| 5.1 体现“正常”工况..... | 13 |
| 5.2 取样配置 | 14 |
| 5.3 PFC取样位置 | 14 |
| 5.3.1 烟道取样位置..... | 14 |
| 5.3.2 逃逸气体排放说明..... | 17 |
| 5.3.3 背景取样位置..... | 18 |
| 5.4 气流均匀性要求 | 18 |
| 5.4.1 评估管道气流的均匀性..... | 19 |
| 5.4.2 均匀性测试..... | 19 |
| 5.5 采样时间 | 19 |
| 5.6 管道烟气流量测量 | 20 |
| 5.7 电解车间天窗气流 | 21 |
| 6.0 PFC浓度测量 | 22 |
| 6.1 标准 | 22 |
| 6.2 实验室测量用仪器 | 23 |
| 6.2.1 质谱-气相色谱分析仪 (GC/MS) | 23 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 6.2.2 傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) | 23 |
| 6.3 现场测试仪器 | 24 |
| 7.0 计算..... | 25 |
| 7.1 方案A: 基于试样袋中或吸附柱上测量试样的排放因子..... | 26 |
| 7.2 方案B: 基于现场在线连续测量管道PFC浓度计算排放因子..... | 31 |
| 8.0 质量保证与质量控制 | 32 |
| 9.0 安全..... | 34 |
| 9.1 个人防护用品(PPE)需求 | 34 |
| 9.2 危害 | 34 |
| 10.0 测量频率与新的测量 | 35 |
| 附录A: 数据采集、计算、以及报告模板 | 36 |
| 附录B: 供应商..... | 37 |
| 附录C: 该方法预期的结果范围 | 38 |
| 附录 D: 检查表..... | 39 |
| 附件 E: 参考资料与信息来源 | 41 |

1.0 简介

本草案的目的在于规范取样、制定CF₄和C₂F₆排放测量方法以计算特定电解系列排放因子，用于精确评估电解铝厂CF₄和C₂F₆排放¹。这些排放因子体现了电解槽阳极效应行为与周期性或连续PFC测量值之间的特征关系，有利于降低阳极效应策略的制定和执行，除此之外，这些排放因子最重要的用途之一是形成温室气体排放数据清单。联合国政府间气候变化专门委员会（IPCC）发布了默认的Tier2特定铝冶炼技术排放因子，然而，正如IPCC的指南手册所述，采用Tier3评估PFC大大提高了评估的精确性²。

1.1 该测量草案的目的

本草案涉及的测量方法，目的在于通过对四氟化碳（CF₄）和六氟化二碳（C₂F₆）的测量及相关的电解铝厂过程数据的收集来计算政府间气候变化专门委员会（IPCC）在Tier3方法中介绍的特定冶炼厂排放因子。本文可为各个工厂提供必要的指导，针对不同的工艺技术、阳极效应数据以及采用的测量仪器，制订出详细的采样和分析方案。采用本草案的测量方法将使PFC测量报告更加统一规范。此外，新测量数据与Tier 2系数相结合，将进一步提高IPCC Tier 2 PFCs排放计算的准确性。

一次为期几天的PFCs测量，只能说明短期内所测电解槽的排放情况。每日阳极效应系数与阳极效应持续时间的逐日变化、以及铝产量的变化都将影响测量点PFCs的排放。采用Tier3方法学进行的长期平均排放计算能有效避免上述短期波动。

1.2 为什么要测量 PFCs?

任何关于气候变化的研究，其中心问题都是制定一个详细的排放数据清单，以确定和量化人为产生的温室气体来源和数量。对原铝生产企业的PFCs排放，先实地

¹ J. Marks, R. Kantamaneni, D. Pape and S. Rand, "Protocol For Measurement of Tetrafluoromethane and Hexafluoroethane From Primary Aluminum Production," *Light Metals* (2003), pp 221 – 226.

² Intergovernmental Panel on Climate Change, 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume 3, Industrial Processes and Product Use, Chapter 4, Section 4.4, Primary Aluminium Production, http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/3_Volume3/V3_4_Ch4_Metal_Industry.pdf, pp 4.43 – 4.58.

进行测量，采用由此所得的特定电解系列的排放因子来做最为精确的估算。总而言之，产业界和政府利用这些数据清单支持如下三项主要动议：

制定基准、改进工艺：基准是一项重要的管理工具，它可以帮助公司评估排放、确定目标和制定减排策略。而对企业实地进行的PFCs排放测量有助于制定一份良好的工艺改进计划。精确的PFCs排放清单也有助于衡量其它采用同类技术的原铝生产商。

联合国气候变化框架公约：气候变化框架公约签约国每年都要上呈一份年度温室气体排放清单。目前已超过180个国家签署了此公约，每年上呈的各国清单中包括其工业生产数据。与采用默认值相比，通过PFCs现场测量获取的特定电解系列的排放因子，更有利于建立精确的排放清单。

市场机制：京都议定书中包含几个市场机制，如排放交易，清洁发展机制（CDM）及共同实施等，这些可以灵活运用，并能降低温室气体减排的总成本。这些灵活的机制是以减排量价值化为基础（如：美元/吨减排碳当量）。由此产生的信用额度交易的前提是要有准确且可验证的减排量数据。各个铝厂具体的测量结果可提供最准确的 PFCs 减排文件。公认有效的测量程序对于核实减排量及促进交易是非常重要的。

国际铝协（IAI）发起了阳极效应现状和PFCs排放的全球调查³。在美国，原铝生产商们通过铝行业自愿合作伙伴组织——原铝生产商与美国环保署之间的自愿性伙伴计划，承诺PFCs减排⁴。其它国家也正在积极开展行业-政府发起的铝行业PFCs减排行动。多国的亚太合作伙伴计划包括发起另一个旨在原铝行业减排PFCs的动议⁵。

1.3 本草案其余部分的构成

本草案其余部分划分为九章和五个附录：

³ 3 International Aluminium Institute, Perfluorocarbon Compounds Emissions Survey 1990 – 2005, <http://www.world-aluminium.org/iai/publications/documents/pfc2004.pdf>, June, 2006

⁴ E.J. Dolin, J. Casola and T. Miller, “PFC Emissions in the Aluminum Sector: International Strategies and Reductions,” Light Metals (2001).

⁵ <http://www.asiapacificpartnership.org/>

- 背景：本章介绍了原铝生产中PFCs的产生和排放机制。
- IPCC三级计算方法：本章介绍了关于估算铝行业PFCs排放的IPCC准则。
- 工艺数据要求：本章提出了推荐用于制定PFCs测量策略、计算Tier3系数及与其它测量结果对比的工艺数据。
- 取样设计：本章介绍了取样指南。
- PFCs浓度测量：本章提供了适用于烟道和天窗PFCs测量的仪器和技术指导。
- 计算：本章介绍了计算与报告实例。
- 质量保证与质量控制：本章介绍了确保测量程序受控所必须采取的措施，以及为了保证结果准确而采用的仪器和采样系统。
- 安全：本部分推荐采取的措施和方法有助于降低测量过程中测量人员的伤害风险。
- 测量频率及新的测量：本章介绍了关于何时需要进行再测量以重新确认排放因子的指南。
- 附录：附录提供了有助于测量工艺的附加信息。包括数据收集，计算和编写报告时使用的表格模板，设备供应商名单和评估测量结果指南。

2.0 背景

本章就PFCs的本质以及其对气候变化的影响做了回顾。2.1节和2.2节讨论了什么是PFCs以及他们对气候的影响。2.3节介绍了它们是如何产生的，特别是他们可能的排放机制以及影响其排放率的潜在因素。

2.1 PFCs 是什么

全氟化碳（PFCs），英文有多种写法：Perfluorocarbons，fluorocarbons, perfluorocompounds，通常可以混用，它们是氟原子替代碳氢化合物中所有氢原子而产生的碳氟化合物。在使用 Hall-Héroult 工艺进行的原铝生产中，会产生两种碳氟

化合物：四氟甲烷（CF₄）和六氟乙烷（C₂F₆）。在正常操作期间，电解铝生产过程中检测不到PFCs气体。PFCs主要产生于电解槽发生“阳极效应”的异常波动期间。PFCs也会产生于电解槽启动时电压在短时间内上升加热电解槽及槽内原料的短暂时间内。根据对以前大气测量的估计，大气中这两种化合物的含量分别为：CF₄为80 pptv（万亿）体积，C₂F₆为3 pptv。商业化的铝生产是这两种排放化合物的最大来源。其它较小的工业来源包括半导体生产、铀加工和氟加工。

2.2 PFCs 对气候变化的影响

虽然CF₄和C₂F₆目前对于气候变化的影响还很小，但是，由于两种化合物的寿命分别高达5万年和1万年，他们对于未来气候的影响非常严重。此外，这两种气体具有的高全球变暖潜值（GWPs）放大了这种影响。例如，按照100年全球变暖趋势来看，每排放出1公斤CF₄等于排放出6500公斤二氧化碳；每排放出1公斤C₂F₆等于排放出9200公斤二氧化碳。2000年，美国铝行业产生的PFCs排放相当于7.9 Tg 的二氧化碳排放。这个数值大约为工业生产中3%的总二氧化碳和非二氧化碳温室气体的排放。

2.3 铝生产和 PFCs

2.3.1 阳极效应

铝生产过程中，阳极效应不时发生，它们持续时间从几秒钟到几分钟不等，其特点是电解槽操作电压突然从正常水平4.2-5.0V升高到25-50V。阳极效应是槽电压升高的主要原因，也是原铝生产中导致PFCs排放的主要原因。

2.3.2 铝电解技术

电解铝厂通常是由一个或多个电解槽组成，槽与槽之间纵向或横向排列。通过整流器将交流电转换成直流电源后向电解槽供电⁶。

自焙槽和预焙槽是电解铝生产的两种主要技术，它们是以电解槽采用的不同阳

⁶ 如果对这些铝电解的技术有更多感兴趣的细节请参考文献： J. Thonstad et al., Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Heroult Process, 3rd edition, Aluminium-Verlag, 2001

极类型来区分的。

在老式的自焙槽工艺中，电解槽中不断地加入沥青和炭的混合物，利用电解槽中的热自热形成一个大阳极。在阳极边部下料加入氧化铝的方式有两种：一种是通过机械冲头打壳，然后由点下料机下料，另一种是通过旋转机械或其它机械手段敲破壳面下料。

预焙电解槽是现代先进的电解技术，使用的是由特殊焙烧炉预先焙制的预焙阳极。预焙电解槽技术根据氧化铝给料方式可分为点式中间下料（PFPB）、棒式打壳中间下料（CWPB）、边部下料（SWPB）。

2.3.3 集气效率和逃逸排放

原铝生产过程中会产生少量氟化氢气体和一些其他微粒，必须经过收集处理后才能排放到大气中去。PFPB（点式中间下料）槽和CWPB（棒式打壳中间下料）电解槽正常运行时，气体的收集效率一般在97%以上，而SWPB（边部下料）电解槽平均收集效率在90%左右。上插自焙槽系列的平均集气效率在80%-90%之间，槽周围有盖板的除外。侧插自焙槽的集气效率和PFPB（点式中间下料）槽相似。确定总的PFCs排放量必须考虑集气效率。关于天窗逃逸排放的计算将在5.3.2介绍。

2.3.4 PFCs 产生机理

目前， CF_4 和 C_2F_6 产生的机理仍是研究的一个课题，科学界对其产生机理的认识仍存在一些分歧。研究人员认为在阳极表面形成了一层C-F膜，膜分解后产生PFCs化合物^{7, 8}。历史测量数据表明，无论何时只要发生阳极效应，肯定同时伴随 CF_4 和 C_2F_6 的产生，直到阳极效应熄灭为止。阳极效应期间排放率变化很大。阳极效应期间，排放速率和PFCs浓度升高，阳极效应熄灭时它们又迅速回落到大气背景水平。一份PFCs测量策略必须准确考虑这些变化。

⁷ H. Zhu and D. Sadoway, "An Electrochemical Study of Electrode Reactions on Carbon Anodes During Electrolytic Production of Aluminum," *Light Metals* (2000), pp 257 – 263.

