

ГЛАВА 3

ВЫБРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Авторы

Раздел 3.1

Йохен Харниш (Германия)

Разделы 3.2 – 3.8

Чарльз Джабб (Австралия)

Александр Никитин (Россия) и Вирджиния Карла Сена Сианси (Уругвай)

Раздел 3.9

Роберт Ланца (США)

Томас Мартинсен (Норвегия), Абдул Карим У. Мохаммад (Ирак) и Марио М. О. Сантос (Бразилия)

Раздел 3.10

Арчи Маккулох (Соединённое Королевство) и Брайен Т. Мэдер (США)

Сотрудничающие авторы

Разделы 3.2 – 3.8

Джавьер Перес-Рамирес (Испания)

Раздел 3.9

Мартен Нилис (Нидерланды) и Мартин Пател (Германия)

Содержание

3	Выбросы химической промышленности.....	3.10
3.1	Введение.....	3.10
3.2	Производство аммиака.....	3.11
3.2.1	Введение.....	3.11
3.2.2	Вопросы методологии.....	3.11
3.2.2.1	Выбор метода.....	3.12
3.2.2.2	Выбор коэффициентов выбросов.....	3.15
3.2.2.3	Выбор данных о деятельности.....	3.15
3.2.2.4	Полнота.....	3.18
3.2.2.5	Разработка согласованного временного ряда.....	3.18
3.2.3	Оценка неопределённостей.....	3.18
3.2.3.1	Неопределённости коэффициентов выбросов.....	3.18
3.2.3.2	Неопределённости данных о деятельности.....	3.18
3.2.4	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация.....	3.19
3.2.4.1	Обеспечение качества/контроль качества.....	3.19
3.2.4.2	Отчетность и документация.....	3.19
3.3	Производство азотной кислоты.....	3.20
3.3.1	Введение.....	3.20
3.3.2	Вопросы методологии.....	3.20
3.3.2.1	Выбор метода.....	3.22
3.3.2.2	Выбор коэффициентов выбросов.....	3.23
3.3.2.3	Выбор данных о деятельности.....	3.25
3.3.2.4	Полнота.....	3.25
3.3.2.5	Разработка согласованного временного ряда.....	3.26
3.3.3	Оценка неопределённостей.....	3.26
3.3.3.1	Неопределённости коэффициентов выбросов.....	3.26
3.3.3.2	Неопределенности данных о деятельности.....	3.26
3.3.4	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация.....	3.27
3.3.4.1	Обеспечение качества/контроль качества.....	3.27
3.3.4.2	Отчетность и документация.....	3.27
3.4	Производство адипиновой кислоты.....	3.29
3.4.1	Введение.....	3.29
3.4.2	Вопросы методологии.....	3.29
3.4.2.1	Выбор метода.....	3.29
3.4.2.2	Выбор коэффициентов выбросов.....	3.32
3.4.2.3	Выбор данных о деятельности.....	3.33
3.4.2.4	Полнота.....	3.33

3.4.2.5	Разработка согласованного временного ряда.....	3.33
3.4.3	Оценка неопределённостей	3.34
3.4.3.1	Неопределённости коэффициентов выбросов	3.34
3.4.3.2	Неопределённости данных о деятельности	3.34
3.4.4	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация.....	3.34
3.4.4.1	Обеспечение качества/контроль качества	3.34
3.4.4.2	Отчетность и документация.....	3.35
3.5	Производство капролактама, глиоксаля и глиоксиловой кислоты.....	3.36
3.5.1	Введение.....	3.36
3.5.2	Капролактама	3.36
3.5.2.1	Вопросы методологии	3.36
3.5.2.2	Оценка неопределённостей.....	3.41
3.5.2.3	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация	3.41
3.5.3	Производство глиоксаля и глиоксиловой кислоты	3.42
3.6	Производство карбида	3.44
3.6.1	Введение.....	3.44
3.6.2	Вопросы методологии.....	3.44
3.6.2.1	Выбор метода	3.46
3.6.2.2	Выбор коэффициентов выбросов	3.47
3.6.2.3	Выбор данных о деятельности	3.48
3.6.2.4	Полнота.....	3.49
3.6.2.5	Разработка согласованного временного ряда.....	3.49
3.6.3	Оценка неопределённостей	3.49
3.6.3.1	Неопределённости коэффициентов выбросов	3.49
3.6.3.2	Неопределённости данных о деятельности	3.49
3.6.4	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация.....	3.50
3.6.4.1	Обеспечение качества/контроль качества	3.50
3.6.4.2	Отчетность и документация.....	3.51
3.7	Производство диоксида титана.....	3.52
3.7.1	Введение.....	3.52
3.7.2	Вопросы методологии.....	3.52
3.7.2.1	Выбор метода	3.52
3.7.2.2	Выбор коэффициентов выбросов	3.55
3.7.2.3	Выбор данных о деятельности	3.55
3.7.2.4	Полнота.....	3.55
3.7.2.5	Разработка согласованного временного ряда.....	3.56
3.7.3	Оценка неопределённостей	3.56
3.7.3.1	Неопределённости коэффициентов выбросов	3.56
3.7.3.2	Неопределённости данных о деятельности.....	3.56
3.7.4	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация.....	3.56
3.7.4.1	Обеспечение качества/контроль качества	3.56

3.7.4.2	Отчетность и документация.....	3.57
3.8	Производство кальцинированной соды.....	3.58
3.8.1	Введение.....	3.58
3.8.2	Производство натуральной кальцинированной соды	3.58
3.8.2.1	Вопросы методологии	3.58
3.8.2.2	Оценка неопределённостей.....	3.61
3.8.2.3	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация	3.61
3.8.3	Производство кальцинированной соды по способу Сольве.....	3.62
3.8.3.1	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация	3.62
3.9	Нефтехимическое производство и производство сажи	3.64
3.9.1	Введение.....	3.64
3.9.2	Вопросы методологии.....	3.71
3.9.2.1	Выбор метода.....	3.71
3.9.2.2	Выбор коэффициентов выбросов	3.81
3.9.2.3	Выбор данных о деятельности	3.90
3.9.2.4	Полнота.....	3.93
3.9.2.5	Разработка согласованного временного ряда.....	3.94
3.9.3	Оценка неопределённостей	3.94
3.9.4	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация.....	3.98
3.9.4.1	Обеспечение качества/контроль качества	3.98
3.9.4.2	Отчетность и документация.....	3.99
Приложение 3.9 А Диаграммы потоков сырьё-продукт.....		3.101
3.10	Производство фторсодержащих соединений.....	3.104
3.10.1	Выбросы ГФУ-23 от производства ГХФУ-22.....	3.104
3.10.1.1	Введение	3.104
3.10.1.2	Вопросы методологии	3.104
3.10.1.3	Оценка неопределённостей.....	3.113
3.10.1.4	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация ..	3.113
3.10.2	Выбросы от производства других фторсодержащих соединений	3.115
3.10.2.1	Введение	3.115
3.10.2.2	Вопросы методологии	3.116
3.10.2.3	Оценка неопределённостей.....	3.119
3.10.2.4	Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация ..	3.119
Ссылки		3.120

Уравнения

Уравнение 3.1	Выбросы CO ₂ от производства аммиака – уровень 1	3.12
Уравнение 3.2	Общая потребность в топливе для производства аммиака – уровень 2	3.14
Уравнение 3.3	Выбросы CO ₂ от производства аммиака – уровень 2 и 3	3.14
Уравнение 3.4	Общая потребность в топливе для производства аммиака – уровень 3	3.14
Уравнение 3.5	Выбросы N ₂ O от производства азотной кислоты – уровень 1	3.22
Уравнение 3.6	Выбросы N ₂ O от производства азотной кислоты – уровень 2	3.23
Уравнение 3.7	Выбросы N ₂ O от производства адипиновой кислоты – уровень 1	3.29
Уравнение 3.8	Выбросы N ₂ O от производства адипиновой кислоты – уровень 2	3.30
Уравнение 3.9	Выбросы N ₂ O от производства капролактама – уровень 1	3.37
Уравнение 3.10	Выбросы N ₂ O от производства капролактама – уровень 2	3.38
Уравнение 3.11	Выбросы от производства карбида	3.46
Уравнение 3.12	Выбросы CO ₂ от производства титанового шлака, синтетического рутила и рутилового TiO ₂ – уровень 1	3.53
Уравнение 3.13	Выбросы CO ₂ от производства титанового шлака, синтетического рутила и рутилового TiO ₂ – уровень 2	3.54
Уравнение 3.14	Выбросы CO ₂ от производства натуральной кальцинированной соды – уровень 1	3.58
Уравнение 3.15	Расчёт выбросов CO ₂ - уровень 1	3.73
Уравнение 3.16	Расчёт производства первичного продукта	3.73
Уравнение 3.17	Полное уравнение баланса масс - уровень 2	3.74
Уравнение 3.18	Расчёт производства вторичного продукта на основании производства первичного продукта [этилена]	3.75
Уравнение 3.19	Расчёт производства вторичного продукта на основании производства первичного продукта [акрилонитрила]	3.76
Уравнение 3.20	Расчёт выбросов CO ₂ - уровень 3	3.76
Уравнение 3.21	Расчёт выбросов CO ₂ от сжигания топлива - уровень 3	3.77
уравнение 3.22	Расчёт выбросов CO ₂ от сжигания газа в факеле – уровень 3	3.77
Уравнение 3.23	Расчёт летучих выбросов CH ₄ - уровень 1	3.78
Уравнение 3.24	Расчёт вентиляционных выбросов CH ₄ - уровень 1	3.78
Уравнение 3.25	Расчёт общих выбросов CH ₄ - уровень 1	3.78
Уравнение 3.26	Расчёт выбросов CH ₄ по данным анализа атмосферы - уровень 3	3.79
уравнение 3.27	Расчёт выбросов CH ₄ – уровень 3	3.80
уравнение 3.28	Расчёт выбросов CH ₄ от сжигания топлива - уровень 3	3.80
Уравнение 3.29	Расчёт выбросов CH ₄ от сжигания газа в факеле - уровень 3	3.81
Уравнение 3.30	Расчёт выбросов ГФУ-23 от производства ГХФУ-22 с использованием коэффициента по умолчанию – уровень 1	3.105
Уравнение 3.31	Расчёт выбросов ГФУ-23 от производства ГХФУ-22 с использованием коэффициентов, рассчитанных на основании выхода процесса - уровень 2	3.105
Уравнение 3.32	Расчёт коэффициента выбросов ГФУ-23 на основании выхода основного продукта по углероду	3.106

Уравнение 3.33	Расчёт коэффициента выбросов ГФУ-23 на основании выхода основного продукта по фтору	3.106
Уравнение 3.34	Расчёт выбросов ГФУ-23 от отдельных потоков процесса – уровень 3а (прямой метод)	3.107
Уравнение 3.35	Расчёт выбросов ГФУ-23 от отдельных потоков процесса – уровень 3b (прокси-метод).....	3.107
Уравнение 3.36	Расчёт выбросов ГФУ-23 от отдельных потоков процесса – уровень 3с (метод мониторинга продуктов реактора).....	3.107
Уравнение 3.37	Расчёт «мгновенных» выбросов ГФУ-23 от отдельного потока процесса – уровень 3а (прямой метод).....	3.107
Уравнение 3.38	Расчёт выбросов ГФУ-23 для отдельного потока процесса – уровень 3b (прокси-метод).....	3.108
Уравнение 3.39	Расчёт стандартных выбросов для прокси-метода - уровень 3b	3.109
Уравнение 3.40	Расчёт выбросов ГФУ-23 от отдельного предприятия методом измерения внутри процесса – уровень 3с	3.109
Уравнение 3.41	Расчёт выбросов, связанных с производством – уровень 1	3.116
Уравнение 3.42	Прямой расчёт выбросов, связанных с производством – уровень 3	3.117
Уравнение 3.43	Расчёт выбросов, связанных с производством (прокси-метод) – уровень 3	3.117

Рисунки

Рисунок 3.1	Схема принятия решений по оценке выбросов CO ₂ от производства аммиака.....	3.13
Рисунок 3.2	Схема принятия решений по оценке выбросов N ₂ O от производства азотной кислоты	3.24
Рисунок 3.3	Схема принятия решений по оценке выбросов N ₂ O от производства адипиновой кислоты	3.30
Рисунок 3.4	Схема принятия решений по оценке выбросов N ₂ O от производства капролактама, глиоксаля, глиоксиловой кислоты	3.38
Рисунок 3.5	Схема принятия решений по оценке выбросов CO ₂ и CH ₄ от производства карбида... ..	3.45
Рисунок 3.6	Схема принятия решений по оценке выбросов CO ₂ от производства диоксида титана	3.53
Рисунок 3.7	Схема принятия решений по оценке выбросов CO ₂ от производства натуральной кальцинированной соды.	3.60
Рисунок 3.8	Схема принятия решений по оценке выбросов CO ₂ от нефтехимической промышленности и производства сажи	3.71
Рисунок 3.9	Схема принятия решений по оценке выбросов CH ₄ от нефтехимической промышленности и производства сажи	3.72
Рисунок 3.10	Технологическая схема массового баланса углерода для уровня 2.....	3.75
Рисунок 3.11	Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства метанола	3.101
Рисунок 3.12	Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства этилендихлорида	3.101
Рисунок 3.13	Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства окиси этилена.....	3.102
Рисунок 3.14	Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства акрилонитрила	3.102
Рисунок 3.15	Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства сажи	3.103

Рисунок 3.16	Схема принятия решений по оценке выбросов ГФУ-23 от производства ГХФУ-22 (или для аналогичных выбросов побочных продуктов от производства фторсодержащих соединений).....	3.111
Рисунок 3.17	Схема принятия решений по оценке выбросов фторсодержащих парниковых газов от промышленных процессов, применимая к летучим выбросам и к выбросам от побочных продуктов	3.118

Таблицы

Таблица 3.1	Значения по умолчанию для общей потребности в топливе (топливо плюс сырьё) и коэффициентов выбросов для производства аммиака (на тонну NH ₃)	3.16
Таблица 3.2	Методы и меры по снижению выбросов N ₂ O	3.21
Таблица 3.3	Коэффициенты по умолчанию для производства азотной кислоты.....	3.25
Таблица 3.4	Коэффициенты по умолчанию для производства адипиновой кислоты	3.31
Таблица 3.5	Коэффициенты по умолчанию для производства капролактама	3.40
Таблица 3.6	Коэффициенты по умолчанию для производства глиоксаля и глиоксиловой кислоты	3.43
Таблица 3.7	Коэффициенты выбросов CO ₂ и CH ₄ по умолчанию для производства карбида кремния.....	3.48
Таблица 3.8	Коэффициенты выбросов для расчёта выбросов CO ₂ от производства и использования карбида кальция	3.48
Таблица 3.9	Коэффициенты по умолчанию для производства диоксида титана (тонны CO ₂ на тонну продукта).....	3.54
Таблица 3.10	Удельное содержание углерода в сырье и продуктах нефтехимического производства.....	3.78
Таблица 3.11	Сырьё и процессы по умолчанию для нефтехимического производства – уровень 1	3.81
Таблица 3.12	Коэффициенты выбросов CO ₂ от производства метанола.....	3.82
Таблица 3.13	Коэффициенты потребления сырья для производства метанола.....	3.83
Таблица 3.14	Коэффициенты выбросов CO ₂ для производства этилена паровым крекингом – уровень 1	3.84
Таблица 3.15	Географический поправочный коэффициент по умолчанию для коэффициентов выбросов CO ₂ для производства этилена паровым крекингом – уровень 1.....	3.85
Таблица 3.16	Коэффициенты выбросов метана по умолчанию для производства этилена	3.85
Таблица 3.17	Коэффициенты выбросов CO ₂ от процесса производства этилендихлорида/хлористого винила – уровень 1	3.86
Таблица 3.18	Коэффициенты потребления сырья для процесса производства этилендихлорида/хлористого винила – уровень 1.....	3.87
Таблица 3.19	Коэффициент выбросов CH ₄ по умолчанию для процесса производства этилендихлорида/хлористого винила – уровень 1.....	3.87
Таблица 3.20	Коэффициенты потребления сырья для производства окиси этилена и коэффициенты выбросов CO ₂	3.88
Таблица 3.21	Коэффициенты выбросов CH ₄ для производства окиси этилена – уровень 1	3.88
Таблица 3.22	Коэффициенты выбросов CO ₂ для производства акрилонитрила.....	3.89
Таблица 3.23	Коэффициенты выбросов CO ₂ для производства сажи – уровень 1	3.90

Таблица 3.24	Коэффициенты выбросов CH_4 для производства сажи – уровень 1	3.90
Таблица 3.25	Матрицы сырьё-продукт для производства этилена методом парового крекинга	3.92
Таблица 3.26	Коэффициенты производства вторичных продуктов для процесса производства акрилонитрила	3.93
Таблица 3.27	Диапазоны неопределённости для коэффициентов выбросов и данных о деятельности	3.97
Таблица 3.28	Коэффициенты выбросов ГФУ-23 по умолчанию	3.112

Блоки

Блок 3.1	CO_2 , извлекаемый для использования в промышленности	3.15
Блок 3.2	Двойной учёт	3.17
Блок 3.3	Производство мочевины	3.17
Блок 3.4	Двойной учёт	3.44
Блок 3.5	Отнесение выбросов от производства CaO	3.46
Блок 3.6	Двойной учёт	3.55
Блок 3.7	Двойной учёт	3.62
Блок 3.8	Описание процесса производства метанола	3.66
Блок 3.9	Описание процесса производства этилена	3.67
Блок 3.10	Описание процесса получения этилендихлорида и хлористого винила	3.67
Блок 3.11	Описание процесса производства окиси этилена	3.68
Блок 3.12	Описание процесса производства акрилонитрила	3.69
Блок 3.13	Описание процессов производства сажи	3.70
Блок 3.14	Частота заводских измерений	3.112

3 ВЫБРОСЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

3.1 ВВЕДЕНИЕ

В разделах 3.2-3.10 представлено руководство по оценке выбросов парниковых газов, происходящих в результате производства различных органических и неорганических веществ, которые, как свидетельствует опыт многих стран, вносят значительный вклад в мировые и национальные выбросы парниковых газов.

- Раздел 3.2 посвящён выбросам от производства аммиака.
- Раздел 3.3 посвящён выбросам от производства азотной кислоты.
- Раздел 3.4 посвящён выбросам от производства адипиновой кислоты.
- Раздел 3.5 посвящён выбросам от производства капролактама, глиоксаля и глиоксиловой кислоты.
- Раздел 3.6 посвящён выбросам от производства карбида.
- Раздел 3.7 посвящён выбросам от производства диоксида титана.
- Раздел 3.8 посвящён выбросам от производства кальцинированной соды.
- Раздел 3.9 посвящён выбросам от ключевых процессов нефтехимического производства и производства сажи, т.е. от производства метанола, этилена и пропилена, этилендихлорида, окиси этилена, акрилонитрила и сажи.
- Раздел 3.10 посвящён выбросам от производства фторированных соединений, т.е. выбросам ГФУ-23 при производстве ГХФУ-22 и выбросам летучих и побочных продуктов при производстве других фторированных соединений, включая гидрофторуглероды (ГФУ), гексафторид серы (SF_6) и гексафторид урана (UF_6).

Следует быть особенно внимательным, чтобы не допустить двойного учета выбросов диоксида углерода (CO_2) в этой главе и в томе 2 (Энергетика), равно как не упустить выбросы CO_2 , поскольку выбросы CO_2 , связанные с участием углерода в химических реакциях и в сжигании с целью получения энергии для проведения реакции могут быть тесно связаны между собой. Если на химическом заводе установлена и используется технология улавливания CO_2 , то количество улавливаемого CO_2 следует вычитать при расчётах выбросов высокого уровня. Руководство, посвящённое улавливанию и последующему разрушению или использованию ГФУ-23 или других фторсодержащих веществ, представлено в разделе 3.10. Любая методика, которая учитывает улавливание CO_2 , должна предполагать, что выбросы CO_2 улавливаемые при производстве, могут быть связаны как со сжиганием, так и с технологическим процессом. Если необходимо проводить отдельный учёт выбросов от промышленных процессов и от сжигания (например, в нефтехимической промышленности), то составители кадастра должны гарантировать, что одни и те же количества CO_2 не были учтены дважды. В таких случаях общее количество улавливаемого CO_2 лучше указывать в соответствующих категориях сжигания топлива и категориях ППИП пропорционально количеству CO_2 , произведённым в этих категориях источников. По умолчанию считается, что CO_2 не улавливается и не размещается на хранение. Дополнительную информацию об улавливании и хранении CO_2 см. в разделе 1.2.2 тома 3; более детальная информация об улавливании и хранении представлена в разделе 2.3.4 тома 2.

3.2 ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА

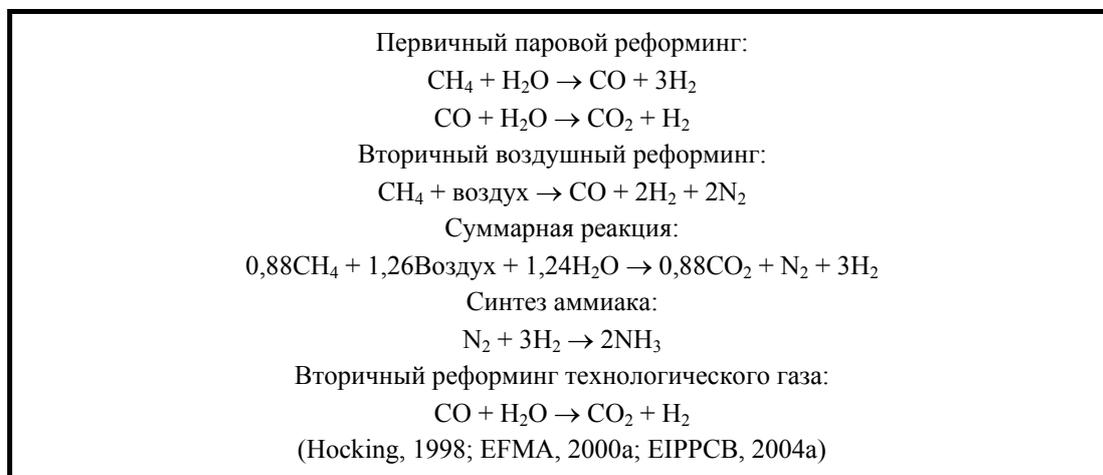
3.2.1 Введение

Аммиак (NH_3) является одним из основных веществ, применяемых в промышленности, и наиболее важным азотсодержащим продуктом. Газообразный аммиак используется как удобрение, при тепловой обработке, при производстве бумажной массы, азотной кислоты и нитратов, эфиров азотной кислоты и нитросоединений, взрывчатых веществ различного типа, а также в качестве хладагента. Из аммиака получают амины, амиды и многие другие органические соединения, например мочевины (Austin, 1984; стр.303).

Для производства аммиака необходим источник азота (N) и водорода (H). Азот получают из воздуха - перегонкой жидкого воздуха или в окислительном процессе сжигания воздуха с извлечением остаточного азота. Аммиак производится в основном из природного газа (главным образом из метана, CH_4), несмотря на то, что водород можно получать из других углеводородов (угля (косвенно), нефти) и воды (Hocking, 1998; стр.317). На небольших заводах до сих пор используют топливное масло в качестве топливного сырья и источника водорода в процессе частичного окисления. Углерод (C) углеводорода отщепляется на первой стадии парового реформинга и реакции сдвига с образованием диоксида углерода (CO_2) – это основной источник прямых выбросов парниковых газов. Заводы, использующие для производства аммиака водород вместо природного газа, не дают выбросов CO_2 в процессе синтеза.

3.2.2 Вопросы методологии

Химия получения аммиачного сырья всегда одинакова, независимо от того, какой углеводород используется - CH_4 или другое ископаемое топливо (Hocking, 1998; стр.319). Поскольку в промышленности используется преимущественно природный газ, то следующее описание процесса и источников выбросов парниковых газов (CO_2) основано на производстве с использованием природного газа. Получение безводного аммиака методом каталитического парового реформинга природного газа (в основном CH_4) состоит из следующих реакций; при этом в качестве побочного продукта образуется диоксид углерода.



Процессы, которые влияют на выбросы CO_2 при производстве аммиака:

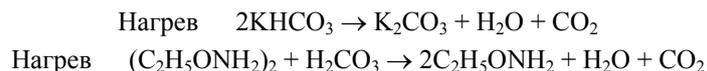
- конверсия CO при двух температурах в присутствии катализатора оксида железа, оксида меди и/или оксида хрома с образованием CO_2 ;
- поглощение CO_2 в скруббере горячим раствором карбоната калия, моноэтаноламина (МЭА), сульфинола (алканоламин и тетрагидротиофендиоксид) или других веществ;
- конверсия остаточного CO_2 в метан в присутствии никелевых катализаторов с целью очистки синтез-газа.

Производство аммиака – это крупный неэнергетический источник промышленных выбросов CO_2 . Основное количество выбросов CO_2 на заводах, использующих каталитический паровой реформинг природного газа, происходит в процессе регенерации CO_2 из промывного раствора скруббера; в меньшем количестве выбросы происходят при отгонке конденсата.

Если на предприятии установлена и используется технология улавливания CO_2 , то в *эффективной практике* при расчете выбросов более высокого уровня следует вычитать количество улавливаемого CO_2 . По умолчанию считается, что CO_2 не улавливается и не размещается на хранение. В большинстве случаев методики, которые учитывают улавливание CO_2 , должны принимать во внимание, что выбросы CO_2 , улавливаемые при производстве, могут быть связаны как со сжиганием, так и с процессом. Однако в случае производства аммиака нет разницы между выбросами от топлива и от исходного сырья – все они учитываются в секторе ППИП. Подобным же образом, весь уловленный CO_2 должен быть учтён в секторе ППИП. Дополнительную информацию об улавливании и хранении CO_2 см. в разделе 1.2.2 тома 3, более детальная информация об улавливании и хранении представлена в разделе 2.3.4 тома 2.

РЕГЕНЕРАТОР ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

После поглощения CO_2 из технологического газа насыщенные промывные растворы (растворы карбоната натрия, МЭА и т.д.) регенерируются (с целью повторного использования) методом паровой отгонки и/или кипячения с выделением CO_2 из бикарбонатов по следующим реакциям:



Промывной газ, содержащий CO_2 и другие примеси, может быть направлен на завод мочевины (если это удобно), на завод жидкой углекислоты или выброшен в атмосферу (Environment Canada, 1987).

КОЛОННА ОТГОНКИ КОНДЕНСАТА

При охлаждении синтез-газа после низкотемпературной реакции образуется конденсат, в котором содержатся небольшие количества CO_2 и других примесей. Конденсат очищают перегонкой с паром, при этом компоненты могут быть выброшены в атмосферу, но обычно они возвращаются в процесс вместе с технологическим потоком (U.S. EPA, 1985).

3.2.2.1 ВЫБОР МЕТОДА

Выбор метода зависит от национальных условий, см. схему принятия решений на рисунке 3.1. Выбросы оценивают по общей потребности в топливе или по значениям, выведенным из оценок общей потребности в топливе для производства NH_3 . Потребность в топливной энергии отдельно не учитывается. Обратите внимание, что для оценки выбросов значения в единицах энергии (или единицах объёма) должны быть переведены в единицы массы.

Методы подразделяются по количеству доступной информации на уровне завода. Метод уровня 1 основан на значениях по умолчанию и национальных статистиках. Метод уровня 2 основан на полных данных о выпуске продукции на уровне завода, различаемых по типу расходуемого топлива и по типу процесса, и на значениях по умолчанию. Метод уровня 3 полностью основан на данных о загрузке сырья на уровне завода.

В методе уровня 3 заводские данные о выпуске продукции и загрузке топлива используются для расчёта полной потребности в топливе. Аналогично, в уровне 3 можно также использовать заводские коэффициенты выбросов на единицу продукции, при условии, что источником этих коэффициентов служит детальная информация на уровне завода о потреблении топлива на единицу продукции.

МЕТОД УРОВНЯ 1

В методе уровня 1 для оценки выбросов используются данные о производстве аммиака:

$$\begin{array}{c} \text{УРАВНЕНИЕ 3.1} \\ \text{ВЫБРОСЫ } \text{CO}_2 \text{ ОТ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА – УРОВЕНЬ 1} \\ E_{\text{CO}_2} = AP \cdot FR \cdot \text{CCF} \cdot \text{COF} \cdot 44/12 - R_{\text{CO}_2} \end{array}$$

Где

E_{CO_2} = выбросы CO_2 , кг

AP = производство аммиака, тонны

FR = потребность в топливе на единицу продукции, ГДж/тонну продукции аммиака

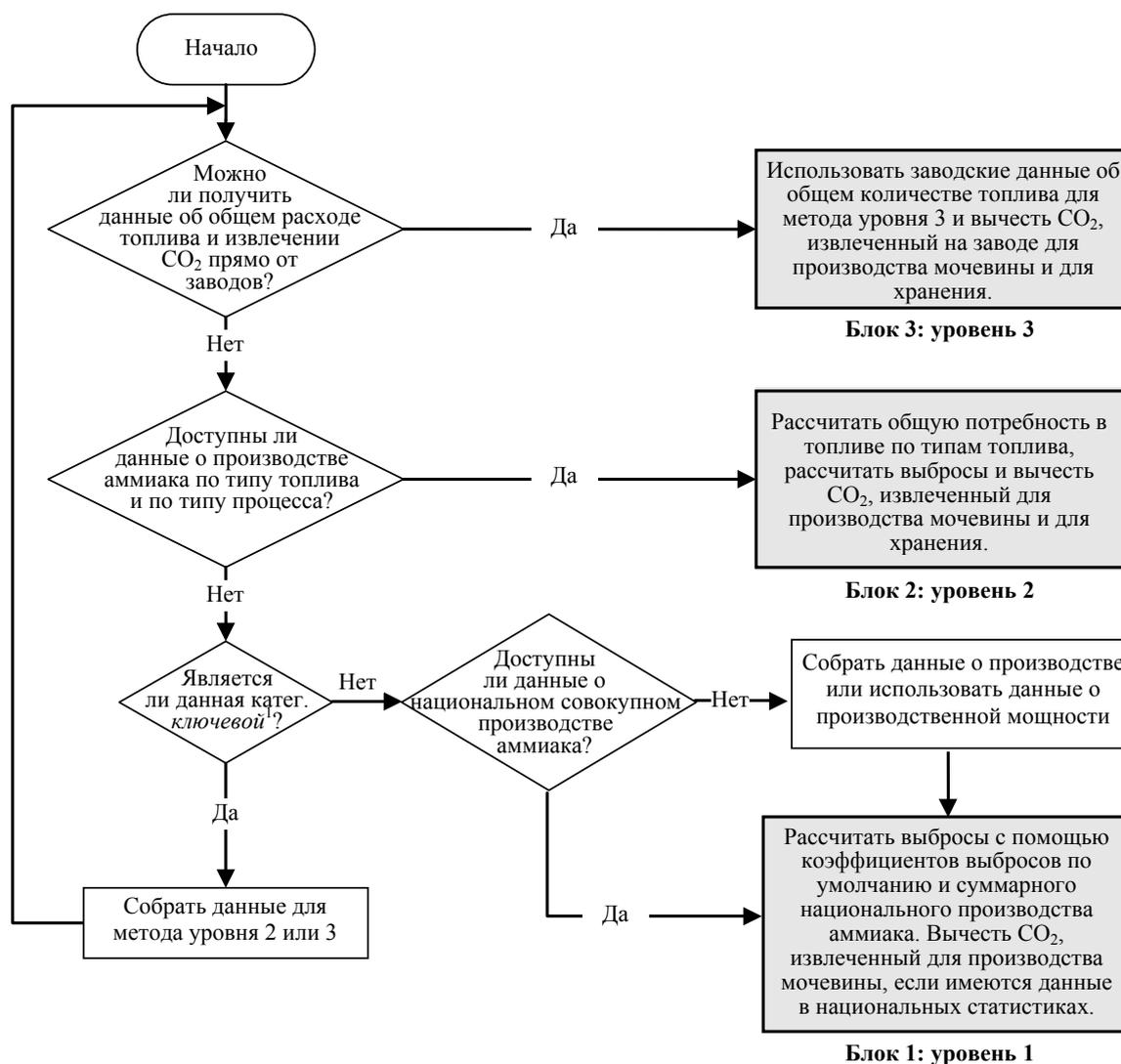
CCF = коэффициент углеродного содержания топлива, кг С/ГДж

COF = коэффициент окисления углерода топлива, дробь

$R_{CO_2} = CO_2$, извлечённый для дальнейшего использования (производство мочевины), кг

Показатели производства аммиака можно получить из национальных статистик, а коэффициент выбросов можно определить на основании значений по умолчанию, показанных в таблице 3.1. Если нет информации о типе топлива и/или типе процесса, то в *эффективной практике* используют самый большой коэффициент выбросов из таблицы 3.1. CO_2 , извлечённый для дальнейшего использования, можно оценить по количеству произведенной мочевины, для этого количество произведённой мочевины умножают на 44/60 (стехиометрическое отношение CO_2 к мочеvine). После того, как был вычтен CO_2 , использованный для производства мочевины, по правилам *эффективной практики* необходимо убедиться в том, что выбросы от применения мочевины были учтены в другом месте кадастра. Если нет данных о производстве мочевины, то в *эффективной практике* делают допущение о нулевом извлечении CO_2 .

Рисунок 3.1 Схема принятия решений по оценке выбросов CO_2 от производства аммиака



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).

МЕТОД УРОВНЯ 2

Сначала определяют общую потребность в топливе. Для метода уровня 2 общую потребность в топливе для каждого типа топлива рассчитывают следующим образом:

УРАВНЕНИЕ 3.2
ОБЩАЯ ПОТРЕБНОСТЬ В ТОПЛИВЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА – УРОВЕНЬ 2

$$TFR_i = \sum_j (AP_{ij} \cdot FR_{ij})$$

Где

TFR_i = общая потребность в топливе для топлива типа i , ГДж

AP_{ij} = производство аммиака с использованием топлива типа i в процессе типа j , тонны

FR_{ij} = потребность в топливе на единицу продукции для топлива типа i в процессе типа j , гДж/тонну продукции аммиака

Данные о производстве аммиака, типе топлива и типе процесса можно узнать у производителей, а потребность в топливе на единицу продукции (FR) можно определить из значений по умолчанию, показанных в таблице 3.1. Выбросы рассчитывают по уравнению 3.3:

УРАВНЕНИЕ 3.3
ВЫБРОСЫ CO₂ ОТ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА – УРОВЕНЬ 2 И 3

$$E_{CO_2} = \sum_i (TFR_i \cdot CCF_i \cdot COF_i \cdot 44/12) - R_{CO_2}$$

Где

E_{CO_2} = выбросы CO₂, кг

TFR_i = общая потребность в топливе для топлива типа i , ГДж

CCF_i = коэффициент углеродного содержания для топлива типа i , кг С/ГДж

COF_i = коэффициент окисления углерода для топлива типа i , дробь

R_{CO_2} = CO₂, извлечённый для дальнейшего использования (производство мочевины, улавливание и хранение CO₂), кг

При использовании метода уровня 2 содержание углерода в топливе (CCF) и коэффициент окисления углерода (COF) можно получить из значений по умолчанию в таблице 3.1 или из национальных данных по сектору «Энергетика». Данные о количестве CO₂, извлечённого для производства мочевины и хранения можно получить у производителей.

МЕТОД УРОВНЯ 3

Для метода уровня 3 необходимо взять у производителей данные о потребности в топливе. Общая потребность в топливе равна сумме данных об общей потребности в топливе, полученных от производителей аммиака, т.е.:

УРАВНЕНИЕ 3.4
ОБЩАЯ ПОТРЕБНОСТЬ В ТОПЛИВЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА – УРОВЕНЬ 3

$$TFR_i = \sum_n TFR_{in}$$

Где

TFR_i = общая потребность в топливе для топлива типа i , ГДж

TFR_{in} = общая потребность в топливе для топлива типа i для завода n , ГДж

После того как собраны и систематизированы все данные об общей потребности в топливе, можно оценить выбросы CO₂ по уравнению 3.3. При использовании метода уровня 3, по правилам *эффективной практики*, информацию о CCF и COF получают от производителей, либо используют данные сектора «Энергетика» для страны. Также как для уровня 2, данные о количестве CO₂, извлечённого для производства мочевины (если применимо) и данные об улавливании и хранении (если это имеет место) следует получать у производителей.

Хотя данные о производстве аммиака не используются для расчётов по методу уровня 3, их всё равно следует брать у производителей с целью составления отчётности.

Блок 3.1**СО₂, ИЗВЛЕКАЕМЫЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

СО₂, извлекаемый для использования в промышленности, не учитывается отдельно, поскольку это относительно краткосрочное использование в небольших количествах; при этом делается допущение, что весь углерод промышленного газа выбрасывается в атмосферу на территории производящей страны. Например, считается, что промышленный СО₂, применяемый для охлаждения, улетает атмосферу в той стране, где был произведён.

3.2.2.2 ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ**МЕТОД УРОВНЯ 1**

Если информация на уровне завода не доступна, то в *эффективной практике* используют коэффициенты по умолчанию. Эти значения по умолчанию часто соответствуют среднему или среднему значению совокупности данных (согласно заключению экспертов). Степень их соответствия фактической интенсивности выбросов конкретного завода не известна. Коэффициенты по умолчанию для промышленных процессов представлены в таблице 3.1; их следует использовать только в тех случаях, когда нет данных на уровне завода. Коэффициенты по умолчанию – это оценки общей потребности в топливе на единицу продукции, выраженные в единицах энергии. Их можно перевести в единицы массы, исходя из содержания С в топливе и коэффициента окисления углерода, см. том 2 (Энергетика) данных *Руководящих принципов*. Эти значения также включены в таблицу 3.1 в виде коэффициентов выбросов в тоннах СО₂ на тонну NH₃, которые были выведены на основании из этих значений.

Для метода уровня 1 в *эффективной практике* используют самую высокую потребность в топливе на тонну аммиака. Если нет информации о типе топлива, то в *эффективной практике* используют среднее значение, показанное в таблице 3.1 для частичного окисления.

МЕТОД УРОВНЯ 2

Значения общей потребности в топливе на единицу продукции из таблицы 3.1 можно использовать вместе с данными о производстве NH₃ по типам топлива и процесса, а также вместе с коэффициентами углеродного содержания и коэффициентами окисления углерода для топлива (либо по умолчанию, либо на уровне страны).

МЕТОД УРОВНЯ 3

Данные об общей потребности в топливе на уровне завода - это наиболее точные данные для расчёта выбросов СО₂ от производства аммиака. По правилам *эффективной практики* информацию о CCF и COF получают от производителей либо используют данные сектора «Энергетика» для страны. CCF является ключевым значением при расчете коэффициента выбросов, который, в свою очередь, используется для расчёта выбросов СО₂. Расчёт выбросов с использованием данных о производстве аммиака на уровне завода зависит от точности расчёта потребности в топливе на единицу продукции, а также от информации о других переменных.

3.2.2.3 ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**МЕТОД УРОВНЯ 1**

Для метода уровня 1 необходимы данные о производстве аммиака в стране. Если нет национальных данных о деятельности, то можно использовать информацию о производственной мощности.

В *эффективной практике* умножают суммарную национальную производственную мощность на коэффициент использования мощностей $80\% \pm 10\%$ (т.е. в интервале 70-90%), если составители кадастра могут документально подтвердить, что годовое использование было меньше номинальной мощности.

Тот же коэффициент использования мощностей следует применять к каждому году временного ряда.

МЕТОД УРОВНЯ 2

Для метода уровня 2 требуются данные на уровне завода о выпуске аммиака по типам топлива и типам промышленных процессов. Кроме того, необходимы заводские данные о количестве СО₂, извлечённого для дальнейшего использования в других областях применения.

Таблица 3.1
Значения по умолчанию для общей потребности в топливе (топливо плюс сырьё) и коэффициентов выбросов для производства аммиака (на тонну NH₃)

Промышленный процесс	Общая потребность в топливе (ГДж (НТС)/тонну NH ₃) ± неопределённость (%)	Коэффициент углеродного содержания [CCF] ¹ (кг/ГДж)	Коэффициент окисления углерода [COF] ¹ (дробь)	Коэффициент выбросов CO ₂ (тонны CO ₂ /тонну NH ₃)
Современные заводы - Европа Конвенционный реформинг – природный газ	30,2 (± 6%)	15,3	1	1,694
Реформинг с избытком воздуха – природный газ	29,7 (± 6%)	15,3	1	1,666
Аутотермический реформинг – природный газ	30,2 (± 6%)	15,3	1	1,694
Частичное окисление	36,0 (± 6%)	21,0	1	2,772
Выведено из средних европейских значений удельного потребления энергии (для современных и старых заводов) Среднее значение – природный газ	37,5 (± 7%)	15,3	1	2,104
Среднее значение – частичное окисление	42,5 (± 7%)	21,0	1	3,273

НТС – низшая теплота сгорания.
¹Значения взяты из таблиц 1.3, 1.4 главы 1 тома 2 (Энергетика).
 Источник: адаптировано из EFMA (2000b; p.21); de Beer, Phylipsen and Bates (2001; p.21); для современных заводов коэффициенты по умолчанию можно вывести исходя из содержания углерода в природном газе (в пересчете на сухое вещество); коэффициенты частичного окисления можно вывести на основании содержания углерода в остаточном мазуте.

МЕТОД УРОВНЯ 3

Данные о деятельности на уровне завода для метода уровня 3 – это данные об общей потребности в топливе по типам топлива, количестве CO₂, извлечённого для дальнейшего использования или для другого применения, о производстве аммиака. Хотя производство аммиака не используется в расчётах уровня 3, сбор всех данных о деятельности, которые влияют на оценку выбросов, позволяет выявить изменения во времени и возможные неточности в данных о деятельности. Там, где используется заводская потребность в топливе на единицу продукции, требуется сбор данных на уровне завода.

Блок 3.2 Двойной учёт

Во избежание двойного учёта общее количество нефти или газа, израсходованное при производстве аммиака (топливо плюс сырьё) следует вычесть из количества, указанного в графе использования энергии в секторе «Энергетика».

Кроме того, чтобы получить выбросы CO₂, следует из общего количества произведенного CO₂ вычесть количество CO₂, извлечённого для последующего **производства мочевины**. Выбросы CO₂ от применения мочевины следует учитывать в секторах по месту применения мочевины. В частности, выбросы от **применения мочевины** в качестве удобрения следует включить в сектор «Сельское хозяйство, лесное хозяйство и другие виды землепользования (СХЛХДВЗ) (том 4). Выбросы от использования мочевины в автомобильных каталитических конвертерах следует учитывать в секторе «Энергетика» (том 2). Выбросы от любых других химических продуктов, производимых с использованием CO₂, извлечённого из процесса (например, выбросы от использования карбоновой кислоты), в предлагаемой методике относятся к сектору химической промышленности и не должны учитываться в других разделах ППИП или в других секторах.

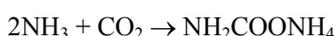
Блок 3.3 Производство мочевины

Мочевина (CO(NH₂)₂) (или карбамид) является важным азотным удобрением с самым высоким содержанием азота, которое возможно для твёрдых удобрений. Мочевина также используется как добавка к белковой пище для жвачных животных, в производстве меламина, в качестве ингредиента при производстве смол, пластмасс, клеев, покрытий, антиусадочных агентов для текстиля и ионообменных смол (Austin, 1984; стр.311-312). Расширяется использование мочевины в качестве восстановителя в селективной каталитической реакции NO_x выхлопных газов от дизельных двигателей и бензиновых двигателей прямого впрыска. Выбросы от применения мочевины следует учитывать в секторах применения.

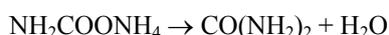
Производство мочевины – это последующий процесс, связанный с заводами по производству аммиака. В процессе используется поток побочного CO₂ с завода по производству аммиака вместе с аммиаком.

Мочевину получают при взаимодействии NH₃ и CO₂ с образованием карбамата аммония, который затем дегидратируется до мочевины по следующим реакциям.

Производство карбамата аммония:



Дегидратация карбамата аммония с образованием мочевины:



При условии полной конверсии NH₃ и CO₂ до мочевины, на каждую тонну мочевины требуется 0,733 тонн CO₂. Выбросы парниковых газов на современных заводах, по-видимому, невелики. Избыток NH₃ и CO₂ накапливается в технологической воде, которая насыщается в ходе реакции. Воду очищают с целью извлечения этих газов из технологической воды и возврата в синтез (EIPPCB, 2004a; стр.118). Судя по типичной загрузке сырья на современных заводах (EIPPCB, 2004a; стр.121), получается, что при производстве одной тонны мочевины улетает от 2 до 7 кг CO₂. Для завода производительностью 1 000 тонн мочевины в сутки, при использовании мощностей около 90%, годовые выбросы CO₂ немного превысят 2 Гг.

Несмотря на то, что на хорошо управляемых современных предприятиях выбросы от производства мочевины, по-видимому, не будут большими, по правилам *эффективной практики* следует найти информацию о производстве мочевины на уровне завода и учесть любые значительные выбросы.

3.2.2.4 ПОЛНОТА

В странах, где только часть заводов сообщает данные для уровня 3 или где наблюдается переходное состояние от уровня 2 к уровню 3, может оказаться невозможным составление кадастра уровня 3 для всех предприятий в течение переходного периода. Если данные для уровня 3 известны лишь для части заводов, то для остальных заводов можно использовать уровень 2. Аналогично, если данные для уровня 2 известны лишь для части заводов или осуществляется переход от уровня 1 к уровню 2, то можно определить долю производства на заводах, не предоставляющих данные, и использовать эту информацию для оценки оставшихся выбросов по методу уровня 1, чтобы обеспечить полноту в переходный период.

Для полного учёта выбросов от производства аммиака требуются данные обо всех выбросах от всех источников. Выбросы CO₂ являются прямыми. Можно улучшить полноту учета, если гарантировать включение всех летучих выбросов CH₄ либо на стадии первичного реформинга либо на стадии каталитической конверсии CO₂ в метан. Для того чтобы включить выбросы NO_x, CO и SO₂ на стадии первичного реформинга, см. руководство в главе 7 тома 1 (Общие руководящие указания и отчётность).

3.2.2.5 РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Выбросы CO₂ следует пересчитать за все те годы, когда менялись методы расчёта выбросов (например, если составители кадастра переходят от использования значений по умолчанию к фактическим значениям на уровне завода). Если нет данных на уровне завода (включая заводские данные о производстве и данные о последующем использовании) для всех лет временного ряда, то необходимо выяснить, каким образом текущие данные могут быть использованы для пересчёта выбросов за прошлые годы. Если условия работы завода не сильно изменились, то можно применить текущие заводские коэффициенты выбросов к данным о производстве за предыдущие годы. Пересчёт требуется для того, чтобы гарантировать, что все изменения в трендах выбросов реальны и не являются результатом смены методики расчёта. По правилам *эффективной практики* необходимо пересчитать временной ряд в соответствии руководством в главе 5 тома 1.

3.2.3 Оценка неопределённостей

3.2.3.1 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Неопределенности для значений по умолчанию, показанные в таблице 3.1, были выведены на основании данных EFMA (2000a; стр.21) и de Beer, Phylipsen и Bates (2001; стр.21). В целом коэффициенты выбросов по умолчанию для газового сырья и продукции характеризуются более высокими неопределённостями, чем для твёрдых или жидких видов сырья и продукции. Значения массы для газообразных веществ зависят от температуры и давления; кроме того, газы легче теряются в результате утечек. В *эффективной практике* оценку неопределённостей проводят на уровне завода – такие неопределённости должны быть меньше, чем неопределённости, связанные со значениями по умолчанию. Неопределённости для коэффициентов выбросов по умолчанию отражают различия между заводами на различных территориях.

3.2.3.2 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Если данные о деятельности получают с заводов, то оценки неопределённостей можно получать от производителей. Данные о деятельности, полученные от производителей, по-видимому, более точные (т.е. неопределённость составляет всего $\pm 2\%$). Эта неопределённость включает оценки неопределённостей для использования топлива, производства аммиака и извлечения CO₂. Данные, получаемые от национальных статистических агентств, обычно не включают оценки неопределённостей. В *эффективной практике* информацию о погрешностях выборки запрашивают у национальных статистических агентств. Если национальные статистические агентства собирают данные от множества предприятий по производству аммиака, то считается, что неопределённости в национальных статистиках не отличаются от неопределённостей, установленных в результате консультаций на уровне завода. Если значения неопределённостей не доступны из внешних источников, то можно применить значение по умолчанию $\pm 5\%$.

3.2.4 Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация

3.2.4.1 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

По правилам *эффективной практики* контроль качества проводят в соответствии руководством в главе 6 тома 1. Процедуры контроля качества и обеспечения качества применимы в более широком масштабе, если для определения выбросов используются методы высокого уровня. Рекомендуется использовать ОК/КК более высокого уровня для *ключевых категорий*, как указано в главе 4 тома 1.

Сравнение коэффициентов выбросов

Составители кадастра должны проверить, попадают ли рассчитанные коэффициенты выбросов в диапазон коэффициентов выбросов по умолчанию для метода уровня 1; они также должны убедиться в том, что эти коэффициенты выбросов согласуются со значениями, рассчитанными по результатам химических анализов процесса. Например, из природного газа должно выделяться не менее 1,14 тонны CO₂ на тонну продукции аммиака. Если коэффициенты выбросов выходят за установленные пределы, то по правилам *эффективной практики* надо выявить и задокументировать, какие производственные условия отвечают за это отклонение.

Проверка данных на уровне завода

Для проведения правильного аудита расчётов выбросов необходимы следующие данные на уровне завода:

- данные о деятельности, включая данные о расходе сырья и выпуске продукции (данные о расходе должны включать общую потребность в топливе, т.е. потребление топлива для получения энергии плюс загрузка исходного сырья);
- метод расчёта и оценки;
- перечень допущений;
- документация для всех методов измерения на уровне завода и результатов измерений.

После того как собрана информация об измерениях выбросов с отдельных заводов, следует убедиться в том, что они были получены в соответствии с принятыми национальными или международными стандартами. Процедуры КК, которые используются на заводе, должны быть описаны и быть включены в план КК. Если проведение измерений не согласуется со стандартами КК, то следует пересмотреть возможность использования результатов таких измерений.

3.2.4.2 ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации, необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с требованиями раздела 6.11 тома 1. Нецелесообразно включать всю документацию в национальный кадастровый отчёт. При этом кадастр должен включать резюме используемых методов и ссылки на источники данных в таком виде, чтобы оценки выбросов были прозрачными и можно было воспроизвести все расчеты.

Большая часть данных о продукции и процессах считается собственностью операторов, особенно если в стране имеется лишь небольшое число заводов. В *эффективной практике* применяют специальную методику (включая группирование данных), чтобы защитить конфиденциальные данные. Руководство по работе с конфиденциальными данными см. в разделе 2.2 тома 1.

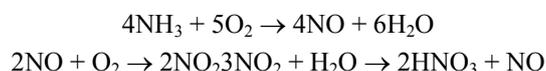
3.3 ПРОИЗВОДСТВО АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

3.3.1 Введение

Азотная кислота используется в качестве сырья в основном при производстве азотных удобрений. Азотная кислота также может применяться для получения адипиновой кислоты и взрывчатых веществ (например, динамита), для травления металла и обработки чёрных металлов. При производстве азотной кислоты (HNO_3) в качестве нежелательного побочного продукта высокотемпературного каталитического окисления аммиака (NH_3) образуется закись азота (N_2O). Выход N_2O зависит, в числе прочих, от условий окисления (давление, температура), состава и срока службы катализатора, от конструкции контактного аппарата (EFMA, 2000b; стр.15). Кроме того, образуется некоторое количество NO_x . Образование NO_x наиболее заметно в начале и в конце процессе, когда процесс наименее стабилен (EFMA, 2000b; стр.15). N_2O образуется также в других промышленных процессах, в которых в качестве сырья используются оксиды азота или азотная кислота (например, при производстве капролактама, глиоксаля и при переработке ядерного топлива). Производство азотной кислоты является значительным источником атмосферной N_2O , если не принимаются меры по её снижению, и главным источником выбросов N_2O в химической промышленности. Для выбросов N_2O , которые происходят при производстве азотной кислоты, в отличие от других выбросов, хороших технологий разрушения нет (Perez-Ramirez *et al.*, 2003). Тем не менее, в последние годы ведётся разработка нескольких способов снижения выбросов N_2O от производства азотной кислоты. Примеры включают обработку остаточных газов, которая позволяет одновременно снизить выбросы N_2O и NO (при этом требуется добавление аммиака в остаточный газ); обработку технологического газа прямым каталитическим разложением сразу после платиновой сетки; полное каталитическое разложение. Существует два типа заводов по производству азотной кислоты – заводы, где процесс проходит при одном давлении, и заводы, где стадии процесса протекают при двух разных давлениях. На заводах первого типа стадии окисления и поглощения протекают при одном и том же давлении, а на заводах второго типа стадия абсорбции протекает при более высоком давлении, чем стадия окисления.

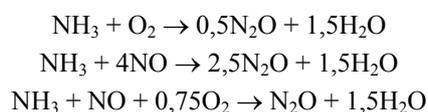
3.3.2 Вопросы методологии

Производство азотной кислоты включает три химических реакции:



Образование закиси азота в процессе производства азотной кислоты плохо отражено в документах. Стадии окисления азота в общих восстанавливающих условиях считаются потенциальными источниками N_2O . Известно также, что окись азота (NO) - промежуточный продукт получения азотной кислоты – легко распадается до N_2O и диоксида азота (NO_2) при высоком давлении и температуре от 30 до 50°C (Cotton и Wilkinson, 1988).

Perez-Ramirez *et al.* (2003; стр.123) выделяют три промежуточные реакции в процессе окисления аммиака, которые могут привести к образованию N_2O :



Реакции с образованием N_2O или N_2 нежелательны, поскольку они снижают эффективность конверсии NH_3 и выход целевого продукта NO (Perez-Ramirez *et al.*, 2003; стр.124). Невозможно определить точное соотношение исходного NH_3 и продукта N_2O , поскольку в целом «выход N_2O зависит от условий сжигания, состава и состояния (срока работы) катализатора, конструкции контактного аппарата» (Perez-Ramirez *et al.*, 2003; стр.123). Выбросы N_2O зависят от количества N_2O , полученного в производственном процессе, и количества N_2O , разрушенного в каком-либо последующем процессе разрушения N_2O . Снижение выбросов N_2O может происходить целенаправленно, с помощью оборудования для разрушения N_2O либо в системах, предназначенных для снижения других выбросов, например оксидов

азота (NO_x). Perez-Ramirez *et al.* различает различные подходы к снижению выбросов следующим образом (меры по снижению выбросов для каждого из подходов см. в таблице 3.2):

- Первая ступень очистки направлена на то, чтобы не допустить образования N_2O в контактном аппарате для окисления аммиака. Для этого требуется модификация процесса окисления аммиака и/или модификация катализатора.
- Вторая ступень очистки направлена на удаление N_2O из ценного потока промежуточного продукта, т.е. из потока газов NO_x между конвертером аммиака и поглотительной колонной. Обычно эта ступень очистки представляет собой обработку при очень высокой температуре сразу после катализатора окисления аммиака.
- Третья ступень очистки включает обработку остаточного газа, покидающего поглотительную колонну, с целью разрушения N_2O . Наилучшее место для уничтожения N_2O находится перед турбиной расширения остаточного газа.
- Четвёртая ступень очистки происходит в чистом растворе на конце трубы, где остаточный газ обрабатывается после расширителя, перед тем как попасть в дымовую трубу.

ТАБЛИЦА 3.2 МЕТОДЫ И МЕРЫ ПО СНИЖЕНИЮ ВЫБРОСОВ N_2O	
Методы снижения выбросов	Меры по снижению выбросов
Первая ступень очистки	<ul style="list-style-type: none"> • Оптимизация процесса окисления • Усовершенствование платиново-родиевой сетки • Катализаторы сжигания на основе оксидов
Вторая ступень очистки	<ul style="list-style-type: none"> • Гомогенное разложение в контактном аппарате • Каталитическое разложение в контактном аппарате (каталитическое разложение технологического газа) • Каталитическое разложение после контактного аппарата (перед поглотительной колонной)
Третья ступень очистки	<ul style="list-style-type: none"> • Термическое разложение • Неселективное каталитическое восстановление (НСКВ) • Каталитическое разложение остаточного газа • Селективное каталитическое восстановление (СКВ)
Четвёртая ступень очистки	<ul style="list-style-type: none"> • Неселективное каталитическое восстановление (НСКВ) • Каталитическое разложение • Селективное каталитическое восстановление (СКВ)
Источник: адаптировано из Perez-Ramirez <i>et al.</i> (2003).	

Снижение выбросов зависит от технологии, применяемой на четвёртой ступени очистки, которая «позволяет достичь высокой степени поглощения N_2O (> 99%)» (Perez-Ramirez *et al.*, 2003; стр.136). Кроме того, было замечено, что несмотря на то, что НСКВ является проверенной технологией снижения N_2O , при замене систем НСКВ на системы СКВ с целью поглощения NO_x снижается эффективность очистки от N_2O (в качестве побочного эффекта). «НСКВ в любом случае, по-видимому, не лучший вариант из-за высокого расхода топлива и высокого уровня вторичных выбросов» (Perez-Ramirez *et al.*, 2003; стр.137).