⁸ M. Dorren, D. Chin, J. Lee, M. Hyland and B. Welch, "Sulfur and Fluorine Containing Anode Gases Produced During Normal Electrolysis and Approaching an Anode Effect," *Light Metals* (1998), pp 311-316.

3.0 IPCC 三级方法

IPCC已制定了一份指导铝生产中PFCs排放清单的指导书，并已将它文档化⁹。IPCC还提出了三种铝行业温室气体的评估方法，分别标记为Tier1、Tier2 和Tier 3。

Tier3 方法评估结果最准确。Tier3 方法用于建立一种特定铝厂的、长期的、体现测量排放量和运行参数之间的关系，并将这种关系运用到正确的实时生产数据。实时生产数据包括铝产量水平和阳极效应数据。阳极效应可用阳极效应系数与平均持续时间或者力拓加铝控制系统记录的过电压表示。本草案中提及的方法通过跟踪原铝生产和阳极效应工艺数据，可以帮助确定Tier3 方法的排放因子。根据各厂的工艺控制技术，Tier 3 CF₄排放因子用以下两种方法进行估算：

1) 斜率法——每槽每日阳极效应的时间：由测量期间记录的阳极效应时间除以监测位置所包含电解槽的数目和测试的天数所得，或者：

2) 过电压法——电解槽过电压，一个与超出力拓加铝控制系统记录的正常操作条件下的电压部分相关的参数。

现将两种方法分别介绍如下：

斜率法：是在铝厂工艺数据、每槽每日阳极效应时间和CF₄特定排放量，例如每吨铝排放CF₄的量 (kg) 之间确定一种线性关系。斜率乘以每槽每日阳极效应时间(分钟)，即可得到PFCs特定排放因子。

方程1：

$$EF (kg CF_4 / 吨铝) = 斜率系数 \times 阳极效应时间 (分钟) / 槽-日$$

为便于计算不同铝厂的斜率，整理方程1得到如下结果：

方程2：

$$CF_4 斜率系数 = EF (kg CF_4 / 吨铝) \div 阳极效应时间 (分钟) / 槽-日$$

过电压法：用于计算特定电解铝厂CF₄排放因子的阳极效应工艺数据，包括由阳

⁹ IPCC, “2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories”, Volume 3, Industrial Processes and Product Use, <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.htm>, 2006.

极效应引起的对时间积分的过电压量。

方程3:

$$EF \text{ (kg CF}_4\text{/吨铝)} = \text{过电压因子} \times AEO/CE$$

式中:

过电压因子 = 比例因子 (kg CF₄/吨铝×%CE /毫伏过电压)

AEO = 阳极效应过电压 (毫伏)

CE = 铝电解的电流效率 (%)

整理方程, 得到计算特定的AEO因子。

方程4:

$$CF_4\text{过电压因子, } F_{OV} = EF_{CF_4} \text{ (kg CF}_4\text{/吨铝)} \times CE/AEO$$

对于所有的铝厂而言, 不管是采用斜率法还是过电压法, C₂F₆排放因子由CF₄排放因子的重量比确定。重量比R_{C₂F₆/CF₄}是由单个特定铝厂测量 (每个Tier3系数) 或者从采用同类技术的多个铝厂获得的平均测量因子 (每个Tier2 C₂F₆系数) 确定的。

方程5:

$$R_{C_2F_6/CF_4} = EF \text{ (kg C}_2\text{F}_6\text{/吨铝)} / EF \text{ (kg CF}_4\text{/吨铝)}$$

方程1到5为计算Tier3系数的基础, 可以用来结合铝厂工艺数据计算CF₄ 和C₂F₆的排放。这些方程式收录于附录A表中。

4.0 工艺数据要求

PFCs测量就是要在铝产量数据和阳极效应数据的基础上, 确定用于评估PFC排放的Tier3 系数计算的必需数据。收集准确的阳极效应数据和其它的工艺数据是测试过程中十分重要的一部分。本章提出了一些必须在测量之前收集和详细信息的¹⁰。电解工艺数据、阳极效应数据、电解槽烟气流量等将用于制定取样和分析方案。

¹⁰在计划和安排PFC测量期间, 必须及时收集待测部分电解槽的阳极效应数据及其他数据。

利用这些数据可以评估烟气管道内及逃逸排放中的PFCs浓度，以准备操作标准、建立仪器的最佳校准范围。特别需要能体现电解厂以下性能的工艺数据。

4.1 电解技术

4.2 阳极效应

4.3 过电压数据

4.4 铝产量数据

4.5 计算机控制系统特征，以及

4.6 电解槽其他参数

4.1 电解技术

进行PFCs测试的电解槽必须是采用以下技术之一：

- 预焙槽技术

中间下料：1) 点式下料(PFPB)；2) 棒式打壳(CWPB)；

边部下料 (SWPB)

- 自焙槽技术

上插自焙槽技术 (VSS)：1) 普通边部打壳给料；或 2) 改良点式下料。

侧插自焙槽技术 (HSS)

某些铝厂可能会有两种或两种以上的电解槽。这时应对每种电解槽和其槽控系统分别进行测量，以求准确反映全厂的排放量。

4.2 阳极效应

阳极效应发生时槽电压迅速上升，所以阳极效应很容易发现。然而就如何准确定义阳极效应还存在一些重要分歧¹¹，现解释如下：

¹¹对于阳极效应没有一个被所有电解铝厂使用的标准定义，使用非彼施涅技术的电解铝厂通常采用如下的方法：

- **电压标准：**阳极效应开始时的电压，通常称为“触发电压”。多数铝厂用计算机控制系统，以几分之一秒到一分钟或几分钟的频率来扫描每台电解槽，记录阳极效应。在计算机中输入阳极效应的监测程序，监测包括阳极效应发生后的电压。在一些计算机系统中，一次阳极效应记录前需先确认初始电压记录。初始时间增量是否包含在定义的阳极效应时间内都应该记录。
- **阳极效应系数** 被测PFC电解槽系列的平均阳极效应系数应记录入档。此外，所测电解槽的阳极效应系数应计算测量时段内的数据，同时与历史数据相比较。应明确并记录一个新的阳极效应是如何与前一个阳极效应区分开来的。如前文所述，监测阳极效应的开始是清晰的，但是计算机系统记录阳极效应的方式却存在差别。这些根据现场条件制定的监测阳极效应的规则也应当记录下来。有时，电压先是降低到触发电压以下，然后再次升高到阳极效应触发电压以上，这类情况时如何计算阳极效应的规则也应当记录在案。通常情况下，在同一台电解槽一定的时间间隔期间，出现了又一次电压升高，这个升高应当被记录为上一次阳极效应的继续，而不是新的阳极效应的开始，这种时间间隔应有明确定义。
- **阳极效应持续时间** 在测量之前，应先将被测电解槽系列的阳极效应平均持续时间记录存档。测量期间，所测电解槽的每一次阳极效应的时间（分钟）和阳极效应平均持续时间（分钟）应当明确记录，并与存档平均数据进行比较，确保测量结果的一致性。一般由计算机控制系统监测阳极效应的持续时间。计算机对每次阳极效应发生时槽电压高于触发电压时的扫描次数进行计数。应当记录触发电压及阳极效应持续时间数据。监测到电压升高的扫描次数乘以扫描间隔时间，便可获得阳极效应的持续时间。如果应用了另外的阳极效应持续时间的定义，该定义的详细情况应予以记录上报。

当槽电压上升至 8.0 伏以上时认为电解槽开始进入阳极效应状态，当槽电压低于 6.0 伏时，认为阳极效应被熄灭。每槽每日阳极效应时间(AE-min/cell-day)是一个工作日电解槽的电压大于 8 伏的时间。阳极效应熄灭以后，阳极逐渐提升直到电解槽达到设定的目标范围。此时，记录一次阳极效应。假如同一台电解槽恢复正常值之后的 15 分钟之内又发生另一次阳极效应，应该视为叠加阳极效应，而不认为是新的阳极效应。如果过了 15 分钟，发生的阳极效应都应该认为是新的阳极效应。使用旧的彼施涅槽控系统的电解槽不能和使用其他的槽控系统的电解槽相比。最新的彼施涅槽控系统记录槽电压高于 8 伏的时间作为总的阳极效应时间。

- **阳极效应持续时间的分布** 除了阳极效应平均持续时间之外，近几个月来能查到的单个阳极效应持续时间的统计分布数据，也应当为那些应用计算方法所得排放因子的电解槽系列存档。测量期间，阳极效应持续时间的分布应有记录，并且作为一项工艺检查，与最近月份的数据加以比较。此外，如果阳极效应持续时间的长期分配状况发生改变，应考虑新的测量（见10章，测量频率与新的测量）。
- **阳极效应原因：**很多工厂都记录有每个阳极效应的相关信息，比如阳极效应是否产生在出铝、更换阳极或者槽电阻跟踪测试过程中、阳极效应是由计算机控制系统自动熄灭，还是需要手动熄灭。若有可能，这些数据都应予以记录。

4.3 过电压数据

要计算过电压因子，在对电解系列开展测量之前须先有平均过电压数据。测试过程中需要对进行CF₄和C₂F₆测试的电解槽系列的过电压进行记录。

过电压数据是过电压（与目标电阻对应）对时间的积分，除以过电压收集时间（例如，小时，班次，天数，月）。

方程6：

$$AEO = \frac{\int_{t_1}^{t_2} (V_t - V_{trigger}) \Delta t}{\text{Number of cells} \times (t_2 - t_1)}$$