Внедрение новых технологий в будущем будет зависеть от их рентабельности и соответствия нормативам по выбросам. Более рентабельные решения пригодны скорее для новых заводов, чем для уже существующих. Особый интерес вызывают варианты обработки остаточного газа, поскольку при этом не происходит вмешательства в основной процесс. Прямое разложение N_2O очень привлекательно и экономически эффективно на тех заводах, где температура остаточного газа выше 723 К. Однако, две трети заводов по выпуску азотной кислоты в Европе получают низкотемпературный остаточный газ. Поэтому требуется предварительное нагревание или использование восстановителей (лёгкие углеводороды или аммиак), что не позволяет проводить последующую обработку. Самый остроумный и

рентабельный вариант – это каталитическое разложение технологического газа в самом сердце завода (в контактном аппарате для окисления аммиака). В этом варианте очистки возникает проблема химической и механической стабильности катализатора, а также возможность потери NO. Многие производители катализаторов и азотной кислоты работают над этой проблемой и разработанные ими катализаторы находятся на ранней стадии внедрения в производство. К счастью, в противоположность варианту с обработкой остаточного газа, эту технологию можно внедрять на уже существующих предприятиях. Более подробно варианты очистки рассмотрены в работе Perez-Ramirez *et al.* (2003).

3.3.2.1 ВЫБОР МЕТОДА

Выбор метода в рамках *эффективной практики* зависит от национальных условий. Схема принятия решений на рисунке 3.2 отражает *эффективную практику* по выбору метода с учётом национальных условий. Выбросы можно рассчитать на основании:

- постоянного мониторинга выбросов (ПМВ), при котором постоянно проводится прямое измерение выбросов;
- периодического мониторинга выбросов; при этом периодичность мониторинга зависит от графика работы завода; по результатам мониторинга определяют коэффициент выбросов, который умножают на количество продукции (100% HNO₃) и получают количество выбросов;
- нерегулярного отбора проб с целью расчёта коэффициента выбросов; при этом коэффициент выбросов умножают на количество продукции (100% HNO₃) и получают количество выбросов;
- умножения коэффициента выбросов по умолчанию на количество продукции (100% HNO₃).

Методы подразделяются в зависимости от наличия данных на уровне завода. В уровне 2 и уровне 3 используются данные о деятельности на уровне завода.

МЕТОД УРОВНЯ 1

Выбросы рассчитывают по уравнению:

$$E_{N_2O} = EF \cdot NAP$$

Где

E_{N_2O} = выбросы N₂O, кг

EF = коэффициент выбросов N₂O (по умолчанию), кг N₂O/тонну продукции азотной кислоты

NAP = продукция азотной кислоты, тонны

В методе уровня 1 по правилам *эффективной практики* считается, что выбросы не очищаются от N₂O, и используется самый высокий коэффициент выбросов по умолчанию для данной технологии (см. таблицу 3.3).

МЕТОД УРОВНЯ 2

Среди большого числа заводов азотной кислоты (от 255 до 600 заводов по оценке Choe *et al.*, 1993; Bockman и Granli, 1994) наблюдается большая разница в коэффициентах выхода N₂O для различных типов заводов. Следовательно, для расчёта выбросов N₂O при производстве азотной кислоты может потребоваться гораздо больше коэффициентов по умолчанию. Если для оценки выбросов от производства азотной кислоты используются значения по умолчанию, то в рамках *эффективной практики* заводы подразделяют по типам и используют коэффициент образования N₂O для конкретного типа завода.

В методе уровня 2 используют данные о производстве на уровне завода, которые разгруппированы по типу технологии и по коэффициенту выбросов по умолчанию для соответствующей технологии. Выбросы рассчитывают по уравнению:

УРАВНЕНИЕ 3.6
ВЫБРОСЫ N₂O ОТ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ – УРОВЕНЬ 2

$$E_{N_2O} = \sum_{i,j} [EF_i \cdot NAP_i \cdot (1 - DF_j \cdot ASUF_j)]$$

Где

E_{N_2O} = выбросы N₂O, кг

EF_i = коэффициент выбросов N₂O для технологии типа i , кг N₂O/тонну продукции азотной кислоты

NAP_i = производство азотной кислоты по технологии типа i , тонны

DF_j = коэффициент разрушения для технологии очистки типа j , дробь

$ASUF_j$ = коэффициент использования системы очистки по технологии j , дробь

Следует иметь в виду, что коэффициенты выбросов по умолчанию, показанные в таблице 3.3, отражают влияние очистной технологии на уровень выбросов (где применимо). Для того чтобы использовать эти коэффициенты, необходимо убедиться в том, что очистные технологии имеются и применяются на заводах круглый год.

Базовое уравнение для расчёта выбросов N₂O включает дополнительные члены, в которых предусмотрено потенциальное использование технологий очистки от N₂O в будущем. Чтобы учесть время простоя оборудования для очистки следует умножить коэффициент разрушения N₂O на коэффициент использования очистной системы.

МЕТОД УРОВНЯ 3 – ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ

В то время как метод уровня 2 опирается на коэффициенты выбросов для конкретных технологий, применяемых в стране, уровень 3 основан на реальных результатах измерения (т.е. ПМВ), данных на уровне заводов разгруппированных по типу технологии, и заводских коэффициентах выбросов, полученных прямым измерением выбросов. Их можно вывести по результатам нерегулярного отбора проб N₂O или периодического мониторинга N₂O в те периоды, которые отражают типичную работу завода. Выбросы можно рассчитать по уравнению 3.6.

Или же в методе уровня 3 используются результаты постоянного мониторинга выбросов (ПМВ), несмотря на то, что большинство заводов, по-видимому, не применяют ПМВ из экономических соображений. Если ПМВ применяется, то выбросы можно рассчитать по сумме измеренного количества выбросов N₂O (рассчитанного на основании концентрации N₂O в исследуемых выбросах) для каждого периода наблюдений.

3.3.2.2 ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

МЕТОД УРОВНЯ 1

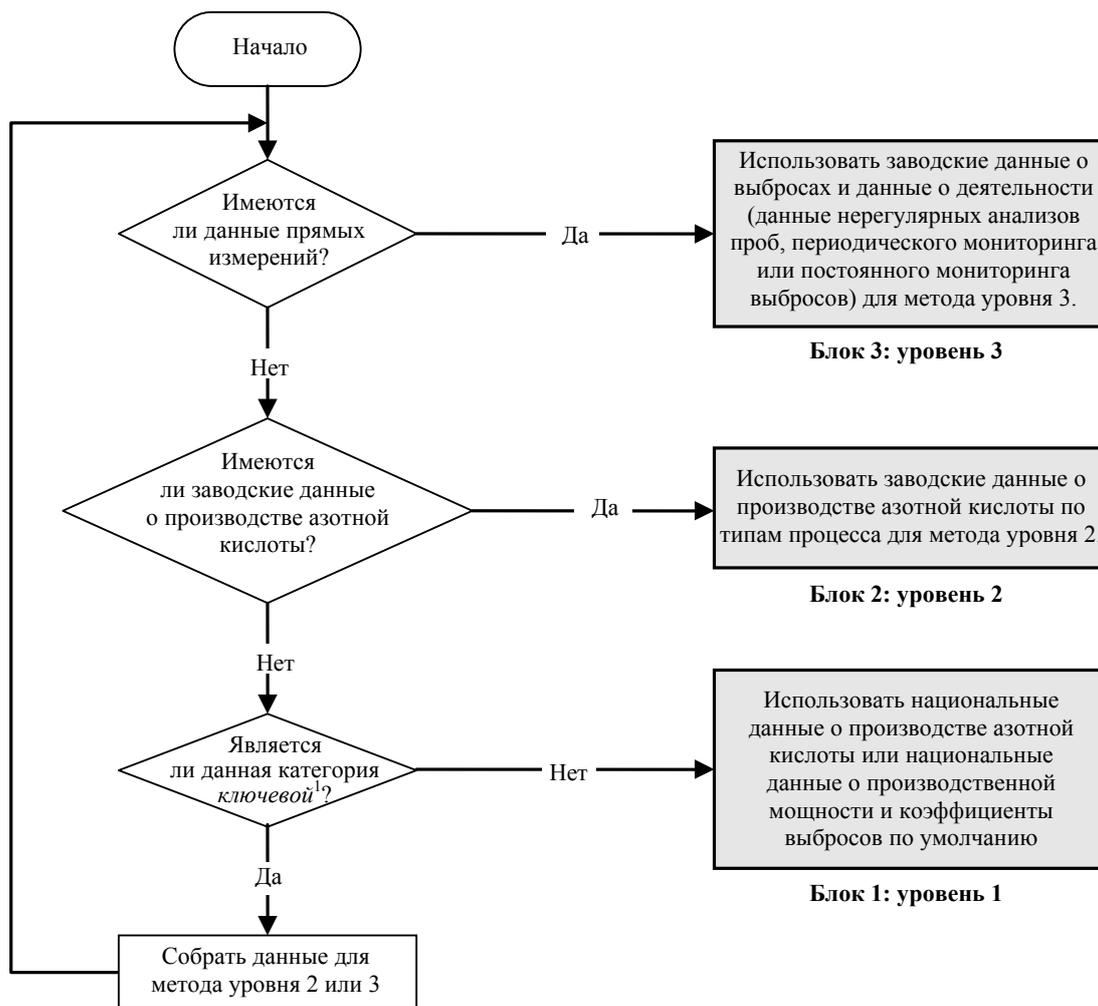
В рамках *эффективной практики* используется самый высокий коэффициент выбросов для каждой технологии (см. таблицу 3.3) и принимается допущение о том, что очистка от выбросов N₂O не производится.

МЕТОД УРОВНЯ 2

Если коэффициенты на уровне завода не доступны, то в *эффективной практике* используют коэффициенты по умолчанию. Эти значения по умолчанию часто представляют срединное или среднее значение совокупности данных (в соответствии с мнением экспертов). Насколько точно они соответствуют фактическим заводским коэффициентам выбросов не известно. Коэффициенты по умолчанию из таблицы 3.3 следует применять, только если измерения на уровне завода не доступны.

В таблице 3.3 показаны коэффициенты выбросов для N₂O и связанные с ними неопределённости. Коэффициенты, представленные в таблице 3.3 для заводов, использующих неселективное каталитическое восстановление (НСКВ) (технология снижения выбросов NO_x, которая также снижает выбросы N₂O), уже учитывают очистку от N₂O. Для того чтобы использовать эти коэффициенты, необходимо убедиться в том, что очистные технологии имеются и применяются на заводах круглый год.

Рисунок 3.2 Схема принятия решений по оценке выбросов N_2O от производства азотной кислоты



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).

МЕТОД УРОВНЯ 3

Заводские измерения дают наиболее точные данные для расчёта нетто-выбросов (т.е. коэффициенты производства и разрушения N_2O). Целесообразно проводить мониторинг выбросов N_2O от производства азотной кислоты, поскольку это точечные источники и существует лишь ограниченное количество таких заводов. При доступной в настоящее время технологии измерительные приборы для отбора проб и мониторинга интенсивности выбросов не ограничивают прецизионность и точность общего измерения. Как правило, частота и график отбора проб важны для того, чтобы избежать систематических ошибок и добиться желаемого уровня точности.

Обычно в *эффективной практике* отбор и анализ проб проводят всякий раз, когда завод вносит в процесс существенные изменения, которые влияют на интенсивность производства N_2O ; а если изменений нет, то отбор и анализ проб проводят достаточно часто для того, чтобы подтвердить стабильность рабочих условий. Кроме того, следует ежегодно консультироваться у операторов завода о типе применяемой технологии разрушения и подтверждать её использование, поскольку технологии могут меняться со временем. Для точного измерения интенсивности выбросов и эффективности очистки выбросов необходимо измерять выходящий поток и поток, который не очищали. Если результаты измерений известны только для выходящего потока, то в *эффективной практике* эти данные берут за основу. В этом случае все известные оценки эффективности очистки приводят только для информационных целей и не используют в расчётах.

ТАБЛИЦА 3.3
КОЭФФИЦИЕНТЫ ПО УМОЛЧАНИЮ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Производственный процесс	Коэффициент выбросов N₂O (по отношению к 100%-ной кислоте)
Заводы с НСКВ ^a (все процессы)	2 кг N ₂ O/тонну азотной кислоты ±10%
Заводы, на которых N ₂ O разрушают в процессе синтеза или в остаточном газе	2,5 кг N ₂ O/тонну азотной кислоты ±10%
Заводы, где процесс протекает при атмосферном (низком) давлении	5 кг N ₂ O/тонну азотной кислоты ±10%
Заводы, где процесс протекает при среднем давлении	7 кг N ₂ O/тонну азотной кислоты ±20%
Заводы, где процесс протекает при высоком давлении	9 кг N ₂ O/тонну азотной кислоты ±40%

^a Неселективное каталитическое восстановление (НСКВ)
Источник: van Balken (2005).

3.3.2.3 ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

По правилам *эффективной практики* данные о производстве собирают на таком уровне детализации, который позволяет использовать метод уровня 2 или уровня 3 (по возможности). Данные о деятельности должны быть представлены в пересчёте на 100%-ную HNO₃ – по правилам *эффективной практики* следует убедиться в том, что все данные о производстве представлены в пересчёте на 100%-ную HNO₃.

МЕТОД УРОВНЯ 1

Для метода уровня 1 необходимо собрать данные о национальном производстве азотной кислоты. Национальная статистика об азотной кислоте может не включать значительную часть данных (подробнее см. в разделе 3.3.2.4 (Полнота)). Если нет данных на уровне страны, то можно использовать информацию о производственной мощности. В *эффективной практике* суммарную производственную мощность страны умножают на коэффициент использования мощностей 80% ± 10% (т.е. от 70 до 90%).

МЕТОД УРОВНЯ 2

В методе уровня 2 используют данные о производстве на уровне завода, которые разгруппированы по типу технологии и по типу очистной системы. По правилам *эффективной практики* собирают данные о деятельности (продукции) на таком уровне детализации, который согласуется с уровнем детализации данных о производстве и разрушении N₂O. Считается, что типовые данные о производстве на уровне завода имеют неопределённость ±2% благодаря точности экономической информации.

МЕТОД УРОВНЯ 3

В методе уровня 3, также как в методе уровня 2, используются данные о производстве на уровне завода, которые разгруппированы по типу технологии и по типу очистной системы. По правилам *эффективной практики* данные о деятельности (продукции) собирают на таком уровне детализации, который согласуется с уровнем детализации данных о производстве и разрушении N₂O. Несмотря на то, что данные о производстве не используются для оценки выбросов на основании ПМВ, эти данные следует собирать и записывать, чтобы прослеживать изменение факторов, влияющих на выбросы. Считается, что данные о производстве на уровне завода обычно имеют неопределённость ±2% благодаря точности экономической информации.

3.3.2.4 ПОЛНОТА

Национальная статистика по производству азотной кислоты может быть заниженной. Сравнение мировой статистики, составленной из национальных данных о производстве азотной кислоты, с промышленными оценками мирового производства показало, что национальные статистики учитывают всего 50-70% общего производства (Bouwman *et al.*, 1995; Olivier, 1999). Национальные статистики не учитывают вероятность того, что азотная кислота может производиться в рамках более крупного производственного процесса, не попадая на рынок. По правилам *эффективной практики* эти источники следует учитывать, выявляя их через национальные реестры выбросов NO_x, других нежелательных побочных продуктов производства азотной кислоты.

Системы НСКВ и СКВ для снижения выбросов N_2O могут давать дополнительные выбросы CO , CO_2 и углеводородов (CH_4 и ЛНОС). Эти выбросы зависят от типа углеводородного восстановителя (метан (CH_4), пропан (C_3H_8), пропилен (C_3H_6), сжиженный попутный газ (СПГ)). Выбросы можно рассчитать по количеству израсходованного восстановителя и по полноте сгорания. Для оценки выбросов требуется информация на уровне завода. Со временем, по мере накопления информации можно вычислить значения по умолчанию, однако в настоящее время значений по умолчанию нет. Данные *Руководящие принципы* не рассматривают методы оценки этих выбросов; тем не менее, составителям кадастра рекомендуется изучать эти источники выбросов и разрабатывать методики оценки.

Обычно в стране имеется немного заводов азотной кислоты, поэтому рекомендуется оценивать выбросы на основании заводских данных. В странах, где только часть заводов сообщает данные для уровня 3 или где наблюдается переходное состояние от уровня 2 к уровню 3, может оказаться невозможным проводить инвентаризацию уровня 3 для всех предприятий в течение переходного периода. Если имеются данные для уровня 3 лишь для части заводов, тогда к остальным заводам можно применить уровень 2. Аналогично, если данные для уровня 2 известны только для части предприятий или если происходит переход от уровня 1 к уровню 2, то для того чтобы добиться полноты в течение переходного периода, надо попытаться определить, какую долю продукции выпускают те заводы, которые не предоставляют данные, и сделать расчёт для этой доли продукции по методу уровня 1.

3.3.2.5 РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Следует пересчитывать выбросы N_2O за все годы каждый раз, когда меняются методы расчёта выбросов (например, если составители кадастра переходят от значений по умолчанию к реальным заводским значениям). Если нет заводских данных за все годы временного ряда, то следует подумать, каким образом можно использовать текущие заводские измерения для пересчёта выбросов за прошлые годы. Если работа завода не претерпела значительных изменений, то допустимо применить текущие коэффициенты выбросов на уровне завода к данным о производстве за прошлые годы. Такой пересчёт необходим, чтобы убедиться в том, что возможные изменения в трендах выбросов реальные, а не ложные, вызванные сменой методики. По правилам *эффективной практики* следует пересчитать временной ряд в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.3.3 Оценка неопределённостей

3.3.3.1 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Неопределённости для значений по умолчанию, показанные в таблице 3.3, были выведены на основании экспертной оценки. В целом коэффициенты выбросов по умолчанию для газообразных веществ имеют более высокую неопределённость, поскольку массовые значения газов зависят от температуры и давления и газы легче теряются в результате утечек. Значения по умолчанию для производства азотной кислоты имеют довольно высокую неопределённость по двум причинам. Во-первых, N_2O при производстве азотной кислоты может образовываться в реакторе с металлической сеткой в качестве нежелательного побочного продукта (Cook, 1999). Во-вторых, отходящий газ может быть обработан либо не обработан с целью снижения концентрации NO_x , при этом система очистки от NO_x может снижать, либо не снижать (и даже повышать) концентрацию N_2O в очищенном газе¹. В *эффективной практике* оценку неопределённостей проводят на уровне завода; она должна быть ниже, чем неопределённости, связанные со значениями по умолчанию.

3.3.3.2 НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Если данные о деятельности получают с заводов, то оценки неопределённостей можно получить от производителей. Данные, полученные от национальных статистических агентств, обычно не включают оценки неопределённостей. В *эффективной практике* принято запрашивать у национальных статистических агентств информацию об ошибках выборки. Если национальные статистические

¹ В некоторых случаях, в ходе процесса, направленного на снижение выбросов NO_x , может образовываться дополнительный N_2O . Повышение концентрации N_2O вследствие очистки от NO_x было измерено на различных электростанциях, применяющих каталитическое восстановление NO_x (Cook, 1999). Пример, по крайней мере, одного завода азотной кислоты показывает, что борьба с NO_x приводит к повышению выбросов N_2O (Burtscher, 1999).

агентства собирают данные от предприятий по производству азотной кислоты, то неопределённости национальных статистик не должны отличаться от неопределённостей, установленных на основании консультаций с заводами. Если значения неопределённостей не доступны из других источников, по можно использовать значение по умолчанию $\pm 2\%$. Для того чтобы снизить неопределённость, по правилам *эффективной практики* следует убедиться в том, что данные о деятельности даны в пересчёте на 100%-ную азотную кислоту.

3.3.4 Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация

3.3.4.1 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят в соответствии рекомендациями главы 6 тома 1. Расширенные процедуры по контролю качества и управлению качеством можно применять в том случае, если для определения выбросов используются методы более высокого уровня. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1.

Сравнение оценок выбросов, полученных разными методами

Если выбросы рассчитаны с использованием данных от отдельных заводов азотной кислоты (восходящий подход), то следует сравнить эту цифру с выбросами, рассчитанными с использованием национальных данных о производстве (нисходящий подход). Следует записать полученные результаты и исследовать причину отклонений, если они имеют место.

Поскольку промышленные источники N_2O относительно малы по сравнению с другими антропогенными и природными источниками, то нецелесообразно сравнивать выбросы с измеренными трендами концентрации N_2O в атмосфере.

Данные на уровне завода

Составители кадастра должны архивировать полезную информацию, чтобы проводить независимый анализ временного ряда выбросов, начиная с базового года, и объяснять тренды выбросов при проведении исторических сравнений. Это особенно важно тогда, когда требуется пересчёт, например, когда составитель кадастра переходит от значений по умолчанию к реальным значениям, полученным на уровне завода.

Пересмотр прямых измерений выбросов

Если измерения N_2O доступны на уровне завода, то составители кадастра должны подтвердить, что используются международно-признанные, стандартные методы. Если измерения не соответствуют этим критериям, то составители кадастра должны проанализировать возможность применения таких данных о выбросах. Кроме того, они должны пересмотреть оценки неопределённостей в свете результатов ОК/КК.

Составители кадастра должны сравнить заводские коэффициенты с коэффициентами по умолчанию МГЭИК, чтобы убедиться в том, что заводские коэффициенты корректны. Они должны объяснить и задокументировать любые различия между заводскими коэффициентами и коэффициентами по умолчанию, особенно возможные различия в характеристиках завода, которые могут приводить к этим несоответствиям.

3.3.4.2 ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации, необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1.

Некоторые примеры документов и отчётов, относящихся к этой категории источников, рассмотрены ниже:

- описание применявшихся методов;
- число заводов по выпуску азотной кислоты;
- коэффициенты выбросов;
- данные о производстве;

- производственная мощность;
- число заводов, применяющих технологию снижения выбросов;
- тип технологии очистки, эффективность разрушения, утилизация;
- другие условия.

Операторы заводов должны передавать эту информацию составителям кадастра, а также архивировать эту информацию у себя. Операторы заводов также должны вести журнал записи и архивировать данные о частоте измерений и калибровке инструментов (если на заводе проводятся измерения).

Если в стране имеется один или два производителя, то данные о деятельности могут считаться конфиденциальными. В этом случае операторы и составители кадастра должны определить уровень группирования, на котором информация может быть передана на условиях защиты конфиденциальности. Детальную информацию, включая записи приборов, всё равно следует архивировать на уровне завода.

Нецелесообразно включать всю документацию в национальный инвентаризационный отчёт. При этом кадастр должен включать резюме используемых методов и ссылки на источники данных в таком виде, чтобы оценки выбросов были прозрачными и можно было воспроизвести все расчеты.

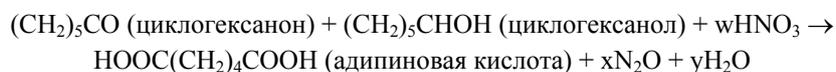
3.4 ПРОИЗВОДСТВО АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

3.4.1 Введение

Адипиновая кислота используется при производстве многих продуктов, включая синтетические волокна, покрытия, пластмассы, уретановые пены, эластомеры и синтетические смазки. Большое количество адипиновой кислоты идёт на производство нейлона 6.6. Как писал Hocking (1998; стр.657), «большая часть применяется непосредственно в виде адипиновой кислоты для производства нейлона 6.6, но значительная часть адипиновой кислоты подвергается дальнейшей переработке до гексаметилендиамина, другого важного мономера. Ещё небольшую часть адипиновой кислоты превращают в диоктил(ди-2-этилгексил)- или дигексиловые эфиры, применяемые в качестве пластификаторов для эластичных марок поливинилхлорида и т.д., или в качестве высококипящего компонента синтетических моторных масел».

3.4.2 Вопросы методологии

Адипиновая кислота – это дикарбоновая кислота, которую получают окислением смеси циклогексанона и циклогексанола азотной кислотой в присутствии катализатора. В процессе окисления азотной кислотой в качестве нежелательного побочного продукта образуется закись азота (N_2O).



Адипиновая кислота, является крупным источником выбросов закиси азота в атмосферу (если её не улавливать). Выбросы N_2O зависят от количества N_2O , полученного в производственном процессе, и количества N_2O , разрушенного в каком-либо последующем процессе очистки от N_2O . Снижение выбросов N_2O можно проводить целенаправленно, с помощью специального оборудования на заводах адипиновой кислоты. Производство адипиновой кислоты также сопровождается выбросами ЛНОС, СО и NO_x . Выбросы от производства адипиновой кислоты в значительной степени зависят от глубины очистки выбросов.

3.4.2.1 ВЫБОР МЕТОДА

Схема принятия решений на рисунке 3.3 отражает *эффективную практику* по выбору наилучшего метода с учётом национальных условий. Выбросы можно оценивать по данным постоянного мониторинга выбросов (ПМВ), при котором выбросы измеряются постоянно; по данным мониторинга выбросов, который проводится периодически (что отражает обычный ход работы завода) с целью получения коэффициента выбросов, который затем умножают на выпуск продукции и получают количество выбросов; по данным нерегулярного отбора проб с целью получения коэффициента выбросов, который затем умножают на выпуск продукции и получают количество выбросов; либо умножением коэффициента выбросов по умолчанию на выпуск продукции.

Методы подразделяются в зависимости от наличия данных на уровне завода. В уровне 2 и уровне 3 используются данные на уровне завода.

МЕТОД УРОВНЯ 1

Выбросы рассчитывают по уравнению:

$$\text{УРАВНЕНИЕ 3.7} \\ \text{ВЫБРОСЫ } N_2O \text{ ОТ ПРОИЗВОДСТВА АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ – УРОВЕНЬ 1} \\ E_{N_2O} = EF \cdot AAP$$

Где

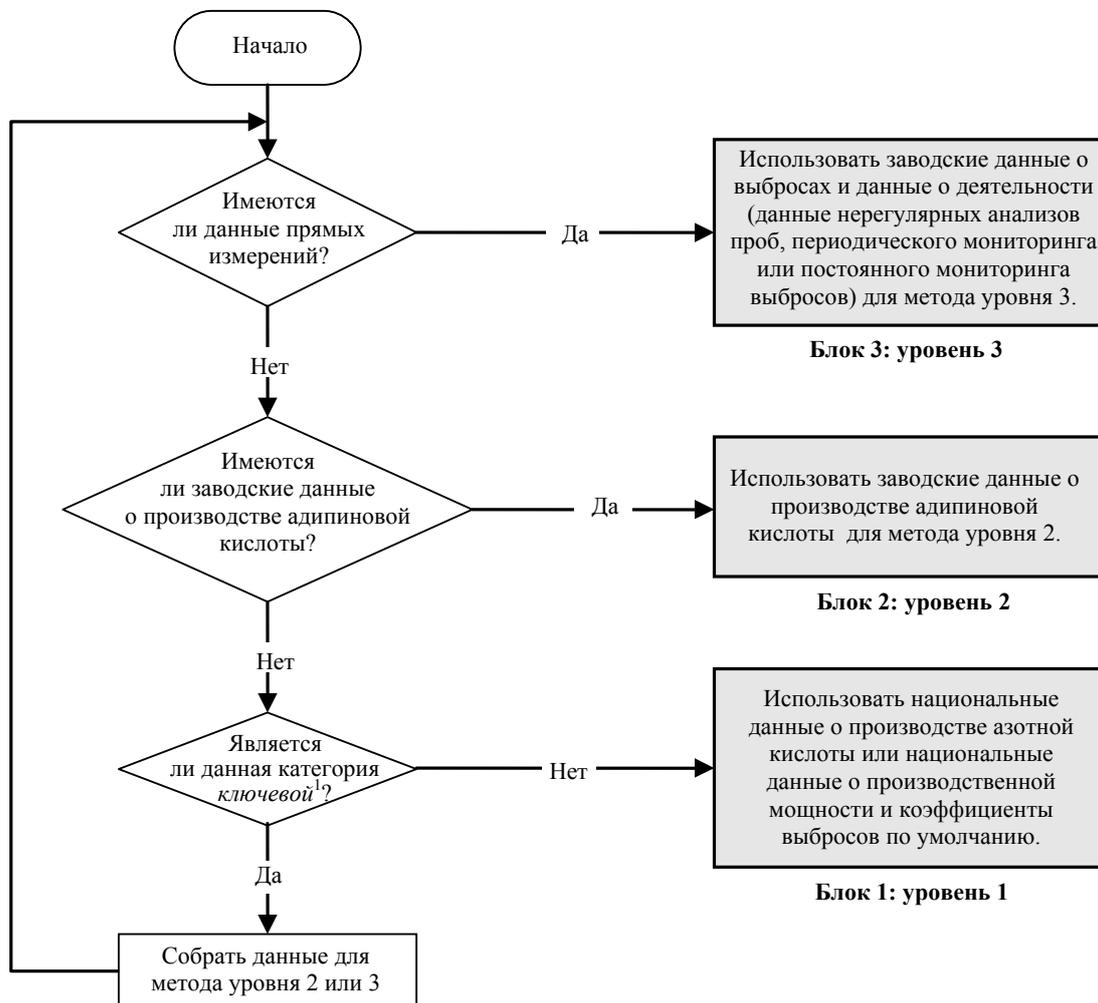
E_{N_2O} = выбросы N_2O , кг

EF = коэффициент выбросов N_2O (по умолчанию), кг N_2O /тонну продукции адипиновой кислоты

AAP = продукция адипиновой кислоты, тонны

В методе уровня 1 в *эффективной практике* делается допущение о том, что выбросы не очищаются от N₂O, и используется самый высокий коэффициент выбросов по умолчанию для данной технологии (см. таблицу 3.4)

Рисунок 3.3 Схема принятия решений по оценке выбросов N₂O от производства адипиновой кислоты



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).

МЕТОД УРОВНЯ 2

В методе уровня 2 используют данные о производстве на уровне завода и коэффициенты выбросов по умолчанию. Если для оценки выбросов используются значения по умолчанию, то в рамках *эффективной практики* заводы подразделяют на категории по типу технологии очистки от N₂O и по коэффициенту использования этой технологии очистки. Выбросы рассчитывают по уравнению:

УРАВНЕНИЕ 3.8
ВЫБРОСЫ N₂O ОТ ПРОИЗВОДСТВА АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ – УРОВЕНЬ 2

$$E_{N2O} = \sum_{i,j} [EF_i \cdot AAP_i \cdot (1 - DF_j \cdot ASUF_j)]$$

Где

E_{N2O} = выбросы N₂O, кг

EF_i = коэффициент выбросов N₂O для технологии типа *i*, кг N₂O/тонну продукции адипиновой кислоты

$AA P_i$ = производство адипиновой кислоты по технологии типа i , тонны

DF_j = коэффициент разрушения для технологии очистки типа j , дробь

$ASUF_j$ = коэффициент использования системы очистки по технологии j , дробь

Таблица 3.4 Коэффициенты по умолчанию для производства адипиновой кислоты		
Производственный процесс	Коэффициент образования N_2O ^{a,d}	Оценка неопределённости
Окисление азотной кислотой	300 кг/тонну адипиновой кислоты (без очистки выбросов)	$\pm 10\%$ (на основании экспертной оценки). Диапазон 300 кг $\pm 10\%$ отражает изменение в составе сырья - от чистого кетонного до чистого спиртового исходного сырья, при этом большинство производителей используют нечто среднее. ^a
Технология очистки выбросов	Коэффициент разрушения N_2O ^b	Оценка неопределённости
Каталитическое разложение	92,5%	90-95% (на основании экспертной оценки). Известно, что эту технологию применяют BASF (Scott, 1998) и DuPont (Reimer, 1999b).
Термическое разложение	98,5%	98-99% (на основании экспертной оценки). Известно, что эту технологию применяют Asahi, DuPont, Bayer и Solutia (Scott, 1998).
Возврат в цикл, в азотную кислоту	98,5%	98-99% (на основании экспертной оценки). Известно, что эту технологию применяет Alsachemie (Scott, 1998).
Возврат в исходное сырьё для производства адипиновой кислоты	94%	90-98% (на основании экспертной оценки). В 2002 году эту технологию применяла компания Solutia.
Система очистки выбросов	Коэффициент использования ^d	Оценка неопределённости
Каталитическое разложение	89%	80-98% (на основании экспертной оценки) ^c .
Термическое разложение	97%	95-99% (на основании экспертной оценки) ^c .
Возврат в цикл, в азотную кислоту	94%	90-98% (на основании экспертной оценки) ^c .
Возврат в цикл, в адипиновую кислоту	89%	80-98% (на основании экспертной оценки) ^c .
<p>^a Согласно оценкам Японского агентства по окружающей среде (Japan Environment Agency, 1995) (282 кг N_2O/тонну адипиновой кислоты) считается, что этот производитель использует окисление чистого циклогексанола (спирта) вместо смеси окисления кетона и спирта (Reimer <i>et al.</i>, 1999). Насколько известно, это единственный завод, использующий этот метод.</p> <p>^b Коэффициент разрушения (который отражает технологию очистки выбросов) следует умножить на коэффициент использования системы очистки выбросов.</p> <p>^c Следует иметь в виду, что значения по умолчанию основаны на оценке экспертов, но не на данных, полученных из промышленных источников или по результатам заводских измерений. Коэффициент использования технологии очистки в первые 1-5 лет её применения, как правило, находится ближе к нижней границе диапазона. Меньшее использование оборудования обычно связано с необходимостью обучения работе с очистной системой, а также из-за технических проблем, возникающих в первое время. После 1-5 лет заводы набирают опыт работы, и коэффициент использования стремится к верхней границе диапазона.</p> <p>Источник: ^d Thiemans и Trogler (1991). ^e Reimer (1999b).</p>		

Базовое уравнение для расчёта выбросов N_2O включает дополнительные члены, в которых предусмотрено использование технологий очистки от N_2O . Коэффициент разрушения N_2O следует умножить на коэффициент использования очистной системы, чтобы учесть время простоя оборудования для очистки.

Чтобы получить максимальную точность, в *эффективной практике* применяют это уравнение на уровне завода с использованием коэффициентов образования и разрушения N_2O , полученных на основе

заводских измерений. В этом случае общее значение по стране равно сумме общих значений для заводов. Если информация на уровне завода не доступна, то в *эффективной практике* применяют коэффициенты образования и разрушения N_2O по умолчанию, (см. таблицу 3.4 (Коэффициенты по умолчанию для производства адипиновой кислоты)), которые отражают применяемую технологию очистки. Для того чтобы использовать эти коэффициенты, необходимо убедиться в том, что очистные технологии имеются и применяются на заводах круглый год.

МЕТОД УРОВНЯ 3 – ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ

В методе уровня 3 используют данные о производстве на уровне завода и коэффициенты выбросов на уровне завода, полученные методом прямого измерения выбросов. Выбросы можно рассчитать исходя из нерегулярного отбора проб N_2O или периодического мониторинга N_2O за периоды, которые отражают типичную работу завода. Выбросы можно рассчитать по уравнению 3.8. Чтобы получить максимальную точность, в *эффективной практике* применяют это уравнение на уровне завода с использованием коэффициентов образования и разрушения N_2O , полученных на основании заводских измерений (где применимо). При наличии относительно небольшого числа заводов по производству адипиновой кислоты (около 23 в мире, Choe *et al.*, 1993) для получения информации о них требуется совсем немного дополнительных ресурсов.

С другой стороны, в методе уровня 3 используются результаты постоянного мониторинга выбросов (ПМВ); однако большинство заводов, по-видимому, не применяют ПМВ из экономических соображений. Если применяется ПМВ, то выбросы можно рассчитать по сумме измеренного количества выбросов N_2O , выведенного на основании концентрации N_2O в исследуемых выбросах, для каждого зарегистрированного периода наблюдений.

3.4.2.2 ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

МЕТОД УРОВНЯ 1

В рамках *эффективной практики* используется коэффициент выбросов по умолчанию (см. таблицу 3.4) и делается допущение о том, что очистка выбросов от N_2O не производится.

МЕТОД УРОВНЯ 2

Если коэффициенты на уровне завода не доступны, то в *эффективной практике* используют коэффициенты по умолчанию. В методе уровня 2 используются коэффициенты выбросов по умолчанию. Эти значения по умолчанию часто представляют собой срединное или среднее значение совокупности данных (в соответствии с оценкой экспертов). Насколько точно они соответствуют заводским коэффициентам выбросов не известно. Коэффициенты по умолчанию из таблицы 3.4 следует применять только в том случае, если измерения на уровне завода не доступны.

В таблице 3.4 также показаны коэффициенты разрушения N_2O по умолчанию для обычно используемых технологий очистки и связанные с ними неопределённости. Для того чтобы использовать эти коэффициенты, необходимо убедиться в том, что очистные технологии имеются и применяются на заводах круглый год. Если по ошибке не было учтено применение технологий очистки, то это может привести к завышению оценки выбросов. Для получения правильных значений необходимо, чтобы заводы были подразделены по технологии очистки.

МЕТОД УРОВНЯ 3

Для метода уровня 3 необходимо знать результаты прямых заводских измерений. Если применяется система очистки от N_2O , то заводские измерения дают самые точные данные для расчёта нетто-выбросов (т.е. коэффициентов образования и разрушения N_2O). Целесообразно проводить мониторинг выбросов N_2O от производства адипиновой кислоты, поскольку это точечные источники и число таких предприятий ограничено. При доступной в настоящее время технологии, измерительные приборы для отбора проб и мониторинга интенсивности выбросов не ограничивают прецизионность и точность общего измерения. Необходимо придерживаться установленной частоты и графика отбора проб, чтобы избежать систематических ошибок и добиться желаемой точности.

Если системы очистки от N_2O не применяются, то заводской коэффициент выбросов можно рассчитать по результатам периодического мониторинга выбросов; этот коэффициент умножают на количество продукции и получают выбросы на уровне завода.

Как правило, в *эффективной практике* отбор и анализ проб проводят каждый раз, когда завод вносит в процесс существенные изменения, которые влияют на интенсивность образования N_2O , а если изменений нет, то отбор и анализ проб проводят достаточно часто для того, чтобы подтвердить стабильность

рабочих условий. Кроме того, следует ежегодно консультироваться у операторов завода о типе применяемой технологии разрушения и подтверждать её использование, поскольку технологии могут меняться со временем. Для точного измерения интенсивности выбросов и эффективности очистки выбросов необходимо измерять выходящий поток и поток, который не очищали. Если результаты измерений известны только для выходящего потока, то в *эффективной практике* эти данные берут за основу. При этом все доступные оценки эффективности очистки даются только для информационных целей и не используются в расчётах.

3.4.2.3 ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

По правилам *эффективной практики* данные о производстве собирают на таком уровне детализации, который позволяет использовать метод уровня 2 или уровня 3.

МЕТОД УРОВНЯ 1

Для метода уровня 1 необходимо собрать данные о национальном производстве адипиновой кислоты. Если нет данных на уровне страны, то можно использовать информацию о производственной мощности. В *эффективной практике* суммарную производственную мощность страны умножают на коэффициент использования мощностей $80\% \pm 10\%$ (т.е. от 70 до 90%).

МЕТОД УРОВНЯ 2

В методе уровня 2 используют данные о производстве на уровне завода, которые разгруппированы по типу очистки от выбросов. По правилам *эффективной практики* собирают данные о деятельности (продукции) на таком уровне детализации, который согласуется с уровнем детализации данных о производстве и разрушении N_2O . Полагают, что данные о производстве на уровне завода имеют неопределённость $\pm 2\%$ благодаря точности экономической информации.

МЕТОД УРОВНЯ 3

Также как в методе уровня 2, если оценки выбросов выводятся по результатам нерегулярных или периодических проб выбросов, то необходимо собрать данные о производстве на уровне завода, разгруппированные по типу очистки. По правилам *эффективной практики* данные о деятельности (продукции) собирают на таком уровне детализации, который согласуется с уровнем детализации данных об образовании и разрушении N_2O . Несмотря на то, что данные о производстве не используются для оценки выбросов, если используется оценка по ПМВ, то эти данные следует собирать и записывать, чтобы проследить изменение факторов, влияющих на выбросы. Считается, что данные о производстве на уровне завода имеют неопределённость $\pm 2\%$ благодаря точности экономической информации.

3.4.2.4 ПОЛНОТА

Полное обследование категории источника «адипиновая кислота» не представляет трудности, поскольку этих заводов немного и они известны.

3.4.2.5 РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Следует пересчитывать выбросы N_2O за все годы каждый раз, когда меняются методы расчёта выбросов (например, если составители кадастра переходят от значений по умолчанию к реальным значениям, полученным на уровне завода). Если нет заводских данных за все годы временного ряда, то следует подумать, каким образом можно использовать текущие заводские измерения для пересчёта выбросов за прошлые годы. Если работа завода не претерпела значительных изменений, то допустимо применять текущие коэффициенты выбросов на уровне завода к данным о производстве за прошлые годы. Такой пересчёт необходим, чтобы убедиться в том, что возможные изменения в трендах выбросов реальные, а не ложные, вызванные сменой методики. По правилам *эффективной практики* следует пересчитать временной ряд в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.4.3 Оценка неопределённостей

3.4.3.1 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Неопределенности для значений по умолчанию, показанные в таблице 3.4, были выведены на основании мнения экспертов. В целом коэффициенты выбросов по умолчанию для адипиновой кислоты хорошо известны, потому что они рассчитаны на основании стехиометрии предполагаемой химической реакции (окисление азотной кислотой) и типов систем очистки от N_2O . Неопределённость коэффициента выбросов для адипиновой кислоты отражает нестабильность производства N_2O из-за различия состава кетонного и спиртового исходного сырья (т.е. циклогексанона и циклогексанола), используемого разными производителями. Повышение содержания кетона приводит к увеличению образования N_2O , в то время как повышение содержания спирта приводит к снижению образования N_2O (Reimer, 1999a). В зависимости от процесса, отдельный завод может определить производство N_2O в пределах 1% на основании потребления азотной кислоты (HNO_3). Неопределенности для значений по умолчанию представлены в таблице 3.4.

3.4.3.2 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Потенциальные выбросы N_2O на метрическую тонну продукции адипиновой кислоты гораздо выше, чем для других промышленных источников N_2O . Результаты измерений, полученные от правильно эксплуатируемых и калибруемых систем мониторинга, можно применить для определения выбросов по уравнению 3.8 с разбросом $\pm 5\%$ при доверительном уровне 95%. Поскольку заводов адипиновой кислоты мало, то неопределённость национальных данных о производстве (уровень 1) равна неопределённости на уровне завода, а именно $\pm 2\%$.

3.4.4 Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация

3.4.4.1 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят на основании требований, изложенных в главе 6 тома 1, и мнения экспертов о полученных оценках выбросов. Дополнительный контроль качества, согласно описанию в томе 1, и процедуры по обеспечению качества также могут быть применены, особенно если для определения выбросов в этой категории источников используются методы высокого уровня. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1.

В дополнение к руководству в томе 1 далее будут рассмотрены методики, относящиеся к этой категории источников.

Сравнение оценок выбросов, полученных разными методами

Если выбросы рассчитаны с использованием данных от отдельных заводов адипиновой кислоты (восходящий подход), то следует сравнить эту цифру с выбросами, рассчитанными с использованием национальных данных о производстве (нисходящий подход). Следует записать полученные результаты и исследовать причину отклонений, если они имеют место.

Поскольку промышленные источники N_2O относительно малы по сравнению с другими антропогенными и природными источниками N_2O , то нецелесообразно сравнивать выбросы с измеренными трендами концентрации N_2O в атмосфере.

Данные на уровне завода

Составители кадастра должны архивировать полезную информацию, чтобы проводить независимый анализ временного ряда выбросов, начиная с базового года, и объяснять тренды выбросов при проведении исторических сравнений. Это особенно важно тогда, когда требуется пересчёт, например, если составитель кадастра переходит от значений по умолчанию к реальным значениям, определённым на уровне завода.

Пересмотр прямых измерений выбросов

Если измерения N_2O доступны на уровне завода, то составители кадастра должны подтвердить, что используются международно-признанные, стандартные методы. Если измерения не соответствуют этим критериям, то составители кадастра должны проанализировать возможность применения таких данных о выбросах. Кроме того, они должны пересмотреть оценки неопределённостей в свете результатов ОК/КК. Составители кадастра должны сравнить заводские коэффициенты с коэффициентами по умолчанию МГЭИК, чтобы убедиться в том, что заводские коэффициенты корректны. Они должны объяснить и задокументировать любые различия между заводскими коэффициентами и коэффициентами по умолчанию, особенно вероятные различия в характеристиках завода, которые могут приводить к этим несоответствиям.

3.4.4.2 ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1.

Некоторые примеры документов и отчётов, относящихся к этой категории источников, перечислены ниже:

- описание применявшихся методов;
- число заводов по выпуску адипиновой кислоты;
- коэффициенты выбросов;
- данные о производстве;
- производственная мощность;
- число заводов, применяющих технологию снижения выбросов;
- тип технологии очистки, эффективность разрушения, утилизация;
- другие условия.

Операторы заводов должны передавать эту информацию составителям кадастра, а также архивировать эту информацию у себя. Операторы заводов также должны записывать в журнал и архивировать данные о частоте измерений и калибровке инструментов (если на заводе проводятся измерения).

Если в стране имеется один или два производителя (что характерно для заводов адипиновой кислоты), то данные о деятельности могут считаться конфиденциальными. В этом случае операторы и составители кадастра должны определить уровень группирования, на котором информация может быть передана на условиях защиты конфиденциальности. Детальную информацию, включая записи приборов, всё равно следует архивировать на уровне завода.

Нецелесообразно включать всю документацию в национальный инвентаризационный отчёт. При этом кадастр должен включать резюме используемых методов и ссылки на источники данных в таком виде, чтобы оценки выбросов были прозрачными и можно было воспроизвести все расчеты.

3.5 ПРОИЗВОДСТВО КАПРОЛАКТАМА, ГЛИОКСАЛЯ И ГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

3.5.1 Введение

Данный раздел посвящён производству трёх химических веществ – капролактама, глиоксаля и глиоксиловой кислоты, которые потенциально являются крупными источниками выбросов закиси азота (N_2O) в странах, где они производятся. Методология определения выбросов от производства капролактама описана детально, и её можно применять для оценки выбросов от производства глиоксаля и глиоксиловой кислоты. В разделе 3.5.3 описаны процессы производства глиоксаля и глиоксиловой кислоты, которые сопровождаются выбросами N_2O . Представлены коэффициенты образования, коэффициенты разрушения и коэффициенты выбросов по умолчанию на основании данных Clariant (Франция) (Vabusiaux, 2005).

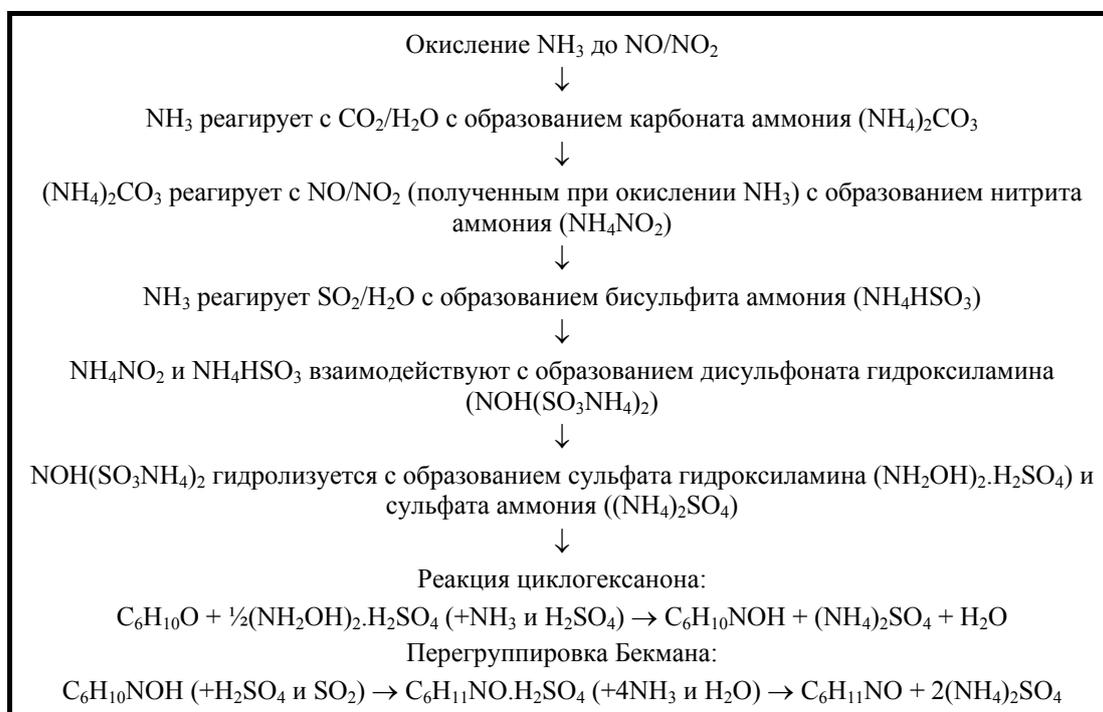
3.5.2 Капролактамы

Годовое производство капролактама ($C_6H_{11}NO$) почти полностью потребляется в качестве мономера для получения волокон нейлона-6 и пластмасс (Kirk-Othmer, 1999; p.310), при этом значительная часть волокна идёт на производство ковров.

Всё промышленное производство капролактама использует либо толуол, либо бензол.

3.5.2.1 ВОПРОСЫ МЕТОДОЛОГИИ

При производстве капролактама из бензола (основной процесс) бензол гидрируют до циклогексана, который затем окисляют, получая циклогексанон ($C_6H_{10}O$). Классический способ Рашига и уравнения основных реакций синтеза капролактама из циклогексанона (Reimschuessel, 1977; p.83: Lowenheim и Moran, 1975; p. 201):



Lowenheim и Moran (1975; стр. 202) описали производство капролактама по способу Рашига следующим образом. Капролактамы образуются в результате перегруппировки Бекмана (превращение оксима кетона в амид, обычно в присутствии серной кислоты в качестве катализатора) при добавлении сульфата гидроксиламина к циклогексанону. Сульфат гидроксиламина образуется из нитрата аммония и диоксида

серы. Газообразный аммиак с воздухом подаются в конвертер, где аммиак превращается в дисульфат гидроксилamina в результате последовательного контакта сначала с карбонатом аммония, затем с диоксидом серы. При растворении аммиака и диоксида углерода в воде образуется карбонат аммония, а при окислении серы образуется диоксид серы. Дисульфат гидролизуеться до сульфата гидроксилamina и сульфата аммония. При добавлении сульфата гидроксилamina к циклогексанону образуется оксим циклогексанона, который в результате перегруппировки Бекмана превращается в капролактама.

Производство капролактама может сопровождаться выбросами закиси азота (N_2O) на стадии окисления аммиака, CO_2 на стадии образования карбоната аммония, диоксида серы (SO_2) на стадии образования бисульфита, а также выбросами ЛНОС. На хорошо управляемых предприятиях крупные выбросы CO_2 , SO_2 и ЛНОС при стандартном способе синтеза маловероятны. При производстве капролактама следует учитывать в основном выбросы N_2O . Модифицированный процесс производства капролактама связан с выделением большого количества сульфата аммония, который является побочным продуктом в стандартном способе синтеза (Reimschuessel, 1977; стр.84). Окисление NH_3 по-прежнему остаётся неотъемлемой частью любого процесса получения NO/NO_2 .

ВЫБОР МЕТОДА

Расчёт выбросов N_2O от производства капролактама можно проводить по аналогии с расчётом выбросов N_2O от производства азотной кислоты. Оба производства включают окисление NH_3 на первой стадии, что является источником образования и выбросов N_2O .

Выбор метода в рамках *эффективной практики* зависит от национальных условий. Схема принятия решений на рисунке 3.4 отражает *эффективную практику* по выбору метода с учётом национальных условий. Выбросы можно оценивать по данным постоянного мониторинга выбросов (ПМВ), при котором выбросы измеряются постоянно; по данным периодического мониторинга выбросов, который проводится периодически (что отражает обычный ход работы завода), с целью определения коэффициента выбросов, который умножают на выпуск продукции и получают количество выбросов; по данным нерегулярного отбора проб с целью определения коэффициента выбросов, который умножают на выпуск продукции и получают количество выбросов; либо умножением коэффициента выбросов по умолчанию на выпуск продукции.

Методы подразделяются в зависимости от наличия данных на уровне завода. В уровне 2 и уровне 3 используются данные на уровне завода.

Метод уровня 1

Выбросы рассчитывают по уравнению:

<p>УРАВНЕНИЕ 3.9</p> <p>ВЫБРОСЫ N_2O ОТ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА – УРОВЕНЬ 1</p> $E_{N_2O} = EF \cdot CP$

Где

E_{N_2O} = выбросы N_2O , кг

EF = коэффициент выбросов N_2O (по умолчанию), кг N_2O /тонну продукции капролактама

CP = продукция капролактама, тонны

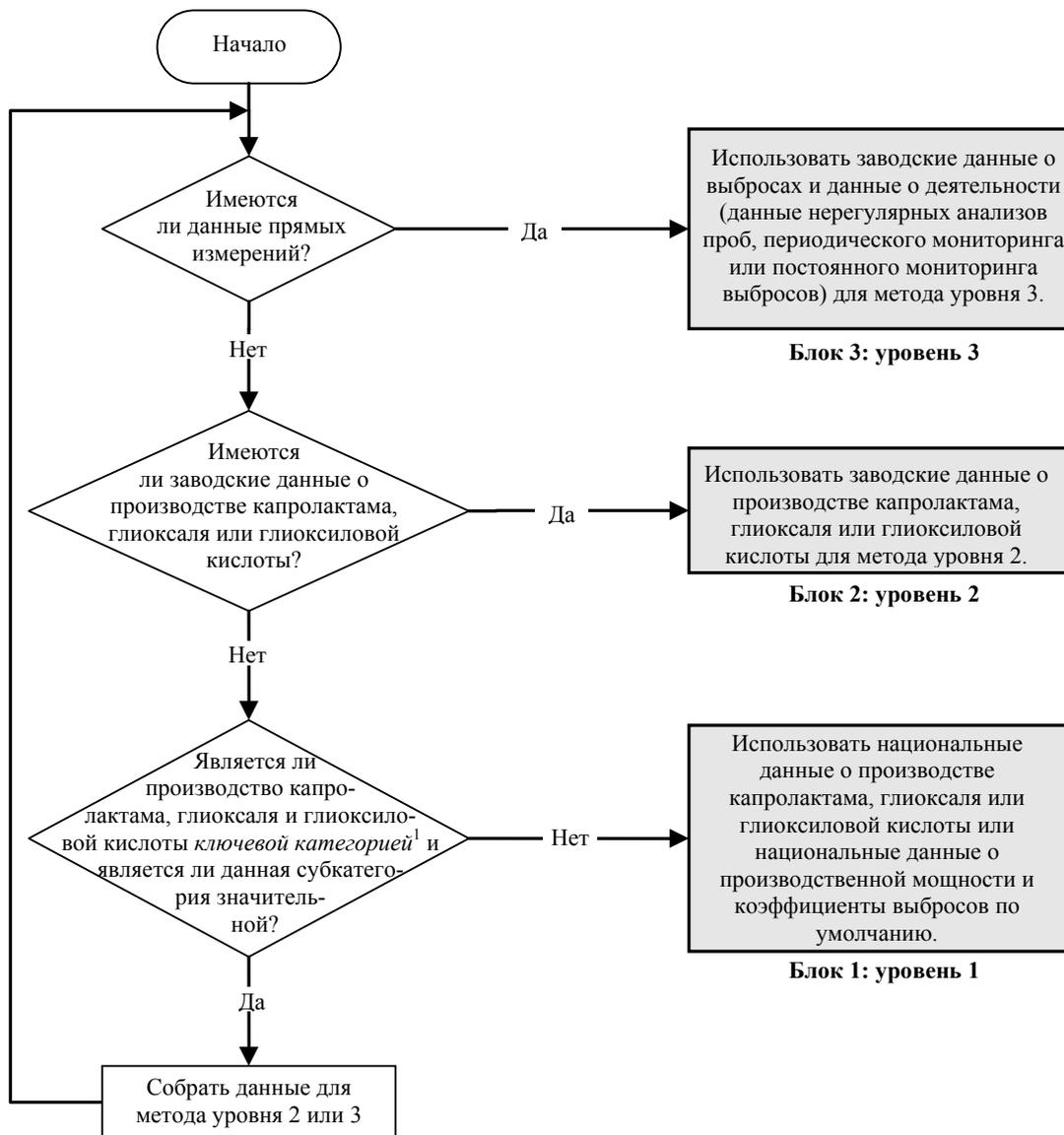
В методе уровня 1 *эффективной практики* считается, что выбросы не очищаются от N_2O , и используется самый высокий коэффициент выбросов по умолчанию для данной технологии (см. таблицу 3.5)

Метод уровня 2

Информация о выбросах при производстве капролактама и технологиях снижения выбросов ограничена. Если информация на уровне завода не доступна, то в *эффективной практике* используют коэффициенты производства N_2O по умолчанию, см. таблицу 3.5. Коэффициенты по умолчанию основаны на выбросах N_2O от заводов азотной кислоты, потому что нет данных для заводов капролактама, а первая стадия окисления аммиака одинакова для обоих производств. По правилам *эффективной практики* следует разработать коэффициенты для заводов капролактама.