式中：

AEO = 过电压，伏；

t₁ 、 t₂ = 计算过电压的开始与终结时间，秒；

V_t and V_{trigger} = 阳极效应时，测试电解槽的瞬间电压和触发电压，伏特；

Δt = 每个电解槽连续扫描周期的时间间隔，秒；

Number of cells = 测试电解槽的总数。

由控制系统记录的每个阳极效应每次扫描的过电压与扫描周期时间（秒）乘积之和（伏·秒），再除以所测系列电解槽数和收集数据所用的总时间（秒），即可获得所测系列电解槽的过电压。由于分子分母都含有时间单位，所得结果可简化为伏特表示。这些单位为毫伏的数据就是阳极效应的过电压（AEO）数据，可用于公式6计算CF₄排放的过电压因子。若与此定义不符，须予以说明，如“代数”过电压¹²，标识阳极效应结束的电压，或者是否用了固定电压计算的过电压代替目标操作电压等等。

4.4 铝产量数据

为了规范CF₄和C₂F₆排放速率，计算排放因子，kgCF₄/吨铝、kg C₂F₆/吨铝，我们必须先获得平均铝产量数据。用出铝量测量得到的实际铝产量，应该与用系列电流和电流效率计算得到的铝产量进行比较：

- **出铝量：**根据过去一个月内出铝量数据，计算出每槽每日平均生产铝的吨数，由此得出并记录单槽日产铝量。
- **系列电流与电流效率：**平均系列电流（以千安培为单位）和所测量电解槽系列的电流效率由现场人员取得并记录。计算并记录原铝生产的平均生产率，并与出铝量数据比较，可参照下列方程式：

方程 7：

$$\text{铝产量 (吨铝/槽日)} = 0.008058 (\text{吨铝}/(\text{千安}\cdot\text{槽}\cdot\text{日})) \times I \times CE$$

式中：

I = 系列电流，kA；

CE = 铝电解电流效率，%。

根据法拉第定律，在100%电流效率下，每千安-每槽-每日可以生产0.008058吨铝。

如果计算结果与上月的出铝量数据（见附件A的铝厂数据表）偏差大于5%，那

¹² “代数”是计算过电压的一种方法，该方法中由于电压小于目标电压导致了过电压数值偏小。

么这两个数据都需进行核对，避免数据不吻合。

4.5 计算机控制系统的特点

应该记录计算机控制系统的信息。4.3章已定义了计算机控制系统的一些特征。另外，还有一些关键的信息是电压扫描速率以及在出现阳极效应之后采取什么步骤来熄灭阳极效应。

扫描速度是对电解槽系列中每个电解槽进行查询并收集槽电压数据的频率。扫描速度代表了阳极效应数据时间分辨率的上限。当扫描速度很快即每秒扫描很多次时，会产生大量数据，这样在计算机记录系统存储数据之前将要对数据做一些时间平均处理。

另外，计算机控制系统熄灭阳极效应的平均效率也应当记录下来，这个参数被形象地称为“人工熄灭效应百分比”或者“熄灭失败百分比”。人工熄灭效应百分比对总的PFCs排放有影响，因为阳极效应持续时间一般相对较长，必须人工插入一根木棒进行干涉才能熄灭。对于自焙槽，能够使用的替代措施并不多。但是，某些自焙槽，一旦计算机监测出阳极效应，便向阳极下注入压缩空气。如果在自焙槽操作中采取了阳极效应熄灭替代措施，也应当记录下来。

4.6 其他电解槽特征数据

其他电解槽特征参数，包括阳极尺寸、平均电解质水平，这些将影响电解槽阳极效应时的电压行为，也需记录，这些作为测量环境信息有利于分析测量结果。

5.0 取样设计

为保证PFCs取样能够准确地反映电解槽系列的长期运行情况，必须精心设计取样程序。另外，在测量PFCs浓度时，还应当注意烟气流量的正确测量和计算。这非常重要，只有这样，才能正确地将所测的PFCs浓度转化为排放率。本章介绍取样设计中的7个关键因素。

5.1 体现“正常”工况；

- 5.2 取样配置;
- 5.3 取样位置;
- 5.4 气流均匀性要求;
- 5.5 取样时间;
- 5.6 管道流量测量;
- 5.7 电解车间天窗气流

5.1 体现“正常”工况

在考虑测量PFCs以获得IPCC Tier3方程系数之前，电解槽系列应当在可控状态下运行，以保证影响Tier3系数的工艺参数稳定，因为一些工艺参数的变化会影响Tier3系数。这些参数包括：电解质化学、阳极效应持续时间分布、熄灭阳极效应方式、人工熄灭效应百分比，电解槽控制与给料方式。在取样确定排放因子期间，应尽量避免启动一个新的电解槽，虽然在电解槽系列的长期运行中，电解槽启动只是一个平常事件。以往的工作表明，如果没有大量的二次启动槽，电解槽启动对于整个排放的影响可以忽略不计¹³。在测量期间，应当避免可能导致生产系列非正常操作的其它事件的发生。所有测量中的电解槽都应当在相同的控制模式下操作以方便使用Tier3排放因子。改变控制模式必须重新测量和重新计算Tier3排放因子。（参见10.0 测量频率和重新测量）

应准备阳极效应持续时间的柱状图，并与前几个月的柱状图比较，确保测试周期能代表长期的运行状况。同样地，还应对人工熄灭效应的百分比进行比较。特别是一些PFPB电解厂，其阳极效应系数低，只能基于有限的阳极效应数据计算斜率系数或过电压因子。对于这些厂应给予特别关注以确保监测到代表性的阳极效应。例如应关注在熄灭阳极效应时开启槽罩板而导致的集气效率的降低比例¹⁴。

¹³ Guy Bouchard, Jens Kallmeyer, Alton Tabereaux and Jerry Marks, “PFC Emissions Measurements from Canadian Primary Aluminum Production,” *Light Metals* (2001), 283 – 288.

¹⁴人工干预熄灭阳极效应是指阳极效应发生时，电解工人会得到阳极效应警报并在2分钟的时间内到达发生阳极效应的电解槽，掀开一块或多块槽盖板后插入效应棒熄灭阳极效应。对于插入效应棒期间集气效率的损失到目前为止没有定量的测量，然而，如果对集气效率的影响较大，也可以进行特定的测量以确定对集气效率的影响。例如，可以通过单槽二氧化碳排放的减少来评价集气效率的降低。但对于大多数的现代电解槽通风系统来说，烟道的布局限制了该方法的可行性。我们可以在下面的文献中看到逃逸排放影响：C. Martin and E. Couzinie,

5.2 取样配置

在测量烟气管道中PFCs和逃逸PFCs排放过程中，已经设计并试验了几种有效的取样方案。这些设计组成了取样系统，所使用的采样泵系统、取样线路、过滤器、洗涤器、气体转换设备都取决于现场的要求和取样要求。以下总结了两种经证明可以有效测量PFCs的方法：

- **烟道中PFCs的取样方法：**烟气采集首先由烟道取样口插入的一个焊接在一长段不锈钢管端部的不锈钢过滤网过滤，使用采样泵或气体喷射器将试样连续抽出排气管道，然后通过特氟纶或聚乙烯传输管，经灰尘过滤器以及必需的样品气流的湿度调节处理后直接通入在线分析仪；或者，如果是收集平均时间取样的样品，就将气流通入样品收集器。
- **电解车间天窗和背景PFCs的取样：**采样装置包括聚丙烯或不锈钢微粒过滤器，该过滤器位于特氟纶或聚乙烯传输管线上，与一个低速采样泵连接，通过采样泵将气体以恒定的流速吸入气体取样袋或吸附柱上。

5.3 PFC 取样位置

取样操作中安全是一个重要标准。应在烟气管道道内选择PFC取样位置，保证样品气均质，并能够完全代表所收集阳极效应数据的电解槽的情况。下面将主要考虑测量时的三种取样位置：

5.3.1 烟道取样位置；

5.3.2 逃逸气体排放说明；和

5.3.3 背景取样位置。

5.3.1 烟道取样位置

烟道取样位置应该尽可能包括最大数量的电解槽，并能保持CF₄和C₂F₆浓度，以能选用选好的仪器进行准确测量。现场其它电解槽的烟气会稀释发生阳极效应电解槽的PFC排放。结合检测仪器动态响应范围知识和对预期PFC浓度的估算，选择适当

“PFC Emissions Measurement from Aluminium Pechiney Smelters,” Light Metals (2003), pp 233 – 240.

的取样位置。取样位置选择的另一个依据为是否容易靠近，因为要经常到取样位置检查烟气流量及对取样管进行日常检查。经验表明，最佳的采样位置通常在气体净化设施下游的烟囱。这个采样位置能代表最多数量电解槽的情况，通常能得到最为均匀的气流，因为它刚好位于任何电解槽进气口的下流位置，包含了来自引风机的所有支排气管道的烟气，并且已通过了排风扇。然而，由于可能被所有电解槽非阳极效应排放的气体稀释，此处CF₄和C₂F₆浓度最低；因此，应检查仪器的灵敏度以保证此位置的准确测量¹⁵。电解车间天窗平均PFC预期浓度可通过平均集气效率、计算后的PFC逃逸排放和仪器的检测限计算得到。

在开始取样和测量之前，应当对CF₄和C₂F₆浓度进行预估，以建立仪器测量和校准范围。附录A中有阳极效应过程中估算近似PFC浓度的电子表格文件，并提供了时间平均试样袋采样的最佳采样时间。通常采用以下两种测量技术对CF₄浓度进行预估：

- **在线测量** 实时测量过程中，利用IPCC推荐的Tier 2斜率系数，通过斜率法计算CF₄，来预估阳极效应时管道中CF₄的浓度。

方程 8：

$$CF_4 \text{ 浓度 (ppmv)} = S \times K_S \times I \times CE / (f \times N)$$

式中：

S = IPCC 推荐的适于各种类型电解槽技术的Tier2斜率系数 (kgCF₄ /tAl) / (阳极效应时间 (min) /槽-日)

$$K_S = \text{常数 } (\mu\text{l CF}_4\text{- t Al}) / (\text{kg CF}_4\text{-kA-槽-日}) = 2.05 \times 10^6$$

I = 系列电流，kA；

CE=铝电解电流效率，%；

f = 电解槽在0°C、1个大气压下烟气流量，升/分钟-槽；

¹⁵ 在阳极效应系数很高的情况下，可能会有很多叠加效应，在这种情况下，要把单个的阳极效应工艺数据、持续时间或者过电压数据和PFC的排放量关联起来是很困难的。单个的阳极效应信息在表征阳极效应特征的数据库里是很有用的。另外，也可以分析阳极效应持续时间的改变对计算斜率系数或者过电压因子的灵敏度的影响。然而，对于计算斜率系数或者过电压因子来说，这并不是首要问题。