Число заводов капролактама относительно невелико (около 42, в том числе 19 заводов используют технологию DSM (Stamicarbon)). Маловероятно, чтобы коэффициенты производства N_2O сильно отличались для разных заводов. Если для оценки выбросов от производства капролактама используются значения по умолчанию, то в рамках *эффективной практики* различают типа заводов по интенсивности их выбросов и используют соответствующий коэффициент производства N_2O .

Рисунок 3.4 Схема принятия решений по оценке выбросов N₂O от производства капролактама, глиоксаля, глиоксиловой кислоты



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).

В методе уровня 2 используют данные о производстве на уровне завода, которые разгруппированы по типу технологии и по коэффициенту выбросов по умолчанию для соответствующей технологии. Выбросы рассчитывают по уравнению:

УРАВНЕНИЕ 3.10
ВЫБРОСЫ N₂O ОТ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА – УРОВЕНЬ 2

$$E_{N2O} = \sum_{i,j} [EF_i \cdot CP_i \cdot (1 - DF_j \cdot ASUF_j)]$$

Где

E_{N2O} = выбросы N₂O, кг

EF_i = коэффициент выбросов N₂O для технологии типа i , кг N₂O/тону продукции капролактама

CP_i = производство капролактама по технологии типа i , тонны

DF_j = коэффициент разрушения для технологии очистки типа j , дробь

$ASUF_j$ = коэффициент использования системы очистки по технологии j , дробь

Базовое уравнение для расчёта выбросов N_2O включает дополнительные члены, в которых предусмотрено текущее и потенциальное использование очистных технологий в будущем. Коэффициент разрушения N_2O следует умножить на коэффициент использования очистной системы, чтобы учесть время простоя оборудования для снижения выбросов.

Если информация на уровне завода не доступна, то в *эффективной практике* применяют коэффициенты производства N_2O по умолчанию, (см. таблицу 3.5 (Коэффициенты по умолчанию для производства капролактама)), которые отражают типы заводов по их возрасту. Чтобы получить максимальную точность, в *эффективной практике* применяют уравнение 3.10 на уровне завода с использованием коэффициентов производства и разрушения N_2O , полученных на основе заводских измерений. В этом случае общее значение по стране равно сумме общих значений для заводов.

Метод уровня 3 – прямое измерение

В методе уровня 3 используют данные о производстве на уровне завода и коэффициенты выбросов на уровне завода, полученные методом прямого измерения выбросов. Выбросы можно рассчитать исходя из нерегулярного отбора проб N_2O или периодического мониторинга N_2O за периоды, которые отражают типичную работу завода. Выбросы можно рассчитать по уравнению 3.10.

Альтернативно, в методе уровня 3 используются результаты постоянного мониторинга выбросов (ПМВ); однако большинство заводов, по-видимому, не применяют ПМВ из экономических соображений. Если применяется ПМВ, то выбросы можно рассчитать по сумме измеренного количества выбросов N_2O , рассчитанного исходя из концентрации N_2O в пробах выбросов, для каждого зарегистрированного периода наблюдений.

ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Метод уровня 1

В рамках *эффективной практики* используют коэффициенты выбросов из таблицы 3.5, принимая допущение о том, что очистка выбросов от N_2O не производится.

Метод уровня 2

Если коэффициенты на уровне завода не доступны, то в *эффективной практике* используют коэффициенты по умолчанию. В методе уровня 2 используется коэффициент по умолчанию. Значения по умолчанию часто представляют собой срединное или среднее значение совокупности данных (в соответствии с мнением экспертов). Насколько точно они соответствуют фактическим заводским коэффициентам выбросов, не известно. Это особенно справедливо для производства капролактама, для которого используются коэффициенты для заводов по производству азотной кислоты при высоком давлении. Коэффициенты по умолчанию из таблицы 3.5 следует применять только в том случае, если измерения на уровне завода не доступны.

Метод уровня 3

Заводские измерения дают наиболее точные данные для расчёта нетто-выбросов (т.е. коэффициентов образования и разрушения N_2O). Целесообразно проводить мониторинг выбросов N_2O от производства капролактама, поскольку это точечные источники и число таких предприятий ограничено. При доступной в настоящее время технологии, приборы для отбора проб и мониторинга интенсивности выбросов не ограничивают прецизионность и точность общего измерения. Частота и график отбора проб важны для того, чтобы не допустить систематических ошибок и добиться желаемой точности.

Как правило, в *эффективной практике* отбор и анализ проб проводят каждый раз, когда завод вносит в процесс существенные изменения, которые влияют на интенсивность производства N_2O , а если изменений нет, то отбор и анализ проб проводят достаточно часто для того, чтобы подтвердить стабильность рабочих условий. Кроме того, следует ежегодно консультироваться у операторов завода о типе применяемой технологии разрушения и подтверждать её использование, поскольку технологии могут меняться со временем. Для точного измерения интенсивности выбросов и эффективности очистки выбросов необходимо измерять выходящий поток и поток, который не очищали. Если результаты измерений известны только для выходящего потока, то в *эффективной практике* эти данные берут за основу. При этом все доступные оценки эффективности очистки приводят только для информационных целей и не используют в расчётах.

ТАБЛИЦА 3.5 КОЭФФИЦИЕНТЫ ПО УМОЛЧАНИЮ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА		
Производственный процесс	Коэффициент выбросов N ₂ O (кг N ₂ O/тону капролактама)	Неопределённость
По методу Рашига	9,0 ^a	± 40%
^a На основании данных заводов по производству азотной кислоты при высоком давлении. Источник: коэффициенты по умолчанию для производства азотной кислоты. (См. таблицу 3.3 в этой главе).		

ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

По правилам *эффективной практики* данные о производстве собирают на таком уровне детализации, который позволяет использовать метод уровня 2 или уровня 3.

Метод уровня 1

Для метода уровня 1 необходимы данные о национальном производстве капролактама. Если нет данных на уровне страны, то можно использовать информацию о производственной мощности. В *эффективной практике* суммарную производственную мощность страны умножают на коэффициент использования мощностей $80\% \pm 10\%$ (т.е. от 60 до 100%).

Метод уровня 2

В методе уровня 2 используют данные о производстве на уровне завода, которые разгруппированы по возрасту заводов. Если доступна дополнительная информация о технологии производства и технологии очистки выбросов, то по правилам *эффективной практики* необходимо собрать эту информацию и разгруппировать данные о производстве в соответствии с полученными данными. Это значит, что в рамках *эффективной практики* данные о деятельности (продукции) собирают на таком уровне детализации, который согласуется с данными о производстве и разрушении N₂O. Если используются коэффициенты выбросов на уровне завода, то в *эффективной практике* собирают данные о производстве на уровне завода. Обычно данные о производстве на уровне завода имеют точность $\pm 2\%$ благодаря точности экономической информации для метода уровня 3.

В методе уровня 3, если оценки выбросов выводятся по результатам нерегулярных или периодических проб выбросов, необходимо собрать данные о производстве на уровне заводов, разгруппированные по типу технологии. По правилам *эффективной практики* данные о деятельности (продукции) собирают на таком уровне детализации, который согласуется с уровнем детализации данных о производстве и разрушении N₂O. Несмотря на то, что данные о производстве не используются для оценки выбросов, если используется оценка по ПМВ, эти данные следует собирать и записывать, чтобы проследить изменение факторов, влияющих на выбросы. Обычно данные о производстве на уровне завода имеют точность $\pm 2\%$ благодаря точности экономической информации.

ПОЛНОТА

Полнота требует учёта всех заводов и выбросов всех прямых парниковых газов. Помимо N₂O, могут иметь место выбросы CO₂, NO_x, ЛНОС и SO₂, не связанные со сжиганием. Для того чтобы включить выбросы косвенных парниковых газов (NO_x, ЛНОС и SO₂), см. руководство в главе 7 тома 1 (Общие руководящие указания и отчётность). Для оценки выбросов необходима информация на уровне завода. Со временем, по мере накопления информации, можно вычислить значения по умолчанию.

Обычно в стране имеется немного заводов капролактама, поэтому рекомендуется рассчитывать выбросы на основании заводских данных.

РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Выбросы CO₂ следует пересчитать за все годы, когда менялись методы расчёта выбросов (например, если составитель кадастра переходит от значений по умолчанию к фактическим значениям, определённым на уровне завода). Если нет заводских данных за все годы временного ряда, то следует подумать, каким образом можно использовать текущие заводские измерения для пересчёта выбросов за прошлые годы. Если работа завода не претерпела значительных изменений, то допустимо применять текущие коэффициенты выбросов на уровне завода к данным о производстве за прошлые годы. Такой пересчёт необходим, чтобы убедиться в том, что возможные изменения в трендах выбросов реальные, а не ложные, связанные со сменой методики. По правилам *эффективной практики* следует пересчитать временной ряд в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.5.2.2 ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЕЙ

НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Неопределенности для значений по умолчанию, показанные в таблице 3.5, были выведены на основании значений по умолчанию для заводов азотной кислоты. В целом коэффициенты выбросов по умолчанию для газообразных веществ имеют более высокую неопределённость, поскольку массовые значения газов зависят от температуры и давления и газы легче теряются в результате утечек. Значения по умолчанию для производства капролактама имеют довольно высокую неопределённость из-за недостатка информации. В *эффективной практике* оценку неопределённостей проводят на уровне завода; она должна быть ниже, чем неопределённости, связанные со значениями по умолчанию.

НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Если данные о деятельности получают с заводов, то оценки неопределённостей можно получить от производителей. Данные, полученные от национальных статистических агентств, обычно не включают оценки неопределённостей. В *эффективной практике* принято запрашивать у национальных статистических агентств информацию об ошибках выборки. Если национальные статистические агентства собирают данные от предприятий по производству азотной кислоты, то неопределённости национальных статистиков не должны отличаться от неопределённостей, установленных на основании консультаций с заводами. Если значения неопределённостей не доступны из других источников, по можно использовать значение по умолчанию $\pm 2\%$.

3.5.2.3 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА (ОК/КК), ОТЧЁТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят в соответствии рекомендациями главы 6 тома 1. Расширенные процедуры по контролю качества и управлению качеством можно применять в том случае, если для определения выбросов используются методы более высокого уровня. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1.

СРАВНЕНИЕ ОЦЕНОК ВЫБРОСОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Если выбросы рассчитаны с использованием данных от отдельных заводов капролактама (восходящий метод), то следует сравнить эту цифру с выбросами, рассчитанными на основании национальных данных о производстве (нисходящий метод). Полученные результаты следует отразить в отчете и исследовать причину отклонений, если таковые имеются.

Поскольку промышленные источники N_2O относительно малы по сравнению с другими антропогенными и природными источниками N_2O , то нецелесообразно сравнивать выбросы с измеренными трендами концентрации N_2O в атмосфере.

Данные на уровне завода

Составители кадастра должны архивировать полезную информацию, чтобы проводить независимый анализ временного ряда выбросов, начиная с базового года, и объяснять тренды выбросов при проведении исторических сравнений. Это особенно важно тогда, когда требуется пересчёт, например, когда составитель кадастра переходит со значений по умолчанию на реальные значения, определённые на уровне завода. **Пересмотр прямых измерений выбросов**

Если измерения N_2O доступны на уровне завода, то составители кадастра должны подтвердить, что используются международно-признанные, стандартные методы. Если измерения не соответствуют этим критериям, то составители кадастра должны проанализировать возможность применения таких данных о выбросах. Кроме того, они должны пересмотреть оценки неопределённостей в свете результатов ОК/КК.

Составители кадастра должны сравнить заводские коэффициенты с коэффициентами по умолчанию МГЭИК, чтобы убедиться в том, что заводские коэффициенты корректны. Они должны объяснить и задокументировать любые различия между заводскими коэффициентами и коэффициентами по умолчанию, особенно вероятные различия в характеристиках завода, которые могут приводить к этим несоответствиям.

ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации, необходимой для проведения национальных кадастровых оценок выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1.

Некоторые примеры документов и отчётов, относящихся к этой категории источников, рассмотрены ниже:

- описание применявшихся методов;
- число заводов по выпуску капролактама;
- коэффициенты выбросов;
- данные о производстве;
- производственная мощность;
- число заводов, применяющих технологию снижения выбросов;
- тип технологии очистки, эффективность разрушения, утилизация;
- другие условия.

Операторы заводов должны передавать эту информацию составителям кадастра, а также архивировать эту информацию у себя. Операторы заводов также должны записывать в журнал и архивировать данные о частоте измерений и о калибровке инструментов (если на заводе проводятся измерения).

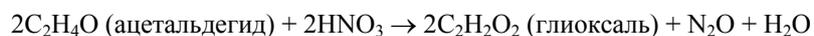
Если в стране имеется только один или два производителя (что характерно для производства капролактама), то данные о деятельности могут считаться конфиденциальными. В этом случае операторы и составители кадастра должны определить уровень группирования, на котором информация может быть передана на условиях защиты конфиденциальности. Детальную информацию, включая записи приборов, всё равно следует архивировать на уровне завода.

Нецелесообразно включать всю документацию в национальный кадастровый отчёт. При этом кадастр должен включать резюме используемых методов и ссылки на источники данных в таком виде, чтобы оценки выбросов были прозрачными и можно было воспроизвести все расчеты.

3.5.3 Производство глиоксаля и глиоксиловой кислоты

Глиоксаль (этендиаль) ($C_2H_2O_2$) получают окислением ацетальдегида (этанала) (C_2H_4O) концентрированной азотной кислотой (HNO_3). Глиоксаль можно также получать методом каталитического окисления этиленгликоля (этандиола) (CH_2OHCH_2OH). Глиоксаль используется как сшивающий агент при производстве ацетатных/акриловых смол, дезинфицирующих веществ, отвердителя желатина, аппретирующего средства для текстиля (несминаемая хлопчатобумажная, вискозная ткань), водоотталкивающего агента (покрытие для бумаги) (Ashford, 1994; стр.454). Глиоксиловая кислота производится окислением глиоксаля азотной кислотой. Глиоксиловая кислота используется для производства синтетических ароматических веществ, агрохимикатов и фармацевтических полупродуктов (Babusiaux, 2005; стр.1).

Уравнение реакции получения глиоксаля из ацетальдегида:



Стехиометрическое отношение указывает на то, что в результате полного протекания реакции образуется 0,543 тонны N_2O на тонну глиоксаля. В промышленных условиях выход N_2O на тонну глиоксаля составляет приблизительно 0,52 тонны (Babusiaux, 2005; стр.1).

Производство глиоксиловой кислоты – это комплексный процесс, в котором азотная кислота восстанавливается до NO и N_2O , а затем NO возвращается в процесс в виде HNO_3 . N_2O образуется в результате вторичной реакции, в которой глиоксаль превращается в щавелевую кислоту $(COOH)_2$.

Коэффициенты по умолчанию для производства глиоксаля и глиоксиловой кислоты показаны в таблице 3.6. Выбросы можно вычислить по методу, который был описан выше для капролактама. Для того чтобы использовать коэффициенты по умолчанию, необходимо убедиться в том, что технологии очистки выбросов имеются и применяются на заводах круглый год.

ТАБЛИЦА 3.6
КОЭФФИЦИЕНТЫ ПО УМОЛЧАНИЮ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИОКСАЛЯ И ГЛИОКСИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Продукт	Коэффициент образования N ₂ O (тонн N ₂ O/тонну)	Коэффициент разрушения N ₂ O (%)	Коэффициент выбросов N ₂ O (тонн N ₂ O/тонну)	Неопределённость (%)
Глиоксаль	0,52	80	0,10	±10
Глиоксиловая кислота	0,10	80	0,02	±10

Источник: Babusiaux (2005)

3.6 ПРОИЗВОДСТВО КАРБИДА

3.6.1 Введение

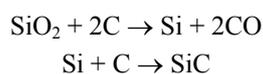
Производство карбида кремния (SiC) и карбида кальция (CaC₂) сопровождается выбросами парниковых газов. При производстве карбида могут выделяться диоксид углерода (CO₂), метан (CH₄), монооксид углерода (CO) и диоксид серы (SO₂). Карбид кремния – важный искусственный абразив. Его производят из кварцевого песка или кварца и нефтяного кокса. Карбид кальция используется при производстве ацетилена, цианамиды (в небольших количествах в прошлом) и в качестве восстановителя в электродуговых печах при выплавке стали. Его получают из двух видов углеродсодержащего сырья - из карбоната кальция (известняка) и нефтяного кокса.

Использование углеродсодержащего сырья в производственном процессе приводит к выбросам CO₂ и CO. Присутствие водородсодержащих летучих соединений и серы (S) в нефтяном коксе может привести к образованию и выбросам в атмосферу CH₄ и SO₂.

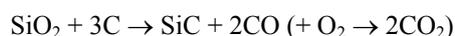
3.6.2 Вопросы методологии

CO₂ И CH₄ ОТ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДА КРЕМНИЯ

Карбид кремния получают из кварцевого песка или кварца и нефтяного кокса, который используется как источник углерода, по реакции (Austin, 1984; стр. 262):



Ниже дано суммарное уравнение реакции, но на практике процесс протекает не в такой стехиометрической пропорции:



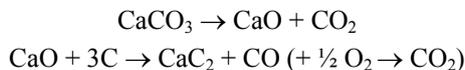
В процессе производства кварцевый песок и углерод смешивают в мольном отношении приблизительно 1:3. Некоторое количество углерода (около 35%) переходит в продукт, а остальная часть в избытке кислорода превращается в CO₂ и улетает в атмосферу в качестве побочного продукта.

Нефтяной кокс, используемый в процессе, может содержать летучие соединения, которые превращаются в метан. Некоторое количество метана выбрасывается в атмосферу, особенно в начале процесса.

CO₂ ОТ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

Карбид кальция (CaC₂) получают нагреванием карбоната кальция (известняка) с последующим восстановлением CaO с помощью углерода (например, углерода нефтяного кокса). В обеих стадиях выделяется CO₂. Около 67% углерода из нефтяного кокса переходит в продукт.

Основные реакции получения карбида кальция:

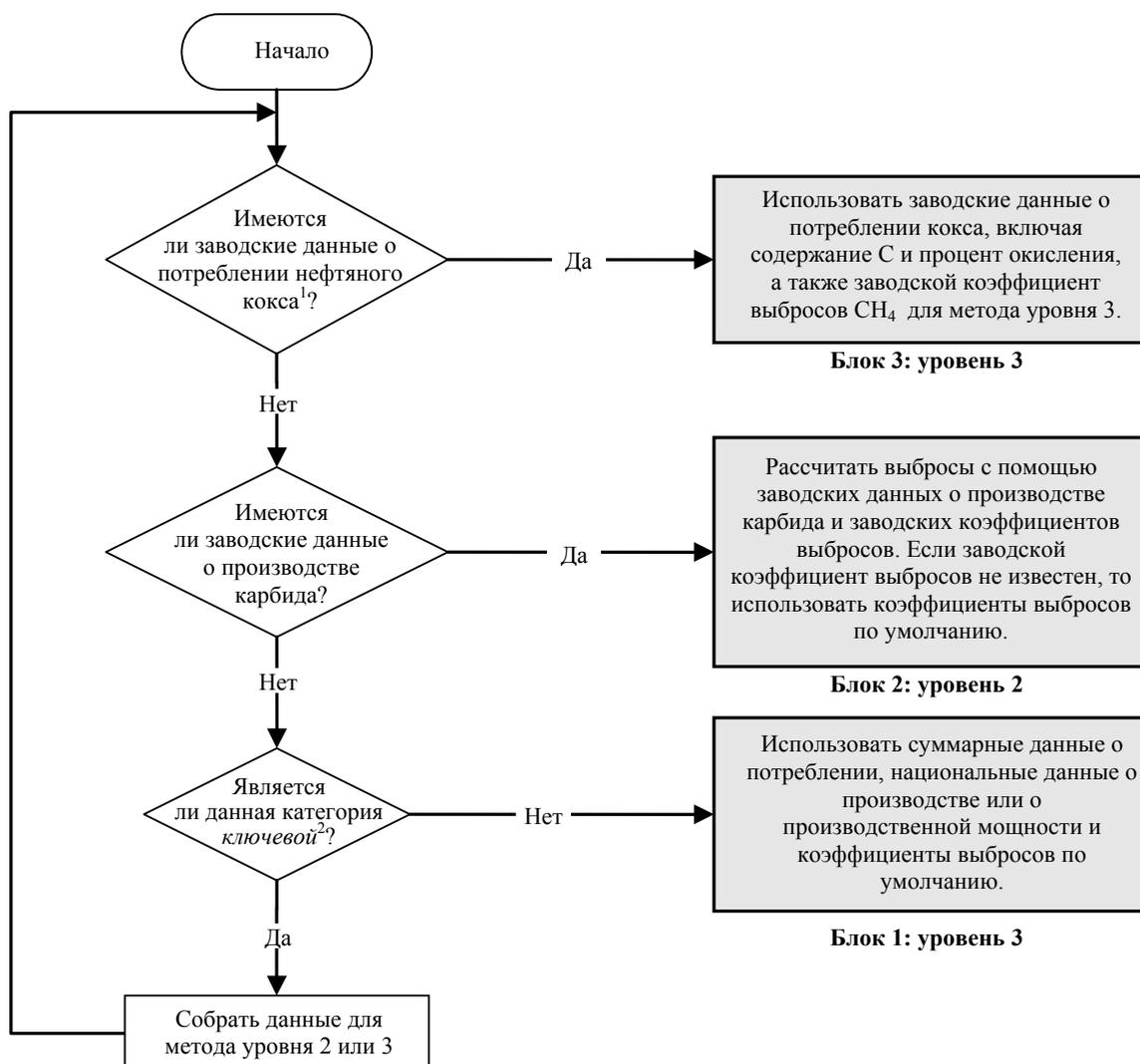


Газ CO на большинстве заводов используют как источник энергии.

Блок 3.4 Двойной учёт

Во избежание двойного учёта выбросы CO₂ от сжигания газа CO, образующегося в процессе производства CaC₂, должны быть учтены в **секторе ППИП**, а не в **секторе «Энергия»**. Количество нефтяного кокса, применяемого в производственном процессе, следует вычитать из **сектора «Энергетика»** как неэнергетическое использование нефтяного кокса.

Рисунок 3.5 Схема принятия решений по оценке выбросов CO₂ и CH₄ от производства карбида



Примечания:

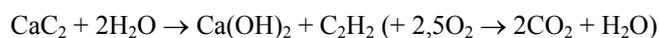
1. «Данные о потреблении» означают данные о потреблении сырьевого материала

О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).

Самым важным применением карбида кальция является производство ацетилена (C₂H₂) реакцией CaC₂ с водой. Значительное количество ацетилена используется для сварки. Ацетилен также применяется в химическом синтезе для получения ацетальдегида, уксусной кислоты, уксусного ангидрида и в качестве исходного сырья для производства «ацетиленовой сажи» (разновидность углеродной сажи). Часто ацетилен производится не на том заводе, где получают CaC₂, и это следует иметь в виду при использовании методов оценки выбросов CO₂ от использования CaC₂ более высокого уровня.

В результате использования ацетилена в химическом синтезе и производстве ацетиленовой сажи образуются продукты, содержащие углерод, что снижает общие выбросы CO₂, связанные с использованием CaC₂. Ацетилен может образоваться при частичном окислении природного газа, а также из CaC₂. Метод учёта ацетилена в этих видах использования описан в разделе 3.9 этого тома.

Производство и использование ацетилена для сварки можно описать реакцией:



Если ацетилен используется для сварки, то выбросы можно вывести исходя из количества CaC₂, взятого для получения ацетилена, при допущении, что этот ацетилен будет использован в относительно короткий срок после его производства.

Блок 3.5**ОТНЕСЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОТ ПРОИЗВОДСТВА СаО**

СаО (известь) можно производить для внутреннего использования или на другом заводе, который не выпускает карбид. В любом случае выбросы от стадии получения СаО можно регистрировать как выбросы от производства извести (раздел 2.3 этого тома); и только выбросы от реакции СаО с нефтяным коксом и использование продукта для получения ацетилена сварки следует учитывать как выбросы от карбида кальция.

3.6.2.1 ВЫБОР МЕТОДА

Методы подразделяются в зависимости от наличия данных на уровне завода. В методе уровня 1 используются коэффициенты выбросов по умолчанию и национальные статистики. Уровень 2 основан на заводских данных по производству и использованию СаС₂ для получения ацетилена для сварки. В методе уровня 3 используются заводские данные о расходе нефтяного кокса (включая коэффициент углеродного содержания (CCF) и коэффициент окисления углерода (COF), если они доступны; либо можно использовать национальные данные по сектору «Энергетика»), данные о расходе СаС₂ для производства ацетилена сварки и данные о коэффициентах выбросов на уровне завода, где применимо.

В уровне 2 и уровне 3 используются данные о деятельности на уровне завода. Выбор метода расчёта выбросов СО₂ и СН₄ зависит от национальных условий, как показано на рисунке 3.5.

СО₂ И СН₄ ОТ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДА**Метод уровня 1**

Выбросы от производства карбида можно рассчитывать на основании данных о деятельности по потреблению нефтяного кокса или по производству карбида, карбида кальция, использованного для производства ацетилена сварки, а также исходя из коэффициентов выбросов по умолчанию. Если используются данные о потреблении нефтяного кокса, то CCF и COF нефтяного кокса можно взять из главы 1 тома 2, а результат умножить на 44/12, чтобы перевести С в СО₂. Основное уравнение для расчёта выбросов следующее:

УРАВНЕНИЕ 3.11**ВЫБРОСЫ ОТ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДА**

$$E_{CO_2} = AD \cdot EF$$

Где

E_{CO_2} = выбросы СО₂, тонны

AD = данные о деятельности по потреблению нефтяного кокса или производству карбида, тонны израсходованного сырья или тонны продукции карбида

EF = коэффициент выбросов СО₂. Имеется два основных варианта:

Если в качестве данных о деятельности берут производство карбида, то EF должен быть равен среднему количеству выбросов СО₂ на единицу продукции карбида, тонны СО₂/тонну продукции карбида.

Если в качестве данных о деятельности берут потребление нефтяного кокса, то EF будет равен CCF (коэффициент углеродного содержания), помноженному на COF (коэффициент окисления углерода), помноженному на 44/12, с поправкой на содержание С в продукте, тонны СО₂/тонну израсходованного сырья.

Поправочный коэффициент для SiC = 0,35 ⇒ Коэффициент выбросов = 0,65 • CCF • COF • 44/12;

Поправочный коэффициент для СаС₂ = 0,67 ⇒ Коэффициент выбросов = 0,33 • CCF • COF • 44/12;

Уравнение 3.11 также можно использовать для оценки выбросов СН₄, где EF – это соответствующий коэффициент выбросов для СН₄.

В расчёт выбросов от СаС₂ необходимо включить выбросы СО₂, которые косвенно относятся к СаС₂, потребляемого при производстве ацетилена. Уравнение 3.11 можно применять, если AD – это количество потреблённого СаС₂, а EF – коэффициент выбросов, связанный с этим использованием. В методе

уровня 1, в рамках *эффективной практики*, делают допущение о том, что весь CaC_2 , потреблённый при производстве ацетилена, даёт выбросы CO_2 .

Метод уровня 2

Для метода уровня 2 требуются данные на уровне завода о выпуске карбида и о содержании углерода в продукте. Для CaC_2 также требуются данные об использовании CaC_2 для производства ацетилена сварки. Выбросы от производства и использования можно рассчитать по уравнению 3.11 с помощью коэффициентов выбросов по умолчанию. Если ацетилен производится из CaC_2 в другом месте и количество потреблённого для этой цели CaC_2 не известно, то по правилам *эффективной практики* этот факт следует задокументировать.

Метод уровня 3

Для метода уровня 3 необходимы данные на уровне завода о потреблении нефтяного кокса вместе, а также CCF and COF (по возможности); в противном случае можно использовать национальные данные о CCF и COF из сектора «Энергетика». Также требуются данные на уровне завода о содержании C в продукте.

В случае CaC_2 требуются данные об использовании CaC_2 для производства ацетилена для сварки, а также коэффициенты выбросов на уровне завода. Если ацетилен производится из CaC_2 в другом месте и количество потреблённого для этой цели CaC_2 не известно, то по правилам *эффективной практики* этот факт следует задокументировать. Кроме того, следует собрать коэффициенты выбросов для CH_4 на уровне завода. Уравнение 3.11 можно применять для расчета выбросов для выбросов для каждого отдельного завода; сумма этих выбросов будет равна национальным выбросам.

Данные о производстве не используются для расчёта, но их следует собирать для включения в отчетность. Если производство ацетилена невозможно разгруппировать по типам использования, то рекомендуется рассчитать все выбросы по месту их происхождения, по методу уровня 3; например, выбросы от использования ацетилена для сварки следует учитывать по месту использования ацетилена, применив коэффициент выбросов для конкретной страны. Такой же принцип следует соблюдать для других областей применения ацетилена.

3.6.2.2 ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Метод уровня 1

В методе уровня 1 используются значения по умолчанию для CCF, COF и содержания C в продукте, там, где в расчете используется расход нефтяного кокса. А если расчёт основан на производстве карбида, то используются коэффициенты выбросов по умолчанию из таблицы 3.7 и 3.8 (где уместно). В обоих случаях применяется коэффициент по умолчанию для использования CaC_2 .

Метод уровня 2

Также как для уровня 1, в методе уровня 2 используются значения коэффициенты выбросов по умолчанию, за исключением содержания C в продукте, там где требуются данные на уровне завода.

Метод уровня 3

Для метода уровня 3 необходимы данные на уровне завода обо всех переменных, кроме CCF и COF для нефтяного кокса, если можно использовать национальные данные из сектора «Энергетика». Эти данные включают коэффициенты выбросов на уровне завода для извести, если она производится для собственных нужд, и коэффициенты выбросов на уровне завода для CaC_2 , потребляемого для производства ацетилена для сварки.

CO_2 от производства карбида кремния

Для производства карбида кремния требуется большее количество углерода, чем по стехиометрическому отношению реакции. Избыток углерода окисляется в ходе процесса плюс небольшое количество углерода остаётся в золе (Raanes, 1991). Для заводов Норвегии содержание углерода в коксе обычно составляет 97%, а в продукте – 35%. Это предполагает типичный коэффициент выбросов 2,3 тонны CO_2 /тонну израсходованного нефтяного кокса (IPCC, 1997) или 2,62 тонны CO_2 /тонну произведённого карбида.

CH_4 от производства карбида кремния

Измерения, проведённые на заводах Норвегии, дали коэффициенты выбросов 10,2 кг CH_4 /тонну нефтяного кокса или 11,6 кг CH_4 /тонну произведённого карбида (IPCC, 1977).

ТАБЛИЦА 3.7 КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫБРОСОВ CO ₂ И CH ₄ ПО УМОЛЧАНИЮ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАРБИДА КРЕМНИЯ				
Процесс	Коэффициент выбросов (тонны CO ₂ /тонну сырья)	Коэффициент выбросов (кг CH ₄ /тонну сырья)	Коэффициент выбросов (тонны CO ₂ /тонну продукции карбида)	Коэффициент выбросов (кг CH ₄ /тонну продукции карбида)
Производство карбида кремния	2,30	10,2	2,62	11,6
Источник: <i>Пересмотренные Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 1996</i> , том 3, стр. 2.21 (МГЭИК 1977)				

CO₂ от производства карбида кальция

Коэффициенты выбросов можно рассчитать исходя из количества исходного сырья (нефтяного кокса) или произведённого карбида с помощью подхода, основанного на балансе масс. Известняк, используемый для получения карбида, содержит около 98% CaCO₃ и подлежит учёту в другом месте кадастра. Для производства 1 тонны карбида требуется 1750 кг известняка (или 950 кг CaO), 640 кг нефтяного кокса и 20 кг угольных электродов.

В таблице 3.8 показаны коэффициенты выбросов по умолчанию, необходимые для расчёта выбросов.

ТАБЛИЦА 3.8 КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫБРОСОВ ДЛЯ РАСЧЁТА ВЫБРОСОВ CO ₂ ОТ ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ		
Процесс	Коэффициент выбросов по умолчанию (тонны CO ₂ /тонну сырья)	Коэффициент выбросов по умолчанию (тонны CO ₂ /тонну произведённого карбида)
Использование нефтяного кокса	1,70	1,090
Использование продукта	не применимо	1,100
Источник: <i>Пересмотренные Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 1996</i> , том 3, стр. 2.22 (МГЭИК 1977)		

Теоретический коэффициент выбросов для стадии нефтяного кокса, рассчитанный исходя из стехиометрии реакции, меньше чем коэффициент, указанный в таблице. Избыток углерода окисляется в процессе; предлагаемые коэффициенты выбросов были рассчитаны на основании фактического потребления исходного сырья на норвежском заводе. Коэффициент выбросов для использования ацетилена рассчитывают исходя из фактического (не стехиометрического) содержания углерода в карбиде.

Выбросы CO₂ можно понизить за счёт утилизации газа при производстве дицианамида из карбида (Olsen, 1991).

3.6.2.3 ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Метод уровня 1

Для метода уровня 1 необходимы данные о потреблении нефтяного кокса или национальные данные о производстве карбида. Эти данные можно получить из национальных статистик или в промышленных и торговых организациях, представляющих производителей карбида и нефтяного кокса.

Метод уровня 2

Данные о деятельности, необходимые для метода уровня 2, включают данные на уровне завода о производстве карбида и о потреблении CaC₂ для производства ацетилена для сварки.

Метод уровня 3

Для метода уровня 3 необходимы данные о деятельности на уровне завода для всех переменных, включая потребление нефтяного кокса и количество CaC_2 , израсходованного на производство ацетилена для сварки. Для методов уровня 2 необходимо собирать данные о деятельности от отдельных заводов или компаний. В уровне 1 следует использовать данные о деятельности, взятые из национальных статистик или промышленных и торговых организаций, связанных с производством карбида и нефтяного кокса. Однако, если имеется достаточно данных на уровне завода или компании, они могут быть использованы для оценки выбросов.

3.6.2.4 ПОЛНОТА

Заводы по производству карбида, как правило, хорошо известны в каждой стране. Поэтому данные о производстве карбида имеются в национальных статистиках либо их можно собрать, даже если они не были опубликованы в национальных статистиках. Данные о потреблении нефтяного кокса можно получить прямо от заводов по производству карбида либо от производителей или продавцов кокса. Сбор данных о деятельности и расчет выбросов осложняются тем, что ацетилен, образующийся из CaC_2 , не всегда производится на том же заводе, что и CaC_2 . Это следует иметь в виду при использовании методов высокого уровня, при этом выбросы от использования CaC_2 должны учитываться по месту их образования. Например, в случае ацетилена для сварки, если ацетилен производится в другом месте (не там, где CaC_2), то выбросы учитывают по месту производства ацетилена, при условии что он будет потреблён вскоре после производства.

Применение методов уровня 2 и 3 предполагает восходящую (для отдельных заводов) оценку выбросов и сбор данных на уровне завода. В странах, где только часть заводов сообщает данные для уровня 3 или где наблюдается переходное состояние от уровня 2 к уровню 3, может оказаться невозможным составить инвентаризацию уровня 3 для всех предприятий в течение переходного периода. Если имеются данные для уровня 3 лишь для части заводов, то к остальным заводам можно применить уровень 2. Аналогично, если данные для уровня 2 известны только для части предприятий или если происходит переход от уровня 1 к уровню 2, то надо попытаться определить, какую долю продукции выпускают те заводы, которые не сообщают данные, и сделать расчёт для этой доли продукции по методу уровня 1, чтобы добиться полноты в течение переходного периода.

3.6.2.5 РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Эффективная практика предусматривает расчёт выбросов от производства карбида с использованием одного и того же метода для каждого года временного ряда. Если имеются данные для более строгого метода для всех лет временного ряда, то по правилам *эффективной практики* следует сделать пересчёт в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.6.3 Оценка неопределённостей

3.6.3.1 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

В целом коэффициенты выбросов CO_2 по умолчанию характеризуются относительно высокой неопределённостью, поскольку процесс производства карбида отличается от теоретической стехиометрии реакции. Неопределённость коэффициентов выбросов для CH_4 возникает в результате вероятных изменений в составе углеродсодержащих летучих соединений сырья (нефтяного кокса), используемого различными производителями, и в результате вероятных изменений параметров промышленного процесса. Если значения неопределённостей не доступны из других источников, то можно использовать по умолчанию $\pm 10\%$.

В *эффективной практике* оценку неопределённостей проводят на уровне завода – такие неопределённости должны быть меньше, чем неопределённости, связанные со значениями по умолчанию.

3.6.3.2 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Если данные о деятельности получают с заводов, то оценки неопределённостей можно получить от производителей. Они должны включать оценки неопределённостей для потребляемого нефтяного кокса и

известняка, а также для данных о производстве карбида. Данные, полученные от национальных статистических агентств или от промышленных и торговых организаций, обычно не включают оценки неопределённостей. В *эффективной практике* принято запрашивать у национальных статистических агентств информацию об ошибках выборки. Если национальные статистические агентства собирают данные о производстве карбида от множества предприятий, то считается, что неопределённости в национальных статистиках не отличаются от неопределённостей, установленных в результате консультаций на уровне завода. Если значения неопределённостей не доступны из других источников, то можно применить значение по умолчанию $\pm 5\%$.

3.6.4 Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация

3.6.4.1 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят на основании требований, изложенных в главе 6 тома 1, и мнения экспертов о полученных оценках выбросов. Процедуры контроля качества и обеспечения качества можно применять в более широком масштабе, особенно если для определения выбросов в этой категории источников используются методы более высокого уровня. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1. В дополнение к руководству в томе 1 далее будут рассмотрены методики, относящиеся к этой категории источников.

Сравнение оценок выбросов, полученных разными методами

Если используется метод уровня 2 (на уровне завода), то составители кадастра должны сравнить оценки выбросов с оценками, рассчитанными по данным о деятельности на уровне страны (уровень 1). Также рекомендуется сравнить оценки выбросов, рассчитанных с использованием различных модификаций одного и того же метода.

Результаты таких сравнений должны быть записаны во внутренней документации, включая объяснение возможных несовпадений.

Сравнение коэффициентов выбросов

Составители кадастра должны сравнить сгруппированные национальные коэффициенты выбросов с коэффициентами по умолчанию МГЭИК, чтобы выяснить, какой коэффициент применять - национальный коэффициент или коэффициент по умолчанию МГЭИК. Ту же процедуру (т.е. сравнение с коэффициентами по умолчанию МГЭИК) следует проделать с заводскими коэффициентами выбросов. Разницу между национальным/заводским коэффициентом и коэффициентом по умолчанию следует объяснить и задокументировать, особенно если она отражает различные условия.

Проверка данных на уровне завода

Для получения данных о деятельности на уровне завода необходимо проанализировать несогласованности между заводами и установить, причину их возникновения – ошибки, различные способы измерения или результат действительных различий в выбросах, рабочих условиях или технологии.

Необходимо убедиться в том, что коэффициенты выбросов и данные о деятельности были выведены в соответствии с международно-признанными и принятыми методами измерения. После того как собраны измерения выбросов от отдельных заводов, следует убедиться в том, что они были получены в соответствии с принятыми национальными или международными стандартами. Если используемые методы измерения не соответствуют этому требованию, то использование таких данных о выбросах и деятельности должно быть тщательно продумано; кроме того, должны быть пересмотрены оценки неопределённости и дано заключение.

Мнение экспертов

Составителям кадастра рекомендуется добиваться участия в экспертном процессе ключевых промышленных и торговых организаций, связанных с производством карбида и нефтяного кокса. Этот процесс должен начинаться на ранней стадии составления кадастра, чтобы эксперты могли внести свой вклад в разработку и экспертизу методов и сбора данных.

Мнение третьей стороны также может быть полезно для этой категории источников, особенно в связи со сбором исходных данных, переводом данных, расчетами и документацией.

3.6.4.2 ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации, необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1. Пересчёт выбросов за прошлые годы также следует документировать и архивировать.

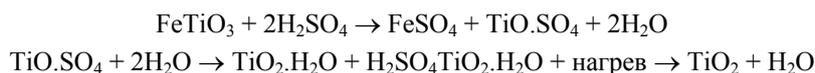
3.7 ПРОИЗВОДСТВО ДИОКСИДА ТИТАНА

3.7.1 Введение

Диоксид титана (TiO_2) – один из наиболее распространённых белых пигментов. В основном используется при производстве красок, затем следует изготовление бумаги, пластмасс, резины, керамики, текстиля, напольных покрытий, типографских красок и многих других изделий (Austin, 1984; Lowenheim и Moran, 1975). При мировом объёме производства TiO_2 4 миллиона тонн и значительном уровне использования хлоридного способа выбросы диоксида углерода (CO_2), по-видимому, значительны, и их следует учитывать в кадастрах парниковых газов. Мировое производство по хлоридному способу выросло примерно в восемь раз с 1970 года, в то время как сульфатный способ применяется в прежнем объёме (Kirk-Othmer, 1999; стр. 2017). Обратите внимание, что в данном разделе все продукты диоксида титана будут называться «диоксидом титана» в том случае, если нет необходимости делать различие между этими продуктами. Наше описание касается титанового шлака, синтетического рутила (> 90% TiO_2) и рутилового TiO_2 .

3.7.2 Вопросы методологии

TiO_2 производят в форме анатазного TiO_2 и рутилового TiO_2 . Формы TiO_2 отличаются по своей кристаллической структуре и чистоте конечного продукта. Анатазный TiO_2 можно получать обработкой ильменита (особенно титаната железа ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$)) серной кислотой (сульфатный способ) или из титанового шлака. Уравнения основных реакций для способа с кислотным разложением (Lowenheim и Moran, 1975; стр. 814):

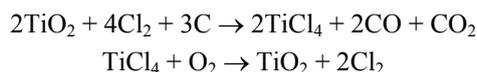


При сульфатном способе производства не образуются значительных выбросов парниковых газов.

Существует три способа, применяемых для производства TiO_2 , которые дают выбросы парниковых газов: производство титанового шлака в электродуговых печах, производство синтетического рутила по способу Бечера и производство рутилового TiO_2 по хлоридному способу.

Титановый шлак, используемый для получения анатазного TiO_2 , производят методом плавки ильменита в электродуговых печах. Если используется титановый шлак, то стадия восстановления в кислой среде не требуется, поскольку при плавке в электродуговой печи уменьшается содержание трёхвалентного железа, которое присутствует в ильмените в качестве примеси. Рутиловый TiO_2 можно получить путём последующей обработки анатазного TiO_2 . Выбросы промышленного процесса являются следствием использования восстановителя.

При производстве синтетического рутила по способу Бечера может выделяться CO_2 . В этом процессе оксид железа в составе ильменита восстанавливается до металлического железа, которое затем вновь окисляется до оксида железа; диоксид титана выделяется в виде синтетического рутила 91- 93%-ной чистоты (Chemlink, 1997). В качестве восстановителя применяется каменный уголь, и выбросы CO_2 следует рассматривать как выбросы от промышленных процессов. Основной способ производства рутилового TiO_2 – это хлоридный способ. Рутиловый TiO_2 получают карботермическим хлорированием рутиловой руды или синтетического рутила с образованием тетрахлорида титана (TiCl_4) и окислением паров TiCl_4 до TiO_2 в соответствии со следующими реакциями (Kirk-Othmer, 1999; стр.2017):



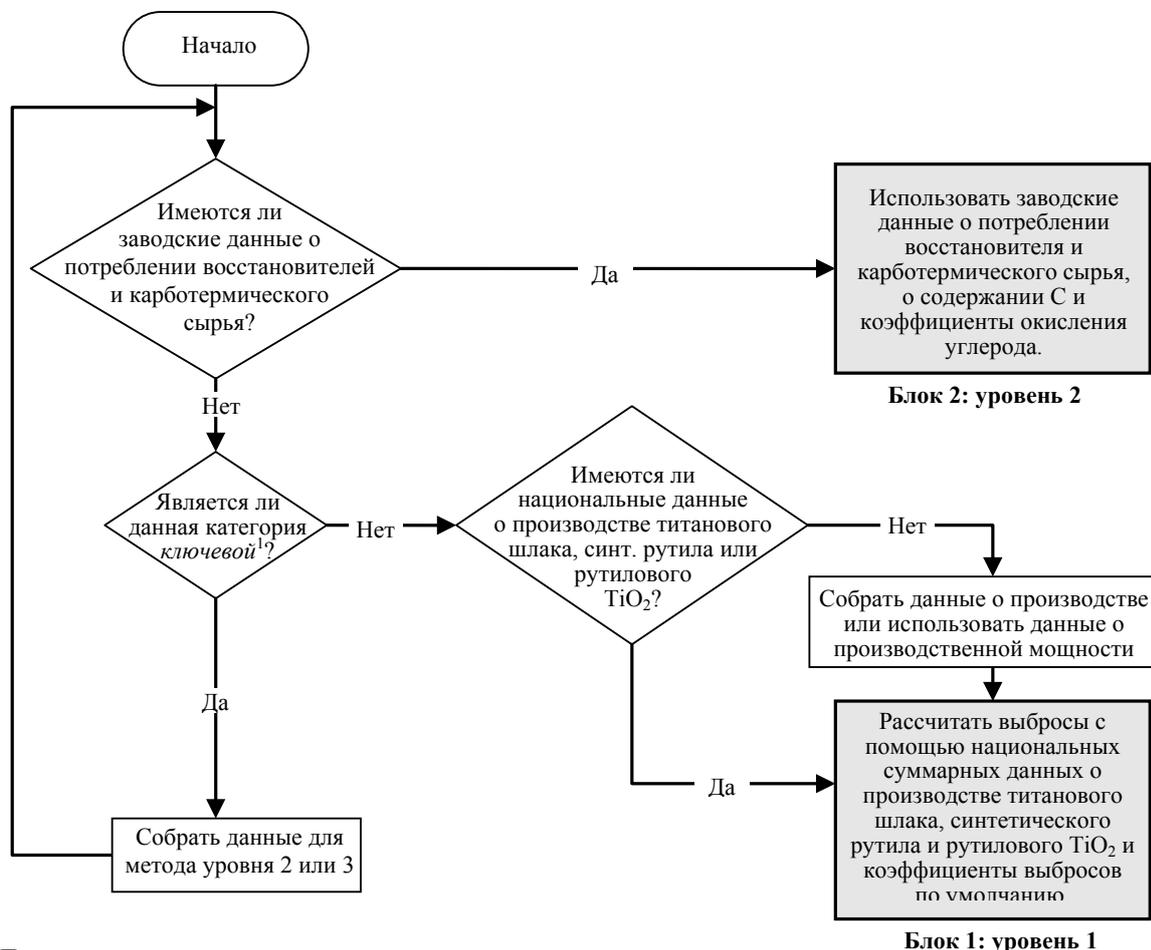
На основании стехиометрии и при условии полной конверсии углерода сырья в CO_2 (через последующую стадию превращения CO в избытке воздуха) коэффициент выбросов CO_2 не может быть меньше 0,826 тонны CO_2 на тонну TiO_2 (поскольку 1,5 моля CO_2 соответствует одному молю TiO_2).

3.7.2.1 ВЫБОР МЕТОДА

В целом метод расчёта выбросов CO_2 от производства диоксида титана одинаков, независимо от типа TiO_2 , поскольку выбросы зависят от количества восстановителя или карботермического сырья. Выбор

метода в *эффективной практике* зависит от национальных условий, см. схему принятия решений на рисунке 3.6. Выбросы CO₂ от промышленного процесса при производстве TiO₂ происходят в первую очередь в результате окисления углерода анода при производстве титанового шлака, в результате окисления угля при производстве синтетического рутила по способу Бечера и в результате окисления нефтяного кокса при производстве рутилового TiO₂ по хлоридному способу. carbothermal

Рисунок 3.6 Схема принятия решений по оценке выбросов CO₂ от производства диоксида титана



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).

Методы подразделяются в зависимости от наличия данных на уровне завода.

МЕТОД УРОВНЯ 1

В методе уровня 1 используют коэффициенты выбросов по умолчанию на единицу продукции, умноженные на данные о деятельности взятые из национальных статистик. Основное уравнение для расчёта выбросов CO₂:

УРАВНЕНИЕ 3.12
ВЫБРОСЫ CO₂ ОТ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОГО ШЛАКА, СИНТЕТИЧЕСКОГО РУТИЛА И РУТИЛОВОГО TiO₂ – УРОВЕНЬ 1

$$E_{CO_2} = \sum_i (AD_i \cdot EF_i)$$

Где

E_{CO_2} = выбросы CO₂, тонны

AD_i = производство титанового шлака, синтетического рутила или рутилового TiO_2 (продукт i), тонны

EF_i = выбросы CO_2 на единицу продукции титанового шлака, синтетического рутила или рутилового TiO_2 (продукт i), тонны CO_2 /тонну продукта

МЕТОД УРОВНЯ 2

Выбросы можно рассчитать на основании потребления восстановителя для электродного углерода (титановый шлак), угля (синтетический рутил) в процессе Бечера и карботермического сырья (нефтяной кокс) для получения рутилового TiO_2 по хлоридному способу. В методе уровня 2 для расчёта выбросов используют данные на уровне завода о количестве восстановителя и карботермического сырья:

УРАВНЕНИЕ 3.13
ВЫБРОСЫ CO_2 ОТ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОГО ШЛАКА, СИНТЕТИЧЕСКОГО РУТИЛА И РУТИЛОВОГО TiO_2 – УРОВЕНЬ 2

$$E_{CO_2} = \sum_i (AD_i \cdot CCF_i \cdot COF_i \cdot 44/12)$$

Где

E_{CO_2} = выбросы CO_2 , кг

AD_i = количество восстановителя или карботермического сырья i , ГДж

CCF_i = коэффициент углеродного содержания для восстановителя или карботермического сырья i , кг С/ГДж

COF_i = коэффициент окисления углерода для восстановителя или карботермического сырья i , дробь

Для того чтобы добиться максимальной точности, в *эффективной практике* применяют уравнение 3.13 на уровне завода с использованием всех необходимых данных от операторов заводов.

Если информация на уровне завода не доступна, то в *эффективной практике* используют коэффициенты выбросов CO_2 по умолчанию для синтетического рутила и рутилового TiO_2 из таблицы 3.9. Коэффициент по умолчанию для титанового шлака не определён из-за слишком малого числа заводов.

ТАБЛИЦА 3.9 КОЭФФИЦИЕНТЫ ПО УМОЛЧАНИЮ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА (ТОННЫ CO_2 НА ТОННУ ПРОДУКТА)	
Продукт	Коэффициент выбросов и соответствующая ему неопределённость (тонны CO_2 /тонну продукта)
Титановый шлак ¹	Нет данных
Синтетический рутил ²	1,43 (\pm 10%)
Рутиловый диоксид титана (хлоридный способ) ³	1,34 (\pm 15%)
Источник: ¹ Коэффициент выбросов по умолчанию не определён, поскольку существует всего два завода - Richards Bay в Южной Африке и Allard Lake в Канаде, следовательно, данные этих заводов конфиденциальные. <i>Эффективная практика</i> предусматривает включение заводских оценок выбросов в национальные кадастры парниковых газов этих стран. ² Рассчитано на основании данных, полученных от Nuka Resources. ³ Адаптировано из EIPPCB (2004а; стр.99).	

**Блок 3.6
Двойной учёт**

Во избежание двойного учёта, количества электродного углерода, угля-восстановителя и нефтяного кокса, израсходованные по хлоридному способу, следует вычесть из количества энергетического и неэнергетического использования, указанного в секторе «Энергетика».

3.7.2.2 ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ**МЕТОД УРОВНЯ 1**

Если информация на уровне завода не доступна, то в *эффективной практике* используют коэффициенты по умолчанию. Эти значения по умолчанию часто представляют собой срединное или среднее значение совокупности данных (в соответствии с мнением экспертов). Насколько точно они соответствуют фактическим заводским коэффициентам выбросов не известно. Коэффициенты по умолчанию для промышленных процессов представлены в таблице 3.9; их следует использовать только в тех случаях, когда нет данных на уровне завода. Коэффициенты по умолчанию основаны на оценках количества восстановителя или карботермического сырья на единицу продукции, при условии полной конверсии углеродного содержания в CO₂.

МЕТОД УРОВНЯ 2

Данные на уровне завода - это наиболее точные данные для расчёта выбросов CO₂ при производстве диоксида титана. Для метода уровня 3 содержание углерода в восстановителе и карботермическом сырье, а также пропорция окисленного углерода являются ключевыми переменными для расчёта коэффициентов, необходимых для расчёта выбросов CO₂.

3.7.2.3 ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

По правилам *эффективной практики* данные о производстве собирают на таком уровне детализации, который позволяет использовать метод уровня 2. При использовании методов важно провести чёткое разграничение между продуктами, чтобы не допустить умножения неправильного коэффициента выбросов на данные о деятельности.

МЕТОД УРОВНЯ 1

Для метода уровня 1 требуются данные о национальном производстве титанового шлака, синтетического рутила и рутилового TiO₂. Если нет данных на уровне страны, то можно использовать информацию о производственной мощности, при этом выбросы рассчитывают с использованием коэффициентов выбросов по умолчанию. В *эффективной практике* суммарную производственную мощность страны умножают на коэффициент использования мощностей 80% ± 10% (т.е. от 70 до 90%).

МЕТОД УРОВНЯ 2

Заводские данные о деятельности, которые необходимы для метода уровня 2, включают общее потребление восстановителя, общее потребление углеродных электродов и общее потребление карботермического сырья. По правилам *эффективной практики* собирают также данные об общем производстве титанового шлака, общем производстве синтетического рутила и общем производстве рутилового TiO₂. Собранные данные о производстве позволяют сравнить, как меняется во времени количество сырья на единицу продукта, а также дают хорошую основу для проверки согласованности временного ряда. Если используются коэффициенты выбросов на уровне завода, то в рамках *эффективной практики* собирают данные о производстве на уровне завода. Полагают, что данные о производстве на уровне завода имеют точность ±2% благодаря точности экономической информации. Если нет данных на уровне завода, то можно использовать национальные данные о производстве.

3.7.2.4 ПОЛНОТА

Для полного учёта производства диоксида титана необходимы данные обо всех выбросах от всех источников, включая титановый шлак, синтетический рутил и рутиловый TiO₂. Выбросы CO₂ являются основными выбросами этого промышленного процесса. Для того чтобы учесть выбросы NO_x, CO и SO₂

от этой категории источника, см. руководство в главе 7 тома 1 (Общие руководящие указания и отчётность).

3.7.2.5 РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Выбросы CO₂ следует пересчитать за все годы, когда менялись методы расчёта выбросов (например, если составители кадастра переходят от использования значений по умолчанию к фактическим значениям, определённым на уровне завода). Если данные на уровне завода (включая заводские данные о производстве) не доступны для всех лет временного ряда, то необходимо выяснить, как текущие данные могут быть использованы для пересчёта выбросов за прошлые годы. Если работа завода не претерпела значительных изменений, то допустимо применять текущие коэффициенты выбросов на уровне завода к данным о производстве за прошлые годы. Пересчёт требуется для того, чтобы гарантировать, что все изменения в трендах выбросов реальны и не являются результатом смены методики расчёта. По правилам *эффективной практики* следует пересчитать временной ряд в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.7.3 Оценка неопределённостей

3.7.3.1 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Неопределённости для значений по умолчанию были выведены на основании мнения экспертов. В *эффективной практике* оценку неопределённостей проводят на уровне завода – такие неопределённости должны быть меньше, чем неопределённости, связанные со значениями по умолчанию.

3.7.3.2 НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Если данные о деятельности получают с заводов, то оценки неопределённостей можно получить от производителей. Они включают оценки неопределённостей для использования восстановителя, количества карботермического сырья и данных о производстве. Данные, полученные от национальных статистических агентств, обычно не содержат оценки неопределённостей. В *эффективной практике* принято запрашивать у национальных статистических агентств информацию об ошибках выборки. Если национальные статистические агентства собирают данные от множества предприятий по производству диоксида титана, то считается, что неопределённости в национальных статистиках не отличаются от неопределённостей, установленных в результате консультаций на уровне завода. Если значения неопределённостей не доступны из других источников, то можно применить значение по умолчанию $\pm 5\%$.

3.7.4 Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация

3.7.4.1 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят в соответствии рекомендациями главы 6 тома 1. Процедуры контроля качества и обеспечения качества применимы в более широком масштабе, если для определения выбросов используются методы высокого уровня. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1.

Сравнение коэффициентов выбросов

Составители кадастра должны проверить, попадают ли рассчитанные коэффициенты выбросов в диапазон коэффициентов выбросов по умолчанию, установленный для метода уровня 1; они также должны убедиться в том, что эти коэффициенты выбросов согласуются со значениями, рассчитанными по результатам химических анализов процесса. Например, интенсивность образования CO₂ на единицу рутилового TiO₂ по хлоридному способу должна быть не менее 0,826 тонны CO₂ на тонну рутилового TiO₂. Если коэффициенты выбросов выходят за установленный диапазон по умолчанию, то по правилам *эффективной практики* надо выявить и задокументировать, какие производственные условия отвечают за это отклонение.