N=需要测试的电解槽总数，台。

或按过电压模式操作的电解槽：

方程9：

$$CF_4 \text{ 浓度 (ppmv)} = F_{OV} \times K_{OV} \times AEO \times I / (f \times N \times AEF \times D)$$

式中：

F_{OV} =IPCC 推荐的Tier2的过电压因子，kgCF₄-%CE/t Al-mV；

AEO=过电压，mV；

K_{OV} =常量($\mu\text{l CF}_4\text{- t Al} / (\text{kg CF}_4\text{-kA-%CE}) = 2.05 \times 10^4$)

I= 系列电流，kA；

f= 电解槽在0°C、1个大气压下烟气流量 (升/分钟-电解槽)

N=需要测试的电解槽总数，台；

AEF= 阳极效应系数（阳极效应次数/日-槽）

D=阳极效应平均持续时间（> 8V 的持续时间）

- **时间平均取样袋测量：**由如下方程可以通过时间平均CF₄样品近似估算CF₄长期平均浓度。

方程10：

$$CF_4 \text{ 浓度 (ppmv)} = S \times K_s \times I \times D \times CE / (f \times N \times t)$$

式中：

S, K_s , I, f 和 N 见方程7中定义

t= 取样持续时间，分钟；

D=取样时段内预期的阳极效应持续时间，分钟；

或者，电解槽在过电压生产状态下，时间平均试样的长期平均浓度是：

方程11:

$$CF_4 \text{ 浓度 (ppmv)} = F_{OV} \times K_{OV} \times I \times AEO \times CE / (f \times N)$$

式中:

F_{OV} =IPCC 推荐的Tier2过电压因子 (kgCF₄-%CE/tAl-mV)

AEO=过电压, mV;

K_{OV} =常量(μ l CF₄-tAl)/(kg CF₄-kA-%CE) = 14.2

N =需要测试的电解槽总数, 台;

f= 电解槽在0°C、1个大气压下烟气流量 (升/分钟-槽)

5.3.2 逃逸气体排放说明

PFCs逃逸气体是指那些没被电解槽烟气管道收集的、通过电解厂房天窗逃逸出去的气体, 这部分逃逸气体应计入在烟气管道中测量到的PFCs气体。由于车间的空气流量大, 存在于天窗的CF₄和C₂F₆的浓度被稀释得很小, 平均浓度 <10ppbv。这里提供几种可行的测量逃逸气体的方法, 具体方法应取决于逃逸排放百分数和测试系统的能力。

集气效率大于或等于90%时: 烟道中测量的排放率除以集气效率得到CF₄和C₂F₆的总排放量。即:

$$\text{总kg CF}_4/\text{吨铝} = \text{kg CF}_4\text{管道} / \text{集气效率}$$

集气效率小于90%时: 在边部加料预焙槽 (SWPB)、上插自焙槽 (VSS) 和侧插自焙槽 (HSS) 测量PFC时, 若集气效率小于90%, 这时应精确计算逃逸排放。

如果测量方法有足够的灵敏度, 能准确地测量厂房天窗CF₄的逃逸排放, 就可直接测量CF₄逃逸排放量, 将逃逸排放量与管道中的排放量相加得到CF₄的总排放量。然后, 用管道中测得的重量比 $R_{C_2F_6/CF_4}$ 乘以CF₄的逃逸排放量来计算C₂F₆逃逸排放量。天窗取样应选择那些容易靠近、安全、并可以得到所需数据的地方。电解车间天窗逃逸排放的取样应当参照EPA方法14或相似有效的取样系统¹⁶ (如果该系统可以利

¹⁶ U.S. EPA, *Environmental Protection Agency Method, 40 CFR, Ch. 1, Pt. 60, App.A, Method 14*, 1993,

用)。EPA方法14提供的取样方法具有一定的代表性，取样车间天窗的气流通过了一系列漏斗形状的集气装置。这些取样集气装置连接很多支管，然后通过一个稍微有些负压作用的管道接到地面。

如果现场无上述取样系统，则应与电解厂协商，选择一个能够代表天窗平均气流的位置进行取样。逃逸气体样本可以由泵抽取小流量的稳定的气流进入取样袋，从而得到时间平均混和试样。要反映电解车间整体平均气流，至少需要选择3个测试点。

如果测量方法不够灵敏，不能精确测量天窗CF₄的逃逸排放，那么逃逸排放量应按集气效率大于或等于90%时的方法来计算。不管是测量还是计算得到的逃逸排放值，都应计算其相关不确定度，并反映到Tier3系数的整体不确定度中。

5.3.3 背景取样位置

背景取样应在临近电解车间测量点的地方进行，测量方法与测量厂房天窗逃逸排放的方法相似。取样的目的是测试可能干扰分析信号的因素。与烟气管道和设备的逃逸排放测量的平均浓度相比，背景CF₄和C₂F₆的浓度相当小。烟气处理设施在进行烟气处理过程中，虽然存在PFC排放返回摄入的可能，但与车间的初级排放相比，这些稀释的排放气体浓度应很低。

5.4 气流均匀性要求

对精确计算Tier3排放因子来说，建立阳极效应数据与集气管道测量到的阳极效应排放物之间的直接关系是非常重要的。管道中所测量的CF₄和C₂F₆的浓度必须代表取样区域整个管道中的气流情况，在管道的取样位置进行的混合必须充分。管道系统的最佳采样区域是气体处理设施的下游处，一般在排放到大气前的烟囱上。在这里气体通过风机排放到管道系统中已混合均匀，并且该点也是其他重要环保排放的评估点，通常采样口通过梯子或台阶可以到达。如果这个采样点不合适，可选择在气体处理设施的入口处进行采样。这里对于任意电解槽进入管道的气体都是下游，气体有足够的时间混合均匀。这个采样区域通常也容易到达，并且可以满足电解厂

<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate>.html. 该方法描述了一种把屋顶的空气样品抽到地面的采样系统。

其他采样需要。当上述采样区域都不能采用时，必须重点关注采样位置，以避免由于采样排气管道中气体混合不充分产生的错误。混合不充分可能发生在两个管道的交接处和气流不连贯处。在彼此相距 10 米甚至更远距离的气流不连贯处，应该评估气体组成的均匀性。如果发现采样点气流不连贯，应选择新的采样点。

5.4.1 评估管道气流的均匀性

典型的电解车间烟气收集系统的设计是将每一电解槽的烟气收集到一个支管道中，汇集进入车间集气管中，而后再将该车间集气管的气体与其它车间集气管的气体集中起来一并进行烟气处理。经验表明，烟气混合之后，气流会出现一定距离的阻断，导致PFCs浓度在管道的截面上差异很大。当不同浓度气体在管道中全速流动时，就会记录下错误的排放流量。为避免这个错误，当管道截面的非均匀性大于10%的时候，就应当选择新的取样位置。

5.4.2 均匀性测试

除气体处理设施烟囱出口或入口外，在其它采样点取样时，若采样点距最近电解槽入口的距离不足20米，可能存在气体偏流问题，此时应对管道截面上PFCs浓度的均匀性进行测试，以确认取样点的有效性。均匀性测试方法如下：将恒定的小流量示踪气体¹⁷注入其中一个还原电解槽的排气管内，然后在主管道候选取样点监测示踪气体浓度。将一个不锈钢采样管插入管道，在管道横截面上5个等距离点测量示踪气体的浓度。另一种方法是将示踪气体注入到电解槽的排气管里，因为这里最有可能出现气体偏流现象，并在固定取样点测量示踪气体浓度，各个固定取样点测量的示踪气体浓度不能相差10%，如果大于10%，就应当另外选择取样点重新进行测试。

5.5 采样时间

采样策略可为长期的阳极效应系数和阳极效应持续时间分布提供一个良好的统计取样。由于同等时间的阳极效应，其CF₄和C₂F₆的排放量会大不相同，所以采样策

¹⁷ 示踪气体组成和浓度的选择必须考虑到测试设备的具体情况。在许多实例中，SF₆被用作示踪气体，这是因为对于红外测试来说，SF₆具有很好的灵敏度，在烟道中的温度下稳定性好，而且铝电解烟气中不存在该气体。然而，SF₆也是一种长寿命的强温室气体效应气体，如果能够成功使用其他的示踪气体，应该避免使用SF₆。其他一些对气候影响比SF₆更小的示踪气体C₂H₂F₄ (R134A)在一些情况下是很有用的。

略需要给出确定的排放因子平均值，以反映铝生产工艺的各个方面。因此，在制定取样策略时，取样时间应当考虑铝生产周期内的所有操作。现将这些因素叙述如下：

- **采样时间** 在新的数据监测期间，每取样8~12小时，应利用连续收集的测量数据计算CF₄和C₂F₆的斜率系数、过电压因子以及重量比的平均值。与上一个测量时间段的平均值相比，如果斜率或过电压因子的连续平均值变化不超过10%，取样就可以继续进行。任何情况下，取样和测量时间至少为72小时。对于多数现代化电解槽而言，多在0.1次或低于0.1次的阳极效应系数下运行，可能很难达到10%的变化标准。对这些性能良好的采样点而言，可能需要进行几周或几个月的长时间取样才能达到上述的10%变化标准。对于这些高性能电解槽，在计算Tier 3系数时，仔细评估和报告不确定因素显得特别重要。在阳极效应系数非常低的地点，下料蓄意干扰可能会提供额外的测量数据；然而，应该谨慎考虑这些诱导阳极效应是否具有代表性。
- **冶炼生产周期的反映** 取样应当包括铝冶炼过程中所有正常环节（即：出铝、跟踪检测、下料、更换阳极）。一般的电解厂操作包括这几个反复进行的操作步骤，在此期间电解槽按照设定程序出铝、并定期给料。此外，还要定期更换阳极。最后，还有一段时间不再往电解槽加料，仅对槽内的物料进行电解，从而确认槽电阻随时间减少或增加的变化规律（跟踪检测）。将整个生产周期视作取样周期，这与上述取样时间的要求是一致的。

5.6 管道烟气流量测量

以一定间隔时间对管道中PFCs取样点处气流速度进行测量，确保CF₄和C₂F₆浓度值能准确地转化成质量排放率。可采用下述两种方法之一来测量气体流量。为计算质量排放率，可能还需要测量管道中的温度和压力。

- **皮托管方法**：体积流量采用EPA方法1中介绍的方法来测量——固定污染源（Stationary Source）¹⁸取样与横截面流速。
- **示踪气体注入法¹⁹**：另外，还可以使用在取样点管道上游注入已知的恒定流

¹⁸ U.S. EPA, *Environmental Protection Agency Method 1, Pt. 60, App. A, Method 1, Sample and Velocity Traverses For Stationary Sources*, 1993, <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate.html>