После того как собраны измерения выбросов с отдельных заводов, следует убедиться в том, что они были получены в соответствии с принятыми национальными или международными стандартами. Процедуры КК, которые используются на заводе, должны иметь прямые ссылки и должны быть включены в план КК. Если проведение измерений не согласуется со стандартами КК, то следует пересмотреть возможность использования результатов таких измерений.

3.7.4.2 ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации, необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1. Нецелесообразно включать всю документацию в национальный кадастровый отчет. При этом кадастр должен включать резюме используемых методов и ссылки на источники данных в таком виде, чтобы оценки выбросов были прозрачными и можно было воспроизвести все расчеты.

Проверка данных на уровне завода

Для аудита расчётов выбросов необходимы следующие данные на уровне завода:

- данные о деятельности, включая потребление электродного углерода (титановый шлак), угольного восстановителя (синтетический рутил), карботермического сырья (рутиловый TiO_2), а также данные о производстве титанового шлака, синтетического рутила и рутилового TiO_2 ;
- данные необходимые для вывода коэффициентов выбросов, включая содержание углерода в восстановителе (углеродные электроды и уголь) и карботермическом сырье (нефтяной кокс), а также пропорцию углерода, окисленного в процессе;
- метод расчёта и оценки;
- перечень допущений;
- документация для всех методов измерения на уровне завода и результаты измерений.

В целом данные о продукции и процессах считаются собственностью операторов, особенно если в стране имеется лишь небольшое число заводов. В *эффективной практике* применяют специальные методы (включая группирование данных) для защиты конфиденциальных данных.

3.8 ПРОИЗВОДСТВО КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

3.8.1 Введение

Кальцинированная сода (карбонат натрия, Na_2CO_3) – белое кристаллическое вещество; используется в качестве исходного материала во многих отраслях промышленности, включая производство стекла, мыла и моющих средств, целлюлозы и бумаги и при очистке воды. Диоксид углерода (CO_2) выделяется при использовании кальцинированной соды; эти выбросы учитываются как источник в той промышленности, где она применяется, см. главу 2 тома 3. CO_2 также выделяется в процессе производства кальцинированной соды, при этом количество CO_2 зависит от типа промышленного процесса. Выбросы CO_2 от производства кальцинированной соды значительно меняются в зависимости от производственного процесса. Имеется четыре разных способа коммерческого производства кальцинированной соды. Три из них – из моногидрата, из сесквикарбоната натрия (троны) и прямая карбонизация – считаются натуральными процессами. Четвёртый способ – процесс Сольве – считается синтетическим. Карбонат кальция (известняк) используется в качестве источника CO_2 в процессе Сольве. Другие области применения известняка и других карбонатов были рассмотрены в главе 2 тома 3.

3.8.2 Производство натуральной кальцинированной соды

Около 25% мирового производства приходится на производство из природных карбонатных ископаемых (натуральный процесс). Трону (основной минерал, из которого получают натуральную соду) в процессе производства кальцинируют во вращающейся печи или химически превращают в неочищенную кальцинированную соду. В этом процессе в качестве побочного продукта образуются диоксид углерода и вода. Выбросы диоксида углерода можно рассчитать по следующей химической реакции:



3.8.2.1 ВОПРОСЫ МЕТОДОЛОГИИ

ВЫБОР МЕТОДА

Выбор метода зависит от национальных условий. Выбросы можно рассчитать с помощью метода, основанного на количестве продукции (выбросы на единицу продукции) или метода, основанного на количестве сырья (выбросы на единицу сырья). Однако, если необходимые данные известны, то в *эффективной практике* используют метод, основанный на количестве сырья.

Методы подразделяются в зависимости от наличия данных на уровне завода. Метод уровня 1 основан на значениях по умолчанию и национальных статистиках, а метод уровня 2 - на данных о полном потреблении сырья или о выпуске продукции на уровне завода и заводских коэффициентах выбросов. Если проводится мониторинг или прямое измерение выбросов CO_2 , то это позволяет использовать метод уровня 3.

Метод уровня 1

При производстве натуральной кальцинированной соды CO_2 выделяется в процессе термического разложения (кальцинирования) троны ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с образованием кальцинированной соды. В соответствии с представленной выше химической реакцией, из 10,27 тон троны образуется 1 тонна диоксида углерода. Следовательно, для производства натуральной кальцинированной соды из троны, можно рассчитать количество выбросов CO_2 , зная количество израсходованной троны или количество полученной натуральной кальцинированной соды по формуле:

<p>УРАВНЕНИЕ 3.14</p> <p>ВЫБРОСЫ CO_2 ОТ ПРОИЗВОДСТВА НАТУРАЛЬНОЙ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ – УРОВЕНЬ 1</p> $E_{\text{CO}_2} = AD \cdot EF$

Где

E_{CO_2} = выбросы CO_2 , тонны

AD = количество троны, израсходованное на производство кальцинированной соды, тонны израсходованной троны или тонны продукции натуральной кальцинированной соды

EF = коэффициент выбросов на единицу израсходованной троны или единицу продукции натуральной кальцинированной соды, тонны CO₂/тонну троны или тонны CO₂/тонну продукции натуральной кальцинированной соды: EF_{трона} = 0,097 тонн CO₂/тонну троны, EF_{кальц. сода} = 0,138 тонн CO₂/тонну продукции натуральной кальцинированной соды.

Эффективная практика исключает оценку национальной статистики на полноту. Выбор метода *эффективной практики* зависит от национальных условий, как показано на рисунке 3.7. (Схема принятия решений по оценке выбросов CO₂ от производства натуральной кальцинированной соды). Если нет данных о чистоте сырьевой троны, то в *эффективной практике* делают допущение о том, что она равна 90% и используют коэффициент выбросов, показанный в уравнении 3.14.

Метод уровня 2

Для метода уровня 2 необходимо собрать полные данные о потреблении троны или производстве натуральной кальцинированной соды для каждого завода страны, а также заводские коэффициенты выбросов для потребления троны и производства кальцинированной соды. Выбросы CO₂ для каждого завода можно рассчитать с использованием любого варианта уравнения 3.14. Для заводов, для которых коэффициенты выбросов не известны, можно использовать коэффициенты выбросов по умолчанию, включённые в уравнение 3.14. Общие выбросы CO₂ равны сумме выбросов всех заводов.

Метод уровня 3

В методе уровня 3 используют данные о производстве на уровне завода, полученные прямым измерением. Общие выбросы CO₂ равны сумме выбросов всех заводов.

ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Метод уровня 1

В методе уровня 1 используют коэффициенты выбросов по умолчанию из уравнения 3.14. Коэффициенты выбросов по умолчанию выводят исходя из стехиометрического отношения между количеством произведённой кальцинированной соды и очищенного сесквикарбоната натрия, полученного из троны. Они основаны на способе производства натуральной кальцинированной соды, который сейчас в основном используется и в котором кальцинированную соду получают кальцинированием очищенного сесквикарбоната натрия.

Метод уровня 2

Для метода уровня 2 необходимы коэффициенты выбросов на уровне завода на единицу потреблённой троны или на единицу продукции натуральной кальцинированной соды. Коэффициент выбросов на уровне завода должен отражать процент чистоты троны (сырья) и натуральной кальцинированной соды (продукт); по правилам *эффективной практики* следует убедиться в том, что процент чистоты был учтён при расчете коэффициентов выбросов на уровне завода.

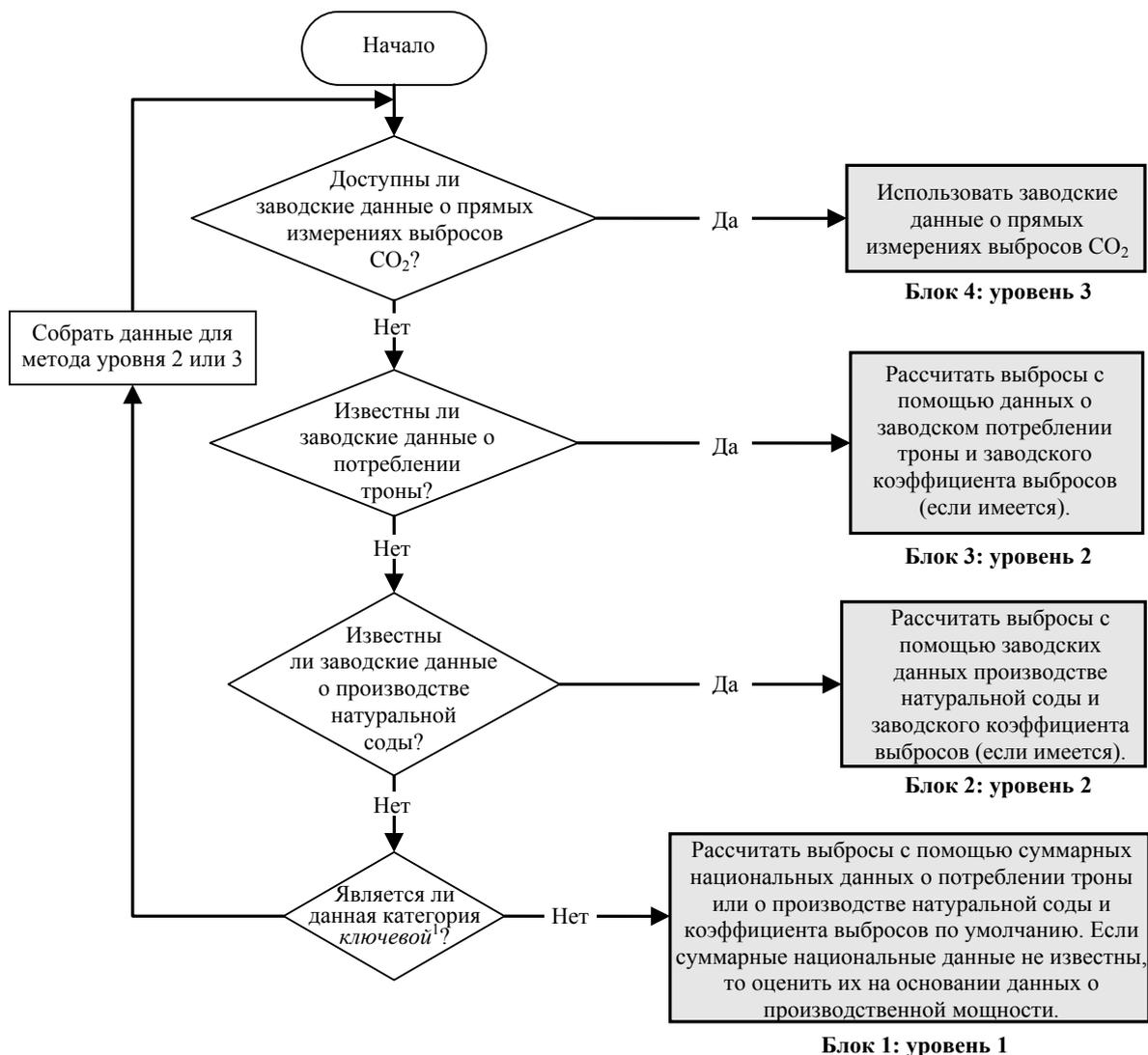
ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

По правилам *эффективной практики* данные о производстве собирают на таком уровне детализации, который позволяет использовать метод уровня 2. При использовании этого метода важно сделать чёткое разграничение между продуктами, чтобы не допустить умножения неправильного коэффициента выбросов на данные о деятельности.

Метод уровня 1

Для метода уровня 1 необходимо собрать данные о национальном потреблении троны или национальном производстве натуральной кальцинированной соды. Если нет данных на уровне страны, то можно использовать информацию о производственной мощности; при этом выбросы рассчитывают с использованием коэффициентов выбросов по умолчанию. В *эффективной практике* суммарную производственную мощность страны умножают на коэффициент загрузки мощностей 80% ± 10% (т.е. от 70 до 90%).

Рисунок 3.7 Схема принятия решений по оценке выбросов CO₂ от производства натуральной кальцинированной соды.



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).

Метод уровня 2

Для метода уровня 2 необходимо собрать данные о деятельности на уровне завода. Наиболее важными являются данные о количестве троны, израсходованной для производства кальцинированной соды, и о количестве полученной натуральной кальцинированной соды для каждого завода. Несмотря на то, что данные о производстве кальцинированной соды не используется в расчётах, основанных на количестве троны, в рамках *эффективной практики* эти данные следует собирать и записывать, чтобы можно было проследить, как меняется во времени количество сырья на единицу продукта; кроме того, эти данные дают хорошую основу для проверки согласованности временного ряда.

ПОЛНОТА

Полнота данных о деятельности (например, об использовании троны) является важнейшим показателем *эффективной практики*. Поэтому в *эффективной практике* делают оценку национальной статистики на полноту. Если доступны данные на уровне завода, в *эффективной практике* эти данные группируют и сверяют результат с данными на национальном уровне. Такая практика позволяет выяснить, не был ли пропущен какой-либо производитель кальцинированной соды, и гарантировать, что все промышленные процессы в стране были учтены. Если нет данных на уровне завода, то для характеристики полноты выбросов в *эффективной практике* используют данные о производственной мощности и данные национальной статистики.

РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Эффективная практика предусматривает расчёт выбросов от производства кальцинированной соды с использованием одного и того же метода для каждого года временного ряда. Если имеются данные для более строгого метода для всех лет временного ряда, то по правилам *эффективной практики* следует сделать пересчёт в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.8.2.2 ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЕЙ

НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Стехиометрическое отношение – это точное число, и если предположить, что сырьё и продукт имеют 100%-ную чистоту, тогда неопределённость коэффициента выбросов по умолчанию будет ничтожно низкой. Однако коэффициенты по умолчанию не учитывают процент чистоты троны (сырья) или кальцинированной соды (продукта) и поэтому считается, что в обоих случаях это даёт согласованную завышенную оценку выбросов. Как отмечалось выше, если нет данных о чистоте сырьевой троны, то в *эффективной практике* делают допущение о том, что она равна 90% и используют коэффициент выбросов, показанный в уравнении 3.14. По правилам *эффективной практики* необходимо разрабатывать оценки неопределённостей на основе данных на уровне завода.

НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Данные о деятельности получают с заводов, а оценки неопределённостей можно получить от производителей. Они включают неопределённости оценок для троны и натуральной кальцинированной соды. Данные, полученные от национальных статистических агентств, обычно не содержат оценки неопределённостей. В *эффективной практике* принято запрашивать у национальных статистических агентств информацию об ошибках выборки. Если национальные статистические агентства собирают данные от множества предприятий по производству кальцинированной соды, то считается, что неопределённости в национальных статистиках не отличаются от неопределённостей, установленных в результате консультаций с заводами. Если значения неопределённостей не доступны из других источников, то можно применить значение по умолчанию $\pm 5\%$.

3.8.2.3 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА (ОК/КК), ОТЧЁТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят на основании требований, изложенных в главе 6 тома 1, и мнения экспертов о полученных оценках выбросов. Дополнительный контроль качества, согласно описанию в томе 1, и процедуры по обеспечению качества также могут быть применены, особенно если для определения выбросов в этой категории источников используются методы высокого уровня. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1.

Сравнение оценок выбросов, полученных разными методами

Если используется восходящий метод, то составители кадастра должны сравнить оценки выбросов с оценками, рассчитанными по нисходящему методу. Результаты таких сравнений должны быть записаны во внутренней документации, включая объяснение возможных несовпадений.

ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации, необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1. Нецелесообразно включать всю документацию в национальный кадастровый отчёт. Тем не менее, кадастр должен включать резюме используемых методов и ссылки на источники данных, а также всю информацию, которая нужна для воспроизведения расчётов.

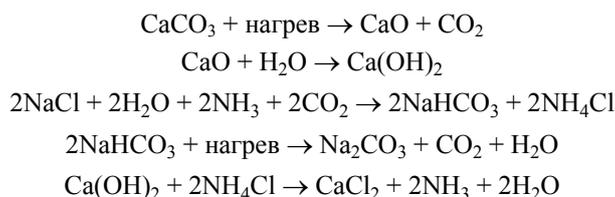
По правилам *эффективной практики* помимо выбросов следует включить в отчёт данные о деятельности, которые были использованы для расчётов (расход троны) и соответствующие коэффициенты выбросов, а также все допущения, принятые при выводе этих коэффициентов.

В *эффективной практике*, чтобы сохранить внутреннюю согласованность выбросов во временном ряду, делают пересчёт всего временного ряда каждый раз, когда меняется национальные методы расчёта. Если информация о продукции является конфиденциальной, то оценки можно сгруппировать в минимальной (насколько это возможно) степени для сохранения конфиденциальности.

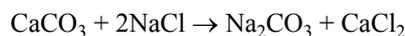
Кроме того, составители кадастра должны задокументировать процедуры ОК/КК.

3.8.3 Производство кальцинированной соды по способу Сольве

Около 75% мирового производства кальцинированной соды составляет синтетическая кальцинированная сода, получаемая из хлорида натрия. Раствор хлорида натрия, известняк, доменный кокс и аммиак используются в процессе Сольве в качестве сырьевых материалов в серии реакций, приводящих к образованию кальцинированной соды. При этом аммиак возвращается в цикл и теряется лишь в небольшом количестве. Последовательность реакций в процессе Сольве можно описать следующим образом:



Суммарная реакция выглядит так:



В серии реакций, показанных выше, CO_2 выделяется в двух стадиях пиролиза. Образующийся CO_2 улавливают, сжимают и направляют в башни осаждения Сольве, где CO_2 поглощается смесью солевого раствора (водного раствора NaCl) и аммиака. Хотя CO_2 образуется как побочный продукт, его извлекают и возвращают в процесс на стадии карбонизации, поэтому теоретически процесс нейтральный, т.е. выделение CO_2 равно потреблению CO_2 .

На практике некоторое количество CO_2 улетает в атмосферу при производстве по способу Сольве, поскольку образуется больше CO_2 , чем требуется стехиометрически. Избыток CO_2 возникает при кальцинировании известняка с доменным коксом. Известняк соединяется с коксом в количестве около 7% от веса известняка.

Оценка выбросов CO_2 для отдельно стоящего завода кальцинированной соды должна быть основана на общем балансе CO_2 для всего химического процесса. Для проведения инвентаризации можно использовать упрощённый вариант баланса, который предполагает, что выбросы CO_2 происходят от стехиометрического окисления углерода кокса. Производство кальцинированной соды по аммиачному способу Сольве относится к деятельности химической промышленности, поэтому выбросы следует учитывать в секторе «Промышленные процессы и использование продуктов» (ППИП).

Блок 3.7 Двойной учёт

Во избежание двойного учёта выбросы CO_2 от производства кальцинированной соды должны быть учтены в **секторе ППИП**, а не в **секторе «Энергия»**. Кокс, применяемый в производственном процессе, должен быть вычтен из **сектора «Энергетика»** как неэнергетическое использование кокса.

3.8.3.1 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА (ОК/КК), ОТЧЁТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Отнесение выбросов от использования доменного кокса в процессе Сольве к **сектору «Энергетика»** означает, что методика оценки этих выбросов не была включена в **сектор «Промышленные процессы и использование продуктов»**. Тем не менее, данные о производстве кальцинированной соды по способу Сольве следует собирать и комплектовать, чтобы гарантировать, что все данные о производстве кальцинированной соды по этому способу доступны для записи, отчётности, архивирования и сравнения с национальными статистиками по использованию кальцинированной соды.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят в соответствии рекомендациями главы 6 тома 1. Можно также применять дополнительный контроль качества, согласно описанию в томе 1, и процедуры по обеспечению качества. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1.

ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1. Нецелесообразно включать всю документацию в национальный кадастровый отчёт. Тем не менее, кадастр должен включать резюме используемых методов и ссылки на источники, а также всю информацию необходимую для воспроизведения расчётов.

3.9 НЕФТЕХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО И ПРОИЗВОДСТВО САЖИ

3.9.1 Введение

В нефтехимической промышленности в качестве сырья используются ископаемые виды топлива (например, природный газ) или продукты перегонки нефти (например, нефтя). В этом разделе представлено руководство по оценке выбросов от производства метанола, этилена и пропилена², этилендихлорида, окиси этилена и акрилонитрила. Эти нефтехимические продукты рассмотрены подробно, поскольку их мировое производство и связанные с ним выбросы парниковых газов довольно велики. Однако эти химические вещества не охватывают всю нефтехимическую промышленность. Существуют также другие нефтехимические процессы, в которых выделяется небольшое количество парниковых газов и для которых не предусмотрено специальное руководство (например, для производства стирола).

В этот раздел также включено руководство по инвентаризации выбросов от производства сажи. Сажа не считается нефтехимическим продуктом; однако в процессе производства сажи используется нефтехимическое сырьё. Выбросы от производства сажи меньше, чем от нефтехимических процессов, но могут быть значительными в некоторых странах.

В приложении к разделу 3.9 рассмотрены примеры исходного сырья для производства метанола, этилена и пропилена, этилендихлорида, окиси этилена, акрилонитрила и сажи.

Отнесение и отчётность

В рамках нефтехимической промышленности и производства сажи первичные ископаемые виды топлива (природный газ, нефть, уголь) используются для неэнергетических целей для получения нефтехимических продуктов и сажи. Использование этих первичных ископаемых видов топлива включает сжигание части углеводородного содержания для получения тепла и производства вторичного топлива (например, отходящих газов).

Выбросы от сжигания топлива, полученного из исходного сырья, должны быть отнесены к категории источников в секторе ППИП. Однако, если это топливо не используется внутри категории источника, а транспортируется в другое место с целью сжигания (например, для районного теплоснабжения), то выбросы следует учитывать в соответствующей категории источников в секторе «Энергетика». Рассматриваемые здесь производства включены в категорию источников «Химическая промышленность» (2B1 – 2B10), см. рисунок 1.1 (Промышленные процессы и использование продуктов) в главе 1 этого тома. Кроме того, неэнергетическое использование топлива было рассмотрено в главах 1 и 5 этого тома.

Обратите внимание, что национальные энергетические статистики могут включать всё сжигание ископаемого топлива (включая природный газ, нефть и уголь) и вторичного топлива (например, промышленные отходящие газы) с целью получения энергии. Важно исследовать, было ли включено в национальную энергетическую статистику топливо, использованное в нефтехимической промышленности. Если было включено, то выбросы от нефтехимических процессов следует вычесть из выбросов, рассчитанных для сектора «Энергетика», чтобы не допустить двойного учёта. Это особенно справедливо для этилена и метанола, для которых потребление первичного топлива (например, природного газа, этана, пропана) в качестве сырья может быть включено в национальные энергетические статистики.

Если на предприятии установлена и используется технология улавливания диоксида углерода (CO₂), то в *эффективной практике* следует вычесть количество улавливаемого CO₂ при расчётах выбросов более высокого уровня. По умолчанию считается, что CO₂ не улавливается и не размещается на хранение. Любая методика, которая учитывает улавливание CO₂, должна предполагать, что выбросы CO₂ улавливаемые при производстве, могут быть связаны как со сжиганием, так и с технологическим процессом. Если необходимо проводить отдельный учёт выбросов от промышленных процессов и от сжигания, то составители кадастра должны гарантировать, что одни и те же количества CO₂ не были учтены дважды. В таких случаях общее количество улавливаемого CO₂ лучше указывать в соответствующих категориях сжигания топлива и категориях источников ППИП пропорционально

² Обратите внимание, что нет отдельной методики инвентаризации для пропилена. Пропилен рассматривается как сопутствующий продукт производства этилена.

количествам CO_2 , произведённым в этих категориях источников. Дополнительную информацию об улавливании и хранении CO_2 см. в разделе 1.2.2 тома 3, более детальная информация об улавливании и хранении представлена в разделе 2.3.4 тома 2.

Уловленный где-то в другом месте CO_2 может использоваться в нефтехимическом процессе в качестве сырья; при этом в самом нефтехимическом процессе также может быть уловлен CO_2 . Это может стать причиной двойного учёта. Например, некоторые заводы метанола используют побочный CO_2 , уловленный из других промышленных процессов, в качестве сырья для производства метанола. Для того чтобы не допустить двойного учёта, количество уловленного CO_2 не включают в выбросы CO_2 от процесса, в котором он был уловлен.

МЕТАНОЛ

Почти всё мировое производство метанола получают методом парового реформинга природного газа. В паровом реформинге и реакции сдвига образуется «синтез-газ», который состоит из CO_2 , монооксида углерода (CO) и водорода (H_2). При производстве метанола из природного газа образуются метанол и побочный продукт CO_2 , а также CO и H_2 из синтез-газа. Существует несколько альтернативных способов производства метанола из природного газа и другого сырья. К их числу относятся конвенционный реформинг, комбинированный реформинг и частичное окисление. В приложении к разделу 3.9 (приложение 3.9А) показана технологическая схема для одного из примеров производства метанола из исходного сырья. Описание процесса производства метанола см. в блоке 3.8 далее.

ЭТИЛЕН

Почти всё мировое производство этилена получают методом парового крекинга нефтехимического сырья. Этилен можно получать паровым крекингом нефтехимического сырья на нефтехимических заводах, а также методом крекинга или в других процессах, осуществляемых на нефтеперегонных заводах. В процессе производства этилена методом парового крекинга образуются также вторичные продукты, в том числе пропилен и бутadiен. Описание процесса парового крекинга для производства этилена см. в блоке 3.9 далее.

ЭТИЛЕНДИХЛОРИД И ХЛОРИСТЫЙ ВИНИЛ

Почти весь этилендихлорид (1,2-дихлорэтан) в мире производят методом прямого хлорирования или оксихлорирования этилена, либо комбинацией этих двух методов (которая называется «сбалансированный процесс»). В приложении к разделу 3.9 (приложение 3.9А) показана технологическая схема для одного из примеров получения этилендихлорида из исходного сырья. Описание процессов производства этилендихлорида и хлористого винила см. в блоке 3.10 далее. Обратите внимание, что химическое соединение «этилендихлорид» имеет второе название – 1,2-дихлорэтан. Химическое соединение «дихлорэтилен» (второе название «1,2-дихлорэтан») – это другое вещество.

ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

Окись этилена ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) получают реакцией этилена с кислородом в присутствии катализатора. Побочный продукт (CO_2) реакции прямого окисления исходного этилена извлекается из удаляемого потока процесса с использованием оборотного раствора карбоната, и извлечённый CO_2 может быть выброшен в атмосферу или использован (например, в пищевой промышленности). Кислород может подаваться в процесс либо вместе с воздухом, либо в чистом виде (без воздуха). В приложении к разделу 3.9 (приложение 3.9А) показана технологическая схема для одного из примеров получения окиси этилена из исходного сырья. Описание процесса производства окиси этилена см. в блоке 3.11 далее.

Блок 3.8**ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА****Конвенционный реформинг**

Конвенционный реформинг, предназначенный для метанола, включает паровой реформинг (который может быть представлен либо одной установкой реформинга, либо установками первичного и вторичного реформинга) и синтез метанола. Суммарные уравнения реакций для конвенционного реформинга следующие:

<u>Паровой реформинг</u> $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + (m/2 + n) \text{H}_2$	<u>Реакция сдвига</u> $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	<u>Производство метанола</u> $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
---	--	---

<u>Реформинг/реакция сдвига</u> $2 \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2$	<u>Производство метанола</u> $\text{CO} + \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
--	---

Избыточный водород из этого процесса и продувочный газ метанольного процесса, содержащий метан (CH_4) и неметановые летучие органические соединения (ЛНОС), извлекают и сжигают с целью получения энергии (главным образом в рамках производства метанола) для производства технологического пара и/или электроэнергии для поддержания процесса. В конвенционном реформинге может использоваться CO_2 , уловленный в других промышленных процессах, как дополнительное сырьё для производства метанола.

Комбинированный реформинг

В комбинированном реформинге сочетается конвенционный реформинг и частичное каталитическое окисление. Реакции частичного каталитического окисления:

<u>Реакция получения метанола методом парового реформинга</u> $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	<u>Реакция окисления сырья</u> $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$
---	---

В процессе комбинированного реформинга образуется синтез-газ, в котором соотношение водорода и монооксида углерода (CO) и CO_2 более сбалансированное, чем в конвенционном реформинге, и не образуется газовый поток водорода для извлечения энергии. В комбинированном реформинге образуется газ продувки, содержащий CH_4 , который сжигают с целью получения энергии для метанольного процесса.

Другие способы производства

Метанол можно также получать методом частичного окисления нефти, угля или нефтехимического сырья, либо газификацией угля до синтез-газа; однако эти виды сырья и процессы в настоящее время составляют лишь небольшую часть в мировом объёме производства метанола.