¹⁹ 对于使用红外光谱进行的含碳气体测量来说，如果99%以上的含碳气体为二氧化碳和一氧化碳，它们可以用

量示踪气体来评估体积流量。然后，在取样点测量示踪气体的浓度。可以根据稀释倍数来计算体积流量，方法如下：

方程 12

$$\text{管道烟气流量 (l/min at 0 }^\circ\text{C and 1 atm)} = I \times 10^3 / C$$

式中：

I = 示踪气体注入流量 (ml/min 在 0 °C and 1 atm)

C = 在取样点测量的示踪气体浓度 (ppmv或每升排出示踪气体 $\mu\text{l/l}$)

$10^3 = \mu\text{l/ml}$

示踪气体方法的优点是能够评估管道气体流量的短期变化。这种方法特别适合于仪器可以同时测量示踪气体和PFCs浓度的情况。

5.7 电解车间天窗气流

当管道的集气效率低于90%时，需要特别的关注气体收集系统的逃逸排放和电解车间天窗的逃逸排放。此时，可以一并进行逃逸气体取样和管道取样。在进行管道气体测量时，若没有特殊要求隔离电解车间天窗排放气体，应当测量电解车间的逃逸排放²⁰。

在进行电解车间天窗取样时，可使用电解厂工作人员日常使用的任一气流测量系统来计算车间天窗的通风量（车间天窗排出的体积流量）。随着昼夜循环和车间周围气流类型的变化，车间天窗的气流量会有很大的变化。当车间地面和地下室的气流降低时，车间天窗气流变化是十分明显的，诸如冬季寒冷的几个月和电解厂使用宽范围的天窗监测器时。因此，电解车间空气流量应反映实际测试期间的状况，之后将所测流量应用于计算车间天窗的PFC的逃逸排放。

使用恒定气流泵在所选取样位置进行时间平均取样，将试样收集到采样袋中，

作很有用的示踪气体。对于每一个测量周期，烟气流量可以依据碳平衡通过含碳气体的稀释来进行计算。这是因为炭阳极的反应率在绝大多数的电解铝厂以“阳极净耗”这一参数被记录下来。最好用非炭成分去校正阳极净耗的结果。

²⁰在一些测量实例中，电解烟气的排放来自于两个不同的厂房。假如两个厂房的操作工艺相类似，测量一个厂房的逃逸排放就足够了。这里采用的方法是单独测量烟道排放和逃逸排放，加到一起就得到总的排放。这种方法对有效性的要求主要是影响PFCs总排放和被测电解槽集气效率的因素，这和车间屋顶逃逸排放的测量是相似的。

收集时间取决于电解车间生产周期。排出的气体应当以恒定流量泵入采样袋，收集足够的气体用于分析。例如，若恒定流量30到40 cc/min，那么8到12个小时就可以收集 20 ± 2 升。这些试样的收集应当与对管道气体的连续监测同时进行，并标明收集日期和时间。

记录温度与大气压以便将厂房天窗气流换算为标准状况来计算 PFC 的排放率。

6.0 PFC 浓度测量

测量PFC的浓度有两种不同的方法。一种是，在测试现场，用较长的时间采集样品至试样袋或吸附柱²¹中，通过对试样袋或吸附柱中样品的测量，确定CF₄ 和 C₂F₆的浓度。试样袋或吸附柱中试样的PFC浓度可以在现场进行测试，也可以带到实验室测试。另一种方法是在阳极效应发生时使用在线仪器对于CF₄和C₂F₆的浓度进行近实时测试。只要遵循这里介绍的良好方法，两种方法都可以得到精确的Tier3测量参数。每种方法都有各自的优点和缺点，讨论如下。

一般说来，上述两种测试，无论是在实验室或利用便携式设备进行的现场测试成本都较低。时间平均试样袋或吸附柱技术允许在多个采样点同时采集多个试样，例如电解厂多个电解槽系列采集点或电解厂房天窗的多个采集点。如果熔炼工进行过取样和气体体积测量的培训，知道怎么操作，可以将样品收集过来带到实验室进行测定。近实时在线测试则可以提供即时反馈，如果在测试时出现了意外问题，可以调整测量和取样策略。近实时连续测量还可以收集每次阳极效应的排放数据。此数据有利于质量控制。最终选择哪一种方法应取决于所使用的设备和测量人员的工作经验水平。

6.1 标准

应准备包含CF₄和C₂F₆的标准，该标准覆盖测量时遇到的所有浓度范围。标准气体可以从商业气体供应商那里买到，这些标准气体都应来源于美国国家标准与技术

²¹ N. Sauret-Szczepanski, G. Patry, J. Ross, G. Potvin, S. Gauthier and C. Munger, "Development of a Sorbent Adsorption/Desorption and GC/MS Method for the Determination of Perfluorocompounds (CF₄ and C₂F₆) Emitted from Aluminum Smelters," Aluminum 2006, 45th Annual Conference of Metallurgists of CIM, 2006, pp 53 – 65.

研究院（NIST）或与其相当的国家标准制定组织，或由这些组织认证。

6.2 实验室测量用仪器

如果选择了实验室测试，需要使用质谱-气相色谱分析仪（GC/MS）或傅立叶变换红外光谱仪（FTIR）来测量烟气管道中样品的CF₄和C₂F₆。这两种仪器分别介绍如下：

6.2.1 质谱-气相色谱分析仪（GC/MS）

PFCs以外的气体成分不会干扰GC/MS的分析结果。采样袋中试样可以直接进行测量，或者先将时间平均试样放入吸附柱，进行PFC组分脱附处理，然后进行测量。直接测量试样袋中的样品，或者用液氮将色谱柱冷却到-40 °C，得到分离出来的CF₄和C₂F₆试样。在长3.7m、直径3.2mm的不锈钢色谱柱内填充孔径为5埃的分子筛或80目-100目的氧化铝粉末或其他合适的色谱固定相。然后温度以一定速度从-40°C 升高到+40°C，以洗脱电解槽排放气体组分。随温度升高，样本通过一系列的净化后洗脱其中的水和二氧化碳。在通入氮气24小时后，PFC气体在吸附柱中被Carboxen-100碳分子筛捕获。PFC热解脱附进入氮气流。气相色谱仪应配有带气阀注射头的容量为250μl的注射器，并且炉温设定为恒温30°C。质量选择探测器以质荷比为69的单离子监测模式进行，这个质荷比是PFC两种组分的分离特征参数。用更多的浓缩的CF₄和C₂F₆标准气体稀释到氮气中来制备工作标准。用气密的注射器测量气体体积。样品气体和标准气体都用50μl的注射量，CF₄和C₂F₆的检测限可分别达到0.05 ppmv和0.04 ppmv。采用吸附柱已验证了CF₄和C₂F₆的检测限分别为9ppbv和0.6ppbv。如有必要，可以通过脱附参数的简单调整提高检测限。

6.2.2 傅立叶变换红外光谱仪（FTIR）

CF₄和C₂F₆的含量应在10米光程的气体池内进行测量。该红外光谱仪应由美国国家标准与技术研究院（NIST）或类似的国家标准制定组织认证的或由其直接溯源的气体标准进行校准。将电解铝厂烟气充满到有负压的FTIR气体池内，并达到外部大气压。或者，如果样品气体量足够多，可以通过泵泵入气体池。如果需要，可以将样品处理，去除可能引起对光谱干涉或破坏气体池的气体。采用液氮冷却或半导体

冷却的HgCdTe (MCT)的检测器,在合适分辨率下记录样品的吸收光谱²²。CF₄和C₂F₆的特征吸收光谱与在同样条件下测得的标样进行比较。CF₄和C₂F₆的检测限分别为0.7ppbv和1.1ppbv。

6.3 现场测试仪器

在原铝生产现场在线测量烟气管道试样中PFCs成分所使用的质谱仪、可调谐二极管激光分光仪和傅立叶变换红外光谱仪都是目前市售的仪器。现将这些仪器介绍如下:

- **质谱仪:** 程序控制的质谱仪可以对CF₄和C₂F₆以及其它几种所期望的样品成分进行近实时测量。PFC气体监测没有任何严重干扰,仪器的灵敏度足够检测管道气体浓度范围内的任何浓度。PFC测量之前,必须校准仪器。通常情况下,PFC化合物检测限约为0.1ppmv,该灵敏度不能够直接测量逃逸的PFC排放。所以,在测量逃逸排放时要采取其它措施。虽然质谱仪在电解厂普遍存在的强磁场环境下表现性能良好,但还是希望将该仪器安置在磁场变化不大的地方,因为强的、变化不定的磁场的浮动会影响仪器的响应。这个设备很重,需要使用卡车将其运送到测试现场。
- **可调谐二极管激光分光仪(TDLAS):** TDLAS采用的是红外线吸收技术,使用二极管激光获得一个带宽非常狭窄的发射源。所以,该技术的特异性非常好,其灵敏度高,该仪器能够直接测量电解槽排气管道内的两种PFC成分。该仪器还没有用于逃逸气体的检测。所以,如果要检测逃逸气体,收集平均时间样品进行实验室分析或采用开放光程傅立叶变换红外光谱仪进行检测都是一种可行的策略。以前测量PFC使用的TDLAS仪器体积较大,需要使用移动实验室或拖车将该仪器和辅助取样设备从一个检测现场拉到另一个现场。从以往进行的PFC检测来看,该设备的商业用途并不广泛,因为它过于昂贵,过于专业,需要很有经验的专家来操作。所以,最近又开发了一种成本较低的TDLAS仪器,用来测量CF₄,但还没有经过现场试验²³。

²² 使用cm⁻¹或者更高的分辨率可以更好的避免光谱的干涉;然而,如果烟气中其他成分对光谱的干涉已经进行了充分的修正,也可以使用更低的分辨率。

²³ H.A. Gamble, D.R. Karecki, G.I. Macka and H.I. Schiff, "A Streamlined, Portable Mid-IR TDL Based

- **光声分光仪 (PAS)**：光声分光仪是一种过滤型红外线分光计，它用敏感传声器作为探测器，用来检测红外线能量吸收的变化。该仪器对于PFC成分非常敏感，但是，伴随PFC气体的水、二氧化硫和甲烷会对其检测产生干扰。在测试前应尽量减少或消除这些潜在的干扰，以满足试样测试条件。含有碳酸钠或苏打石棉的气体净化器可以去除二氧化硫和甲烷。水蒸汽是在试样气流通过干冰温度下的铜管或通过其它干燥化合物时去除的。本仪器计算软件还可以通过测量干扰化合物交替波长对有限量的干扰进行补偿。PAS不像前面介绍的仪器那样，它不能对气流连续取样。该仪器使用的不是逐次分析模式，而是每隔3到5分钟引入一个新试样进行分析检测。在这3到5分钟的周期内，取样时间通常为15秒钟。必须调整基本仪器取样系统的真实死时间，以防止结果出现偏差。用试样罐或试样袋收集时间平均样本，再使用PAS进行分析是克服死时间限制的有效方法。这里介绍的仪器最为便利，重约10公斤，工作人员操作简单，只需要具备基本的测量知识就可以操作。
- **傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR)**：开放光程傅立叶变换红外光谱仪可用于电解铝厂PFC逃逸排放的测量²⁴，也用于抽取式PFC²⁵测量和其它现场分析²⁶。使用FTIR有很多潜在优点，包括能够测量气流中其它感兴趣的成分，能够对光谱进行后处理。如采用其它测试方法一样，必须通过校准程序或光谱剥离算法克服干扰光谱覆盖引起的潜在问题。

7.0 计算

本章介绍了使用上述测量数据估算排放因子的方法。主要是计算每生产1吨铝会排放多少公斤CF₄和多少公斤C₂F₆的方程式。另外，还可以计算CF₄斜率系数，如果有相关的设备可以记录过电压，还可以计算过电压因子。本文还根据测量数据计算

System for On-site Monitoring Of PFCs From Potroom Exhaust Ducts,” Light Metals (2003), pp 215 – 220, 2003.

²⁴ H.A. Gamble, G.I. Mackay, D.R. Karecki, J.T. Pisano and H.I. Schiff, “Development of a TDLAS Based Method for Monitoring Perfluorocarbon Production During the Aluminum Smelting Process,” Light Metals (2001), 275 –281, 2001.

²⁵ N.R. Dando, “In-Plant PFC Monitoring: Technology Options and Performance Concerns,” Light Metals (2003),pp 205 – 210, 2003.

²⁶ U.S. EPA, *Environmental Protection Agency Test Method 320, 40 CFR Part 63, Appendix A, Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive Fourier Infrared (FTIR) Spectroscopy*, <http://www.epa.gov/ttnemc01/promgate/m-320.wpd>.

了C₂F₆与CF₄的重量比。包括附录A、数据收集、计算和报告模板里的电子表格都嵌入了计算过程。

7.1 方案 A：基于试样袋中或吸附柱上测量试样的排放因子计算

本节介绍了计算吨铝CF₄和C₂F₆排放量的计算方程，计算采用的数据是在铝生产过程中用试样袋或试样罐采集的时间平均试样测量的。还介绍了由吨铝PFC排放量和C₂F₆与CF₄的重量比计算斜率系数和过电压因子的方程式。斜率系数和过电压因子用于得到基于阳极效应数据的PFC排放总量，它们的计算使用IPCC Tier3方法。现将所推荐的10个步骤介绍如下：

步骤 1： 计算取样期间每个管道取样位置和进行逃逸测量时车间天窗气流的总和。

- **步骤 1a：** 在测量平均气流速度、管道横截面积、管道温度和管道压力之后，计算烟气流量。

$$f = V \times S \times 273 / (T + 273) \times P / 760 \times 3600$$

式中：

f = 在0°C、1个大气压下的烟气单位流量， m³ /h；

V = 平均气流速度， m/s；

S = 管道横截面积， m²；

T = 管道温度， °C；

P = 管道压力， mmHg；

273 = 将 °C 转换到 °K 的附加系数；

3600 = 将小时转换到秒的系数， 3600s/hr；

760 = 大气压， mmHg；

计算取样期间总流量F， m³ at °C and 1atm:

$$F = f \times t$$

式中:

F = 在0°C、1个大气压下的总流量, m³;

f = 在0°C、1个大气压下烟气单位流量, m³/h;

T = 取样时间, h。

- **步骤 1b:** 同样, 计算通过电解车间天窗的气体总流量。

$$f = V \times S \times 273 / (T + 273) \times P / 760 \times 3600$$

式中:

f = 在0°C、1个大气压下天窗气体单位流量, m³/h ;

V = 天窗监测区平均气流速度, m/s;

S = 天窗监测区横截面积, m²;

T = 天窗平均温度, °C;

P = 天窗大气压, mm Hg;

273 = 将 °C 转换到 °K 的附加系数;

3600 = 将小时转换到秒的系数, 3600 s/hr;

760 = 大气压, mm Hg;

步骤 2: 计算取样期间烟道捕集到的总的kg CF₄, 计算取样期间阳极效应每分钟的kg CF₄。

- **步骤 2a:** 计算取样期间烟道捕集到的总的kg CF₄。

取样期间烟道捕集到的总的CF₄ (kg CF₄ duct)=

$$C (\mu\text{l CF}_4/\text{l air}) \times (1\text{l CF}_4 / 10^6 \mu\text{l CF}_4) \times (1\text{mole CF}_4 / 22.4\text{l CF}_4) \times 0.0880 (\text{kg CF}_4/\text{mole CF}_4) \times 1000 (\text{l air}/\text{m}^3 \text{ air } (0^\circ\text{C}, 1\text{atm})) \times F (\text{m}^3 \text{ air at } 0^\circ\text{C}, 1\text{atm})$$

式中:

C = 时间平均CF₄浓度(μl CF₄ / l air) , ppmv CF₄

- **步骤 2b:** 计算取样期间阳极效应每分钟CF₄的排放：用步骤2a得到的总的kgCF₄除以记录下来的在测试期间阳极效应的总时间（分钟）。

$$kg\ CF_4\ duct/AE\ minute = kg\ CF_4\ duct/\Sigma\ (\text{在取样期间所有阳极效应的时间})(min)$$

步骤 3: 计算取样期间排气管道捕集的总的kgC₂F₆。

取样期间排气管道捕集的总的kgC₂F₆ (kg C₂F_{6 duct})=

$$C\ (\mu l\ C_2F_6 / l\ air) \times (l\ C_2F_6 / 10^6\ \mu l\ C_2F_6) \times (1\ mole\ C_2F_6 / 22.4\ l\ C_2F_6) \times 0.138\ (kg\ C_2F_6 / mole\ C_2F_6) \times 1000\ (l\ air / m^3\ air\ (0^\circ C, 1atm)) \times F\ (m^3\ air\ at\ 0^\circ C, 1atm)$$

步骤 4: 计算C₂F₆与CF₄的重量比。

$$R_{C_2F_6/CF_4} = kg\ C_2F_6\ duct / kg\ CF_4\ duct$$

步骤 5: 计算管道取样期间总的铝产量p:

$$p\ (\text{吨铝}) = P\ (\text{吨铝/槽-日}) \times N\ (\text{运行槽数}) \times t\ (h) / 24\ (h/day)$$

式中:

P = 铝生产率 (吨铝/槽-日);

N = 采样期间运行的电解槽数, 台;

t = 取样时间 (小时)。

步骤 6: 计算PFCs的逃逸排放

- **步骤 6a:** 在依据排放系统集成效率计算逃逸PFC气体时, 按照下列方程式计算逃逸的CF₄和C₂F₆占总PFC排放的百分比。见下式:

$$kg\ CF_4\ fugitive = kg\ CF_4\ duct \times Fraction_{fugitive} / (1 - Fraction_{fugitive})$$

$$kg\ C_2F_6\ fugitive = kg\ C_2F_6\ duct \times Fraction_{fugitive} / (1 - Fraction_{fugitive})$$

- **步骤 6b:** 测量PFC的逃逸排放, 可以采用直接开放光程的FTIR仪, 或者采用时间平均取样袋方法或非管道系统捕集PFC排放量等测量方法。下面的方程式是基于时间平均取样袋方法或吸附柱法。但是, 它们也可以用于FTIR测量。在采用FTIR方法时, 应当使用FTIR方法测得的平均CF₄浓度, 而不能使用如下步骤 6b.1

中计算出来的平均浓度。

- 步骤 6b.1: 首先, 计算每一取样期间天窗样品袋中或吸附柱上样品的平均CF₄浓度。

$$C_{CF_4-avg} = (C_{bag1} + C_{bag2} + C_{bag3} \dots + C_{bag n.}) / (\text{袋装样品总数})$$

- 步骤 6b.2: 然后, 与上述步骤2的方法相似, 将平均试样袋CF₄浓度转换为取样期间车间天窗排放出的kgCF₄, 用步骤1b中得出的取样期间流经天窗的车间通风总量相乘:

$$\text{kgCF}_{4-fugitive} = C_{CF_4-avg} (\mu\text{l CF}_4/\text{l air}) \times (1\text{l CF}_4/10^6\mu\text{l CF}_4) \times (1\text{mole CF}_4/22.4\text{l CF}_4) \times 0.0880 (\text{kg CF}_4/\text{mole CF}_4) \times 1000 (\text{l air}/\text{m}^3 \text{ air } (0^\circ\text{C}, 1\text{atm})) \times F (\text{m}^3 \text{ air at } 0^\circ\text{C}, 1\text{atm})$$

式中:

F = 在0°C、1个大气压下, 取样期间流经车间天窗的通风总量, m³。

- 步骤 6b.3: 然后, 用步骤 6b.2 得出的总逃逸排放kgCF₄除以取样期间整个电解车间的阳极效应总时间(分钟), 从而计算出阳极效应每分钟逃逸CF₄:

$$(\text{kg CF}_4/\text{AE minute})_{fugitive} = \text{由步骤6a或6b.2得出的取样期间逃逸排放的CF}_4 \text{总量除以逃逸排放取样期间整个电解车间的阳极效应总时间(分钟)}$$

- 步骤 6b.4. 计算PFC逃逸排放百分数 Fraction_{fugitive}: 用步骤6b.3得出的(kgCF₄/AE minute)_{fugitive}除以步骤2b计算出的(kg CF₄ /AE minute)_{duct}和 (kg CF₄/AE minute)_{fugitive}之和得到Fraction_{fugitive}见下式:

$$\text{Fraction}_{fugitive} = (\text{kg CF}_4/\text{AE minute})_{fugitive} / [(\text{kg CF}_4/\text{AE minute})_{fugitive} + (\text{kg CF}_4/\text{AE minute})_{duct}]$$

步骤 7: 结合烟道测量与逃逸排放测量计算排放率: kgCF₄/吨铝和kg C₂F₆/吨铝。CF₄排放总量等于逃逸CF₄排放与CF₄烟道排放之和。也可以按照如下公式从逃逸百分数 Fraction_{fugitive}计算出总kgCF₄。如果逃逸排放已经测量出来, Fraction_{fugitive}就是从步骤 6b.4得出的数值。否则, 如果由集气效率来计算逃逸排放量, 逃逸百分数只能用基于氟化物捕集效率或其他有效的标准得到的集气效率数据进行估算。

- 步骤 7a: 计算经过调整的包括了逃逸排放的总CF₄排放:

$$Total\ kg\ CF_4 = kg\ CF_{4duct} / (1 - Fraction_{fugitive})$$

式中:

kg CF_{4 duct} = kg CF₄ 在步骤 2a 得到的;

Fraction_{fugitive} = 步骤 6b.4 逃逸排放, 若进行过逃逸排放测量, 或是基于集气效率计算的逃逸百分比。

- 步骤 7b: 然后, 计算CF₄排放率:

$$R_{CF_4} = (\text{取样期间总的kg CF}_4 / p \text{ (吨铝)})$$

式中:

R_{CF₄}: 铝生产中CF₄排放率, kg CF₄/吨铝;

取样期间CF₄排放总量: CF₄排放, 包括管道和逃逸排放 (见步骤 7a.)。

p = 原铝产量 (见步骤 5) (吨铝)

- 步骤 7c: 计算C₂F₆排放率如下:

$$R_{C_2F_6} = R_{CF_4} \times Ratio\ C_2F_6 / CF_4$$

式中:

R_{C₂F₆} = C₂F₆排放率, kg C₂F₆/吨铝;

R_{CF₄}: CF₄排放率, kg CF₄/吨铝 (见步骤 7b) ;

R_{C₂F₆/CF₄} = C₂F₆与CF₄排放重量比 (小数) (见步骤4) 。

步骤 8: 计算CF₄的斜率S_{CF₄}

$$S_{CF_4} (\text{总kg CF}_4 / \text{吨铝}) / (\text{阳极效应时间 (分钟)} / (\text{槽-日})) = (R_{CF_4}) / (\text{阳极效应时间 (分钟)} / \text{槽-日})$$

式中:

R_{CF₄}: CF₄排放率, kg CF₄/吨铝 (见 步骤 7b) ;

阳极效应时间（分钟）/槽-日：测量烟道中CF₄排放期间电解槽总的阳极效应时间除以同期测试部分电解槽数及天数。

步骤 9：如果条件具备，计算CF₄过电压因子。过电压因子的单位可表示为：kg CF₄-%CE / 吨铝 /毫伏。

$$\text{Overvoltage factor}_{CF_4} \{(\text{kgCF}_4\text{-}\%CE)/(\text{吨铝 -mV})\} = \text{kg CF}_4/\text{吨铝} \times CE/AEO \\ = R_{CF_4} \times CE/AEO$$

式中：

CE = 铝生产时的电流效率，%；

AEO =取样期间测试部位电解槽的过电压，mV。

7.2 方案 B：基于现场在线连续测量管道 PFC 浓度计算排放因子

本部分就PFC直接在线测量时如何计算CF₄和C₂F₆的排放率及特定斜率系数和过电压因子进行介绍。工作手册附录A中的B提供了进行这些计算的模版。

步骤 1：对于仪器测量的PFC浓度，每一个数据记录周期都要计算kgCF₄和kgC₂F₆

$$\text{数据记录周期总的kg CF}_4 = C (\mu\text{l CF}_4/\text{l air}) \times (1 \text{ l CF}_4/10^6 \mu\text{l CF}_4) \times (1 \text{ mole CF}_4/22.4 \text{ l CF}_4) \times 0.0880 (\text{kg CF}_4/\text{mole CF}_4) \times 1000 ((\text{l air}/\text{m}^3 \text{ air } (0^\circ\text{C}, 1\text{atm})) \times F (\text{m}^3 \text{ air at } 0^\circ\text{C}, 1\text{atm}))$$

$$\text{数据记录周期总的kg C}_2\text{F}_6 = C (\mu\text{l C}_2\text{F}_6/\text{l air}) \times (1 \text{ l C}_2\text{F}_6/10^6 \mu\text{l C}_2\text{F}_6) \times (1 \text{ mole C}_2\text{F}_6/22.4 \text{ l C}_2\text{F}_6) \times 0.138 (\text{kg C}_2\text{F}_6/\text{mole C}_2\text{F}_6) \times 1000 (\text{l air}/\text{m}^3 \text{ air } (0^\circ\text{C}, 1\text{atm})) \times F (\text{m}^3 \text{ air at } 0^\circ\text{C}, 1\text{atm})$$

式中：

F=在0℃，1大气压下每一时间段的气体流量，m³；

C= CF₄或C₂F₆浓度，ppmv。

步骤 2: 计算整个取样期间CF₄或C₂F₆的总和²⁷:

总的kg CF₄=从t₁到t₂时间段内仪器得到的所有数据记录周期内kgCF₄的总和

$$Total \text{ kg } CF_4 = \sum_{t_1}^{t_2} \text{kg } CF_4$$

式中:

t₁ = 连续取样时段的开始;

t₂ = 连续取样时段的结束。

总的kgC₂F₆=从t₁到t₂时间段内仪器得到的所有数据记录周期内kgC₂F₆的总和

$$Total \text{ kg } C_2F_6 = \sum_{t_1}^{t_2} \text{kg } C_2F_6$$

式中:

t₁ = 连续取样时段的开始;

t₂ = 连续取样时段的结束。

步骤 3: 按照7.1, 中 步骤 5 计算取样期间铝的产量。

步骤 4: 按照 7.1, 步骤4至9计算排放率(kgCF₄/吨铝), CF₄的斜率系数以及 C₂F₆/CF₄的重量比。

8.0 质量保证与质量控制

质量保证和质量控制应从以下4个关键方面进行: 1) 测量系统; 2) 数据; 3) 标准; 4) 不确定性。本章介绍了各个方面质量控制的总方针。

测量系统检查: 测量系统检查共有3类: 1) 漏气检查; 2) 回收测试; 3) 仪器校准

1) **漏气检查** 所有位置的取样系统都应当进行漏气检查。在环境压力下封闭整个系统, 观察系统压力是否有明显变化, 以此可以检查传输系统的漏气情况。

²⁷没有发生叠加的阳极效应时, 计算每一个阳极效应CF₄和 C₂F₆的排放总量也是很有用的。这些结果对阳极效应持续时间作图可以用来进行质量控制检查, 并查找异常数据。

2) **回收测试** 回收测试可以检查取样系统和仪器功能的整体性。方法是：注入一定数量的PFC或示踪气体，检查所注入的PFC或示踪化合物是否全部收回。

- **取样系统：**应当检查试样通过采样传输管道的回收情况。方法是：将取样袋中所装有的已知数量的PFC气体通过一个管道端部的三通接头迅速排入取样管道。由此而获得的峰值应是回收的PFC总量。回收气体应当在所排放气体的10%之内。
- **整体系统的回收：**在上游远距离采样点释放约200克CF₄和20克C₂F₆，将其充分混合来检测整体分析系统的精确度。回收气体应当在释放气体的10%之内。或者用可控制的释放气体的替代品如SF₆或R134a用于测试系统的回收。

3) **仪器校准** 在线仪器在进行现场测试之前应当使用卖方校准程序在实验室进行调校。这些仪器应当根据美国国家标准与技术研究所（NIST）认可的关于CF₄和C₂F₆的测试标准进行校正。在测试现场，应按照预期的PFC浓度覆盖范围的适当标准进行设备响应测试，每测试24小时校准一次。

数据检查：根据附录C中预估的范围检查测试结果。如果出现了预估范围之外的结果，在提交报告结果之前，应检查计算方法和步骤。

标准：从商业来源获得的气体标准应当通过NIST认证或者可以溯源到NIST。

不确定性：定量统计分析法可用来评估Tier3系数的不确定性范围。一种方法是用2006年IPCC国家温室气体清单指南²⁸，Tier3系数的总不确定性用测量过程中所有变量的不确定度平方(U²)总和进行开方计算出来：

$$U^2_{\text{Total}} = U^2_1 + U^2_2 + \dots + U^2_n$$

式中：

U_{Total} = 变量结果总不确定度（百分数）

U_i = 相关联的每一个变量（铝产量、仪器测量、管道内气体流量等）的不确定

²⁸ IPCC, 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Intergovernmental Panel on Climate Change, National Greenhouse Gas Inventories Programme, Volume 1, 2006.

度（百分数）。

9.0 安全

应该优先考虑现场工作人员和测试人员的安全。参加测试的人员有责任熟知电解车间环境存在的危险并采取一切措施避免受到伤害。在进入现场开始工作之前，应与现场安全员取得联系，听他们介绍现场安全须知。

9.1 个人防护用品(PPE)需求

在电解车间工作时，应遵守车间人身设备安全防护条例。电解车间测量人员一般防护的最低要求包括：

- 头部防护（安全帽）ANSI Z89.1²⁹；
- 脚部防护（电解车间靴）ANSI Z4.1；
- 眼睛防护（不导电、带护罩、有边框的安全防护眼镜）ANSI Z87.1；
- 防火阻燃服
- 禁止佩戴导电的饰物，包括耳环、金属边框眼镜，金属手表带、金属挂件。参见OSHA 29 CFR 1910.333 (c) (8) 导电饰物；以及
- 在指定区域内的听力保护。

9.2 危害

电解车间环境有很多潜在的危险，包括：

- 触电危险
- 灼伤
- 移动设备，包括天车和运输车辆

²⁹ American National Standards Information (ANSI) Z89 standard for industrial head protection.

- 电解厂某些工序可能产生有害气体或烟气，需要适当的呼吸保护。
- 不平坦的人行道；
- 坠落物体，及
- 坠落

这些危害和预防措施应该有熟练的专业人员进行讲解。

10.0 测量频率与新的测量

如果出现下列任何一种或多种情况，应重新测量 CF_4 与 C_2F_6 。

- 自上次测量已经过去36个月（建议每三年测量一次）
- 控制算法发生改变，会影响阳极效应的类型混合或影响阳极效应终止程序的性质；
- 阳极效应持续时间的分布发生变化（例如，人工消除百分比变化，或随着时间的推移，阳极效应系数减少及发生少数长时间的阳极效应），或对于力拓-加铝公司控制技术来说，当吊桥移动算法和阳极效应过电压算法发生变化时。

测量结果应当认真地记录下来。只有很好地按照上述过程进行测量，其所得的结果才能用于计算Tier3排放因子。

附录 A：数据采集、计算、以及报告模板

A. 1 结果报告

测试结束后，应准备一份全面的报告，报告内容应包括电解铝厂详情，取样策略，测量仪器和测量结果，不确定度来源以及斜率计算值或过电压因子的不确定度数量级评估。数据表应包含足够的信息，允许独立地检查所有的报告结果。除数据结果外，任何与本草案包含的程序的偏离都应写进报告。对于每个取样周期和运行时间加权平均值，如下参数应编入报告：

- 1) CF_4 斜率系数或过电压因子
- 2) C_2F_6 与 CF_4 的重量比，以及
- 3) 总排放 $\text{kg CF}_4/\text{t-Al}$ 和 $\text{kg C}_2\text{F}_6/\text{t-Al}$
 - 测量过程中的每个阳极效应时间（min）管道中收集的 kg CF_4
 - 在测量逃逸排放时每个阳极效应时间（min）内逃逸排放的 kg CF_4

下面的数据收集模板用于：1) 时间平均试样袋和吸附柱采样；2) 近实时在线测量

a) 时间平均采样

下面的电子工作簿包含了时间平均试样袋采样（包括烟道取样和电解车间天窗采样）的数据收集格式



b) 近实时测量

下面的电子工作簿包含了近实时测量的数据收集格式



附录 B： 供应商

以下供应商清单是根据作者和专家们提供的信息列出的，它不包含全部的设备供应商、不是一份综合的清单。

1. 质谱仪， ABB, <http://www.abb.com/>, Process Instruments
2. 多层采样袋, <http://www.calibrated.com/home.htm>
3. 光声红外滤光计, <http://www.innova.dk/>
4. 傅立叶变换红外光谱仪：
 - a) Midac, <http://www.midac.com/>
 - b) Gasmeter, <http://www.gasmet.fi/>
 - c) MKS, <http://www.mksinst.com/>
 - d) IMACC, <http://www.imacc-instruments.com/>
5. 采样泵：
 - a. Gast Manufacturing, <http://www.gastmfg.com/>
 - b. KNF Neuberger, <http://www.knf.com/usa.htm>
6. 低流量采样泵：
 - a) A.P. Buck, Inc., <http://www.apbuck.com/>
 - b) SKC Inc., <http://www.skcinc.com/skc.html>
7. PFA特氟纶采样管：
 - a) Omega Engineering, <http://www.omega.com/tubing/flexible tubing/teflonpfa.html>
 - b) Swagelok, <http://www.swagelok.com/>
8. 标准气体：
 - a) Matheson Tri-Gas, <http://www.matheson-trigas.com/>
 - b) Scott Specialty Gases, <http://www.scottgas.com/>

附录 C：该方法预期的结果范围

根据以往测量数据的分析结果得到斜率系数和过电压因子的范围，这个范围覆盖约 95%的预期分布值

表C：斜率系数范围³⁰

| | CF₄ slope (kg CF ₄ /t Al)/(AE min/cell-day) | C₂F₆ Weight Fraction ³⁰ (kg C ₂ F ₆ /kg CF ₄) |
|--------------|---|--|
| CWPB or PFPB | 0.07 – 0.21 | 0.03 – 0.24 |
| SWPB | 0.20 - 0.35 | 0.14 – 0.36 |
| VSS | 0.04 - 0.18 | 0.02 – 0.084 |
| HSS | 0.02 – 0.15 | 0.02 – 0.84 |

| | CF ₄ overvoltage coefficient (kg CF ₄ t Al/ millivolts/cell-day) | C₂F₆ Weight Fraction (kg C ₂ F ₆ /kg CF ₄) |
|------|---|--|
| PFPB | 0.60 – 2.3 | 0.03 – 0.24 |
| SWPB | 2.4 – 4.9 | 0.14 – 0.36 |

Source: J. Marks, selected measurement results from data reported in the literature and private communications.

³⁰ C₂F₆/CF₄的重量比参数对斜率法和过电压法来说是一样的。

附录 D：检查表

| 检查项目 | √ | 书签 |
|---|---|----|
| <i>与铝冶炼厂联系</i> | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 获得待测现场的整体情况 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 获得安全指导 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 评估安全要求 <ul style="list-style-type: none"> ——个人保护设施要求 ——现场危险源 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 收集历史数据，以确立 PFC 测量预期范围 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 确定技术员是否按正常工艺控制操作 <ul style="list-style-type: none"> ——当前阳极效应系数和持续时间与前几个月相似 ——无电力供应间断 | | |
| <i>获取工艺数据</i> | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 所采用的电解技术类型 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 电解质化学 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 阳极效应的定义 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 过电压数据 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 产量数据 <ul style="list-style-type: none"> ——出铝量 ——系列电流和电流效率 ——阳极净耗和阳极杂质含量评估 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 计算机系统扫描速率和阳极效应熄灭程序 | | |
| <i>选择取样点</i> | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 对每种不同类型的电解槽确定独立的取样点 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 检查不同类型的电解槽系列是否采用了多种阳极效应控制方法 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 核定逃逸排放量预期值是否大于总排放量的 10%。确定是测量逃逸排放还是基于测量方法的能力计算逃逸排放 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 选择有代表性的背景样品采集点 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 如有必要，进行管道气流均匀性测试 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> • 选择管道位置 | | |

| 检查表 (续) | v | Bookmark 书签 |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> 基于现有仪器及测量人员的经验选择连续测量或是平均取样测量以及测量方法。 | | Average Concentration Field instruments Lab based instruments |
| 选择实验室测试方法所需要的仪器 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> GC/MS 质谱-气相色谱分析仪 FTIR 傅立叶变换红外光谱仪 | | |
| 选择现场测试方法所需要的仪器 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> 质谱仪 TDLAS 可调谐二极管激光分光仪 PAS 光声分光仪 FTIR 傅立叶变换红外光谱仪 | | |
| 现场设备的运输 | | |
| 执行现场 QA/QC 测试 | | QA QC checks 1 to 3 |
| <ul style="list-style-type: none"> 测量系统检查 -漏气检查 -回收测试 仪器校准 数据检查 <ul style="list-style-type: none"> 与附录 C 中预期数据范围不相符的结果检查 绘制测试期间CF₄排放量随阳极效应时间的变化图并检查任何不匹配的数据 如果测量方法学瞬时清晰度可行, 绘制测试期间CF₄排放量随单个阳极效应持续时间的变化图并检查任何不匹配的数据 标准 | | |
| 计算与报告结果 | | |
| <ul style="list-style-type: none"> 根据是在线测试或是平均取样, 用取样和测量数据填充Excel工作表。 | | Average sampling work book Real time workbook |
| <ul style="list-style-type: none"> 检查根据测量计算的三级排放因子是否可接受。 | | Sampling time Data checks |
| <ul style="list-style-type: none"> 把测量结果、评估的不确定性和本议定书推荐的偏差一起写入测量结果。 | | Reporting Uncertainty |

附件 E: 参考资料与信息来源

- Guy Bouchard, Jens Kallmeyer, Alton Tabereaux and Jerry Marks, "PFC Emissions Measurements from Canadian Primary Aluminum Production," *Light Metals* 2001, pp 283 –288.
- N. Dando, "In-Plant PFC Monitoring: Technology Options and Performance Concerns," *Light Metals*, 2003, pp. 183-186
- N.R. Dando, "In-Plant PFC Monitoring: Technology Options and Performance Concerns," *Light Metals* 2003, pp 205 – 210.
- N.R. Dando, "Root Causes of Variability Impacting Short Term In-Plant PFC Measurements," *Light Metals* 2006, pp 189 – 194,
- M. Dorren, D. Chin, J. Lee, M. Hyland and B. Welch, "Sulfur and Fluorine Containing Anode Gases Produced During Normal Electrolysis and Approaching an Anode Effect," *Light Metals* 1998, pp 311-316.
- H.A. Gamble, D.R. Karecki, G.I. Macka and H.I. Schiff, "A Streamlined, Portable Mid-IR TDL Based System for On-site Monitoring Of PFC From Potroom Exhaust Ducts," *Light Metals* 2003, pp 215 – 220.
- J. Harnish et. al., "Tropospheric trends for CF₄ and C₂F₆ since 1982 derived from SF₆ dated stratospheric air," *Geophysical Letters* 23(10), pp 1099-1102, 1996.
- R. Haverkamp, S. Rolseth, J. Thonstad and H. Gudbrandsen, "Voltammetry and Electrode Reactions in AlF₃-Rich Electrolyte," *Light Metals* 2001, pp 481 – 486.
- International Aluminium Institute, , *Results of the 2005 Anode Effect Survey*, <http://www.worldaluminium.org/cache/fl0000136.pdf>, May 2007.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2007, Fourth Assessment Report*, <http://www.ipcc.ch/>, November 2007.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Volume 3, Industrial Processes and Product Use, Chapter 4, Section 4.4, Primary Aluminium Production*, http://www.ipccnggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/3_Volume3/V3_4_Ch4_Metal_Industry.pdf, pp 4.43 – 4.58.
- B.L. Leber, A.T. Tabereaux, J. Marks, B. Lamb, T. Howard, R. Kantamaneni, M. Gibbs, V. Bakshi, and E.J. Dolin, "Perfluorocarbon (PFC) Generation at Primary Aluminum Smelters," *Light Metals* 1998, pp. 277 – 285.
- J.N. Maltais, A. Marcoux, C. Menard, J. Ross, Y. Lavoie and C. Munger, "A Method for the Determination of CF₄ and C₂F₆ Emitted From Smelters," 9th Australasian Aluminium

- Smelting Technology Conference and Workshops (2007), pp. 443 – 451
- J. Marks, “Methods for Calculating PFC Emissions From Primary Aluminium Production,” *Light Metals* 2006, pp 185 – 188.
- J. Marks, “Measurement and Accounting for GHG Emissions From Primary Aluminium Production,” *Aluminium* 2006, pp 79 – 89
- J. Marks, R. Kantamaneni, D. Pape and S. Rand, “Protocol for Measurement of Tetrafluoromethane and Hexafluoroethane from Primary Aluminum Production,” *Light Metals* 2003, pp 221 – 226.
- J. Marks, A. Tabereaux, D. Pape, V. Bakshi and E. Dolin, “Factors Affecting PFC Emissions From Commercial Aluminum Reduction Cells,” *Light Metals* 2001, 295 – 302.
- K.J. Martchek, “Measuring, Reporting and Verifying Greenhouse Gas Emissions from Aluminum Reduction Operations,” *Light Metals* 2003, pp 227 – 232.
- C. Martin and E. Couzinie, “PFC Emissions Measurement from Aluminium Pechiney Smelters,” *Light Metals* 2003, pp 233 – 240. Alton Tabereaux, “Prebake Cell Technology: A Global Review,” *Journal of Metals*, 52(2), 2000, 22 – 28.
- J Thonstad, P. Fellner, G. Haarberg, J Hives, H. Kvande and A. Sterten, *Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Heroult Process*, 3rd edition, Aluminium-Verlag, 2001.
- U.S. EPA, *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2005*, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, April 2007. USEPA #430-R-07-002. T. Utigard, *Light Metals* 1988, 703-706 (as quoted in J. Thonstad et. Al. *Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Heroult Process*, 3rd edition, Aluminium-Verlag, 2001).
- TMS Symposium, *Anode Effects and Process Control I*, *Light Metals* 2007, pp 399 – 442.
- H. Zhu and D. Sadoway, “An Electrochemical Study of Electrode Reactions on Carbon Anodes During Electrolytic Production of Aluminum,” *Light Metals* 2000, pp 257 – 263.