Блок 3.9**ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА****Паровой крекинг**

Основная химическая реакция производства этилена:

Дегидрирование этана до этилена



Типы и смеси сырьевых материалов, используемые в паровом крекинге для производства этилена, варьируются в зависимости от региона и включают этан, пропан, бутан, нефть, газойль и другое нефтехимическое сырьё. В США этилен в основном производится методом парового крекинга этана, а в Европе, Корее и Японии – методом парового крекинга нефти. Паровой крекинг нефтехимического сырья с целью получения этилена также даёт другие ценные (коммерческие) нефтехимические продукты, в том числе пропилен, бутadiен и ароматические соединения. Наибольшее количество пропилена в мире производится в виде побочного продукта производства этилена; пропилен извлекают либо из установок парового крекинга, либо из установок флюид-каталитического крекинга на нефтеперегонных заводах. Установки парового крекинга, в которых в качестве исходного сырья используется нефть, дают самое большое количество пропилена. Существуют и другие технологии производства пропилена, в том числе каталитическое дегидрирование пропана. Обратите внимание, что методы оценки выбросов в этом разделе относятся только к производству этилена и пропилена в установках парового крекинга и не относятся к другим технологиям производства этилена или пропилена. В процессе парового крекинга также образуются побочные продукты водород и углеводороды C4+, которые обычно сжигают для получения энергии для процесса.

(Houdek, 2005: рисунок 1 на стр. 3, стр. 4)

Блок 3.10**ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНДИХЛОРИДА И ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА****Прямое хлорирование и оксихлорирование**

Прямое хлорирование включает газофазную реакцию этилена с хлором с образованием этилендихлорида. Прямое оксихлорирование включает газофазную реакцию этилена с хлористым водородом и кислородом с образованием этилендихлорида и воды. Этилендихлорид затем подвергается крекингу с образованием хлористого винила и соляной кислоты. В процессе оксихлорирования образуется отходящий газ, содержащий побочный продукт CO₂, образованный в результате прямого окисления исходного этилена.

Уравнения основных реакций прямого хлорирования и оксихлорирования следующие:

<u>Прямое хлорирование</u> $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	<u>Реакция оксихлорирования</u> $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{HCl}$ $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [$\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$]	<u>Этилендихлорид>хлористый винил</u> $2 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{CHCl} + 2 \text{HCl}$
--	---	---

Блок 3.10 (ПРОДОЛЖЕНИЕ)**ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНДИХЛОРИДА И МОНОМЕРА ХЛОРИСТЫЙ ВИНИЛ****Сбалансированный процесс**

Комбинация прямого хлорирования с образованием этилендихлорида и крекинга этилендихлорида с образованием мономера хлористый винил и избытка хлористого водорода. При оксихлорировании хлористый водород расходуется. Поэтому предприятия по выпуску этилендихлорида/мономера хлористый винил могут использовать «сбалансированный способ», сочетающий прямое хлорирование и оксихлорирование. При «сбалансированном процессе» образуется отходящий газ, содержащий побочный продукт CO₂, образованный в результате прямого окисления исходного этилена.

Уравнения основных реакций для «сбалансированного» производства мономера хлористый винил из этилена:

<u>Реакция с образованием этилендихлорида – хлористого винила</u> $2 \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{CHCl} + \text{H}_2\text{O}$	<u>Реакция окисления сырья</u> $[\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}]$
--	--

Прямое хлорирование и оксихлорирование с образованием этилендихлорида протекают не со 100%-ным расходом исходного этилена. Около 3% исходного этилена не конвертируется в этилендихлорид, а превращается либо в CO₂ (в результате прямого окисления в рамках оксихлорирования), либо в другие хлорированные углеводороды (либо в процессе оксихлорирования, либо в процессе прямого хлорирования). Отходящий газ процесса, содержащий другие хлорированные углеводороды, обычно подвергается обработке, перед тем как быть выброшенным в атмосферу. Хлорированные углеводороды превращаются в CO₂ в процессе термического или каталитического окисления. Большинство заводов по производству этилендихлорида/мономера хлористый винил используют энергию, которая выделяется при сжигании отходящих газов или отработанных газов процесса.

Блок 3.11**ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ОКСИ ЭТИЛЕНА**

Уравнения основных химических реакций производства моноэтиленгликоля и получения окиси этилена из этилена:

<u>Реакция синтеза окиси этилена</u> $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	<u>Реакция окисления сырья</u> $\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	<u>Производство моноэтиленгликоля</u> $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$
--	--	---

Селективность процесса получения окиси этилена определяется как соотношение процессов образования окиси этилена и побочного продукта (в тоннах потребленного этилена на тонну продукции окиси этилена). Комбинированная реакция образования окиси этилена и побочного продукта CO₂ экзотермична; тепло, выделяемое в этой реакции, используется для получения пара для процесса. В процессе получения окиси этилена также образуются другие жидкие и газообразные побочные продукты (например, этан), которые можно сжечь для получения энергии в рамках процесса. Количество CO₂ и других побочных продуктов, получаемых в процессе, и количество пара, получаемого в процессе, зависит от селективности процесса.

Окись этилена используется в качестве сырья при производстве гликолей, гликолевых эфиров, спиртов и аминов. Около 70% производимой в мире окиси этилена используется для получения гликолей, в том числе моноэтиленгликоля.

АКРИЛОНИТРИЛ

Более 90% мирового акрилонитрила (винилцианида) производится методом прямого аммоксидирования аммиаком (NH₃) и кислородом в присутствии катализатора. Этот процесс называется способ SOHIO, по названию компании Standard Oil Company of Ohio (SOHIO). Акрилонитрил можно также получать

аммоксидированием пропана или прямой реакцией пропана с перекисью водорода. Прямой пропан-пероксидный способ был коммерциализирован компанией British Petroleum (BP) и другими производителями (DOE, 2000). Однако, характеристики процесса производства акрилонитрила из пропана не известны. Поэтому методическое руководство по этому процессу не рассматривается в этом документе. В приложении к разделу 3.9 (приложение 3.9А) показана технологическая схема для одного из примеров получения акрилонитрила из пропилена. Описание процесса производства акрилонитрила см. в блоке 3.12 далее.

Блок 3.12

ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА АКРИЛОНИТРИЛА

Способ SOHIO

Способ SOHIO - это реакция в псевдоожигенном слое химически чистых пропилена, аммиака и кислорода в присутствии катализатора. Катализатор представляет собой смесь оксидов тяжёлых металлов (включая висмут и молибден). Акрилонитрил образуется в процессе как первичный продукт, а ацетонитрил (метилцианид) и циановодород (HCN) – как вторичные продукты. Выход первичного продукта (акрилонитрила) зависит частично от типа катализатора и от типа процесса. В процессе аммоксидирования также образуются побочные продукты CO₂, CO и вода в результате прямого окисления исходного пропилена, а также другие углеводороды в результате побочных реакций процесса аммоксидирования. Ацетонитрил и циановодород отделяют от акрилонитрила абсорбцией; при этом циановодород можно использовать в производстве других продуктов на самом предприятии или продать как товар. Циановодород, который не был использован или продан, можно сжечь с целью получения энергии или сжечь в факеле. Ацетонитрил также можно извлечь с целью продажи, но чаще ацетонитрил сжигают с целью получения энергии или сжигают в факеле. Отходящий газ от основного абсорбера, содержащий CO₂, CO, азот, воду, непрореагировавший пропилен и другие углеводороды, может быть сожжён или переработан в установке термического или каталитического окисления с извлечением или без извлечения энергии.

Тяжёлые остаточные жидкости от процесса разделения ацетонитрила – циановодорода – акрилонитрила абсорбированием могут быть также сожжены с извлечением энергии или возвращены в цикл. Акрилонитрил и другие неметановые углеводороды также выделяются из различных вентиляционных выбросов процесса, включая бак хранения. Эти разнообразные, удаляемые из процесса газы могут быть сожжены в факеле или сожжены с целью получения энергии.

Основные химические реакции получения акрилонитрила методом аммоксидирования:

<u>Реакция образования акрилонитрила</u> $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + 1,5 \text{ O}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	<u>Реакция образования циановодорода</u> $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + 3 \text{ O}_2 + 3 \text{ NH}_3 \rightarrow 3 \text{ HCN} + 6 \text{ H}_2\text{O}$
<u>Реакция образования ацетонитрила</u> $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + 1,5 \text{ O}_2 + 1,5 \text{ NH}_3 \rightarrow 1,5 \text{ CH}_3\text{CN} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	<u>Окисление сырья</u> $\text{C}_3\text{H}_6 + 4,5 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{H}_6 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 3 \text{ CO} + 3 \text{ H}_2\text{O}$

При аммоксидировании пропилена с образованием акрилонитрила пропилен расходуется не на 100%. В акрилонитрил превращается около 70% исходного пропилена. Около 85% исходного пропилена подвергается конверсии в первичный продукт акрилонитрил и вторичные продукты ацетонитрил и циановодород. Оставшийся исходный пропилен превращается либо в CO₂ в реакции прямого окисления исходного сырья в рамках процесса аммоксидирования, либо в другие углеводороды в побочных реакциях процесса аммоксидирования.

САЖА

Почти всё мировое производство сажи получают из нефтяного или угольного сырья по так называемому «процессу печной сажи». Описание процессов производства сажи см. в блоке 3.13 далее.

Блок 3.13**ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА САЖИ****Процесс получения печной сажи**

Печную сажу получают из «сырья углеродной сажи», которое представляет собой тяжёлое ароматическое масло, которое образуется в качестве побочного продукта в процессе перегонки нефти либо в процессе получения доменного кокса. Сырьё для сажи (из нефти или угля), т.е. «первичное сырьё», вводят в печь, которая нагревается «вторичным сырьём» (обычно природным газом или маслом). Вторичное сырьё природный газ и часть сажевого сырья окисляются, выделяя тепло для пиролиза остальной части сажевого сырья с образованием сажи. Газ, отходящий в процессе получения печной сажи, содержит CO_2 , CO , серные соединения, CH_4 и ЛНОС. Часть остаточного газа обычно сжигают с целью получения энергии для нагрева последующих установок для сушки сажи. Другая часть остаточного газа также может быть сожжена для получения энергии, сожжена в факеле или просто выброшена в атмосферу.

Процесс получения термической сажи

«Термическую сажу» получают термическим разложением газообразных углеводородов или распылённого нефтяного масла в отсутствие воздуха, в двух печах. Сырьё углеродной сажи вводят в предварительно нагретую печь, которая обогревается вторичным сырьём (обычно природным газом) и отходящим газом от процесса получения сажи. Одна из двух печей нагревается вторичным сырьём, а вторая печь получает сырьё углеродной сажи. Выход этого процесса составляет около 45% от общей загрузки в процесс (или 40% по отношению к общему количеству израсходованного сырья углеродной сажи); потребление энергии составляет около 280 МДж/кг продукции сажи.

Процесс получения ацетиленовой сажи

Сажу получают из ацетилена или из смеси лёгких углеводородов с ацетиленом путём подачи сырья в предварительно нагретый реактор, в котором ацетилен разлагается до сажи в экзотермическом процессе. Общее мировое производство ацетиленовой сажи составляет всего около 40 000 метрических тонн в год. Выход сажи по этому способу – около 95-99% от теоретического. Ацетиленовая сажа содержит приблизительно 99,7% углерода.

Другие способы производства

Способ получения канальной газовой сажи включает частичное окисление паров сырья углеродной сажи, которое сжигают в печи с газом-носителем (это может быть газ из камерных печей, водород или метан). Выход сажи по этому способу может составить 60% от общей загрузки углерода для производства сажи для резиновых смесей или 10-30% от общей загрузки углерода для производства пигментной сажи.

Процесс получения ламповой сажи заключается в открытом сжигании сырья углеродной сажи в противнях. Для ламповой сажи нет данных о выходе продукта и потреблении энергии. Этот способ представляет незначительный процент мирового производства сажи.

(Kirk Othmer, 1992)

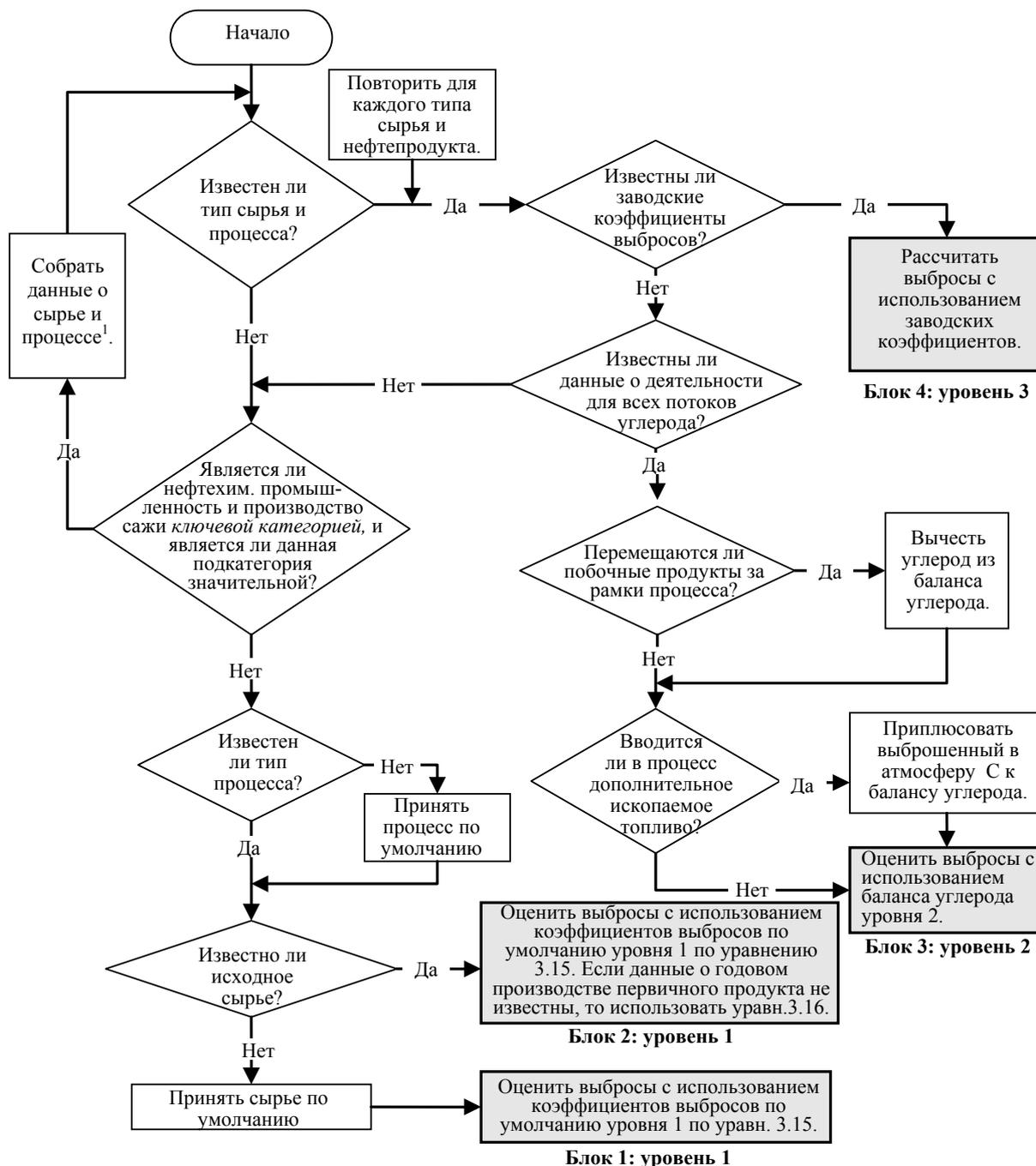
Процесс получения печной сажи – это процесс частичного окисления, в котором часть сырья углеродной сажи сжигают для снабжения процесса энергией. Сажу можно также получить из другого нефтяного или угольного сырья в процесс частичного окисления, включая процесс получения «канальной сажи» и процесс получения «ламповой сажи», или прямым частичным окислением природного газа или ароматических масел («канальная сажа»). Сажу можно также получать методом термического крекинга сырья, содержащего ацетилен, («ацетиленовая сажа») или методом термического крекинга других углеводородов («термическая сажа»). Около 95% мирового производства сажи получают как «печную сажу»; остальные 5% - другими способами. Около 90% мирового производства сажи используется в производстве шин и резины («сажа для резиновой смеси»), остальное – для изготовления пигментов (например, типографских красок) и других продуктов (например, сухих углеродных элементов). Сажу можно производить по способу печной сажи, термической сажи, ацетиленовой сажи, канальной сажи и ламповой сажи. Эти способы более подробно описаны в блоке 3.13. В приложении к разделу 3.9 (приложение 3.9А) показана технологическая схема для одного из примеров производства печной сажи.

3.9.2 Вопросы методологии

3.9.2.1 ВЫБОР МЕТОДА

Выбросы от нефтехимического производства и производства сажи меняются в зависимости от применяемого процесса и сырья. Поэтому выбор метода необходимо повторять для каждого продукта, процесса и сырья. Предлагается три методологических уровня в зависимости от доступности информации. Выбор метода зависит от национальных условий, см. схемы принятия решений на рисунках 3.8 и 3.9.

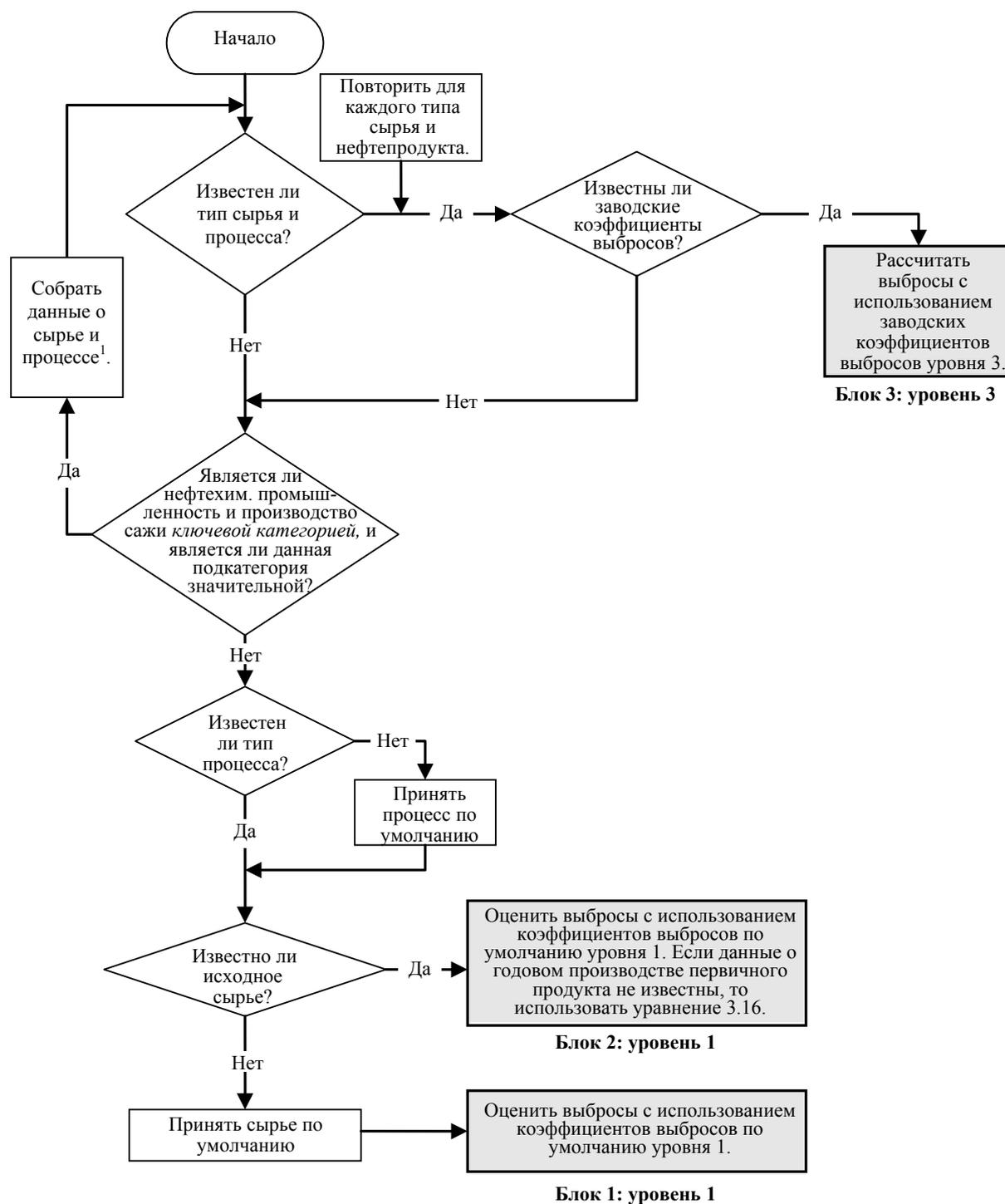
Рисунок 3.8 Схема принятия решений по оценке выбросов CO₂ от нефтехимической промышленности и производства сажи



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).

Рисунок 3.9 Схема принятия решений по оценке выбросов CH_4 от нефтехимической промышленности и производства сажи



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).
2. Обратите внимание, для выбросов CH_4 отсутствует метод уровня 2. Метод уровня 2 – это метод, основанный на массовом балансе общего углерода сырья, который применяется для оценки общих выбросов углерода (CO_2), но не применим для оценки выбросов CH_4 .

Метод уровня 3 может быть использован для оценки выбросов CO_2 и CH_4 на уровне завода. Метод уровня 3 зависит от наличия данных на уровне завода для нефтехимического промышленного процесса. Метод уровня 2 – это подход, основанный на балансе масс, применимый к расчёту выбросов CO_2 , но

неприемлемый для расчёта выбросов CH_4 . При использовании метода уровня 2 в расчёте массового баланса учитываются оба потока углерода, входящих в процесс вместе с первичным и вторичным сырьём. Потоки углерода первичного топлива в процесс могут включать сжигание части углеводородного содержания для получения тепла и для производства вторичного топлива (например, отходящих газов). Для того чтобы применить методику уровня 2 необходимо охарактеризовать потоки первичного и вторичного сырья, входящие в процесс, и потоки первичного и вторичного продуктов; кроме того, необходимо охарактеризовать потоки побочных продуктов, сжигаемых для получения энергии в рамках процесса, и потоки побочных продуктов, перемещаемых за рамки процесса.

ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Схему принятия решений по выбору метода расчёта выбросов CO_2 см. на рисунке 3.8. В этом разделе описаны методы уровня 1, 2 и 3.

Метод уровня 1 с использованием коэффициента выбросов, рассчитанного по количеству продукта

Метод уровня 1 применяется для оценки выбросов CO_2 от нефтехимических процессов в том случае, если не известны ни заводские данные, ни данные о деятельности для потоков углерода в нефтехимическом процессе. Для метода уровня 1 не требуются данные о деятельности для потребления каждого из углеродсодержащих видов сырья, вводимого в нефтехимический процесс. Необходимы только данные о деятельности для количества полученного продукта. В методологии уровня 1 не рассматривается содержание углерода в выбросах монооксида углерода или ЛНОС, которые могут образоваться в нефтехимическом процессе. Уравнения, представленные в этом разделе для нефтехимических промышленных процессов, также применимы к производству сажи.

Метод уровня 1 рассчитывает выбросы от нефтехимических процессов на основании данных о производстве каждого нефтехимического продукта и на основании коэффициентов выбросов характерных для производства каждого нефтехимического продукта, как показано в уравнении 3.15 на примере производства любого первичного нефтехимического продукта (например, метанола, этилена, этилендихлорида, окиси этилена и акрилонитрила) и сажи.

$$\begin{aligned} & \text{УРАВНЕНИЕ 3.15} \\ & \text{РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ } \text{CO}_2 \text{ - УРОВЕНЬ 1} \\ & \text{ECO}_{2i} = PP_i \cdot EF_i \cdot GAF / 100 \end{aligned}$$

Где

ECO_{2i} = выбросы CO_2 от производства нефтехимического продукта i , тонны

PP_i = годовое производство нефтехимического продукта i , тонны

EF_i = коэффициент выбросов CO_2 для нефтехимического продукта i , тонны CO_2 /тонну продукта

GAF = географический поправочный коэффициент (коэффициенты выбросов уровня 1 для производства этилена см. в таблице 3.15), %

Коэффициенты выбросов CO_2 уровня 1 для производства этилена (описание см. в разделе 3.9.2.2) были выведены на основании данных для установок парового крекинга для получения этилена, работающих в Западной Европе. Географические поправочные коэффициенты применяются к коэффициентам выбросов уровня 1 для учёта регионального разброса эффективности установок парового крекинга. Географические поправочные коэффициенты применяются только для производства этилена.

Если данные о деятельности для годового производства первичного продукта не известны, то производство первичного продукта можно рассчитать на основании потребления сырья, как показано в уравнении 3.16:

$$\begin{aligned} & \text{УРАВНЕНИЕ 3.16} \\ & \text{РАСЧЁТ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРВИЧНОГО ПРОДУКТА} \\ & PP_i = \sum_k (FA_{i,k} \cdot SPP_{i,k}) \end{aligned}$$

Где

PP_i = годовое производство нефтехимического продукта i , тонны

$FA_{i,k}$ = годовое потребление сырьевого материала k для производства нефтехимического продукта i , тонны

$SPP_{i,k}$ = коэффициент производства первичного нефтехимического продукта i из сырьевого материала k , тонны первичного продукта/тонны потреблённого сырья.

К каждому из известных видов сырья для каждого нефтехимического процесса применяют либо уравнение 3.15, либо оба уравнения – 3.16 и 3.16. Для оценки выбросов уровня 1, показанных в блоке 1 на рисунке 3.8, следует использовать уравнение 3.15; а для оценки выбросов уровня 1, показанных в блоке 2 на рисунке 3.8 – либо уравнение 3.15, либо оба уравнения (3.15 и 3.16). В тех случаях, когда известны данные о годовом производстве первичного продукта нефтехимического процесса, используют только уравнение 3.15. В случае если данные о годовом производстве первичного продукта не известны, но известны данные о потреблении сырья в нефтехимическом процессе, то для расчёта годового производства первичного продукта используют уравнение 3.16; затем количество годового производства первичного продукта, полученное по уравнению 3.16, вставляют в уравнение 3.15 для расчёта выбросов.

Метод уровня 2, основанный на общем балансе углерода сырья

Метод уровня 2 представляет собой подход, основанный на балансе углерода для конкретного сырья и для конкретного процесса. Этот подход применяется в тех случаях, когда данные о деятельности известны как для потребления сырья, так и для производства и распределения первичного и вторичного продуктов. Для использования методики уровня 2 необходимы данные обо всех потоках углерода. В приложении к разделу 3.9 показаны примеры технологических схем для потоков сырья и продуктов при производстве метанола, этилендихлорида, окиси этилена, акрилонитрила и сажи. Поскольку существует много видов сырья и продуктов процесса производства этилена методом парового крекинга, то этот процесс лучше иллюстрировать с помощью матрицы «сырьё-продукт», чем с помощью технологической схемы процесса. В таблице 3.25 раздела 3.9.2.3 показаны матрицы сырья-продукт для производства этилена. Технологическая схема для метода уровня 2 показана на рисунке 3.10.

Метод уровня 2 используют для расчета разницы между общим количеством углерода, введённого в производственный процесс в составе первичного и вторичного сырья, и количеством углерода, выходящего из процесса в составе нефтехимических продуктов. Разницу между содержанием углерода в первичном и вторичном сырье и содержанием углерода в первичных и вторичных продуктах, полученных в результате процесса и извлечённых из процесса, рассчитывают в эквиваленте CO_2 . Методика уровня 2, основанная на массовом балансе, включает допущение о том, что весь углерод, введённый в процесс, превратился либо в первичные и вторичные продукты, либо в CO_2 . Это значит, что при расчете баланса масс углерод, который был введён в процесс и превратился в CO , CH_4 или ЛНОС, рассматривается как выбросы CO_2 .

Уравнение 3.17 представляет полное уравнение баланса масс для метода уровня 2.

УРАВНЕНИЕ 3.17
ПОЛНОЕ УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА МАСС - УРОВЕНЬ 2

$$ECO2_i = \left\{ \sum_k (FA_{i,k} \cdot FC_k) - \left[PP_i \cdot PC_i + \sum_j (SP_{i,j} \cdot SC_j) \right] \right\} \cdot 44/12$$

Где

$ECO2_i$ = выбросы CO_2 от производства нефтехимического продукта i , тонны

$FA_{i,k}$ = годовое потребление сырьевого материала k для производства нефтехимического продукта i , тонны

FC_k = содержание углерода в сырьевом материале k , тонны C/тонну сырья

PP_i = годовое производство первичного нефтехимического продукта i , тонны

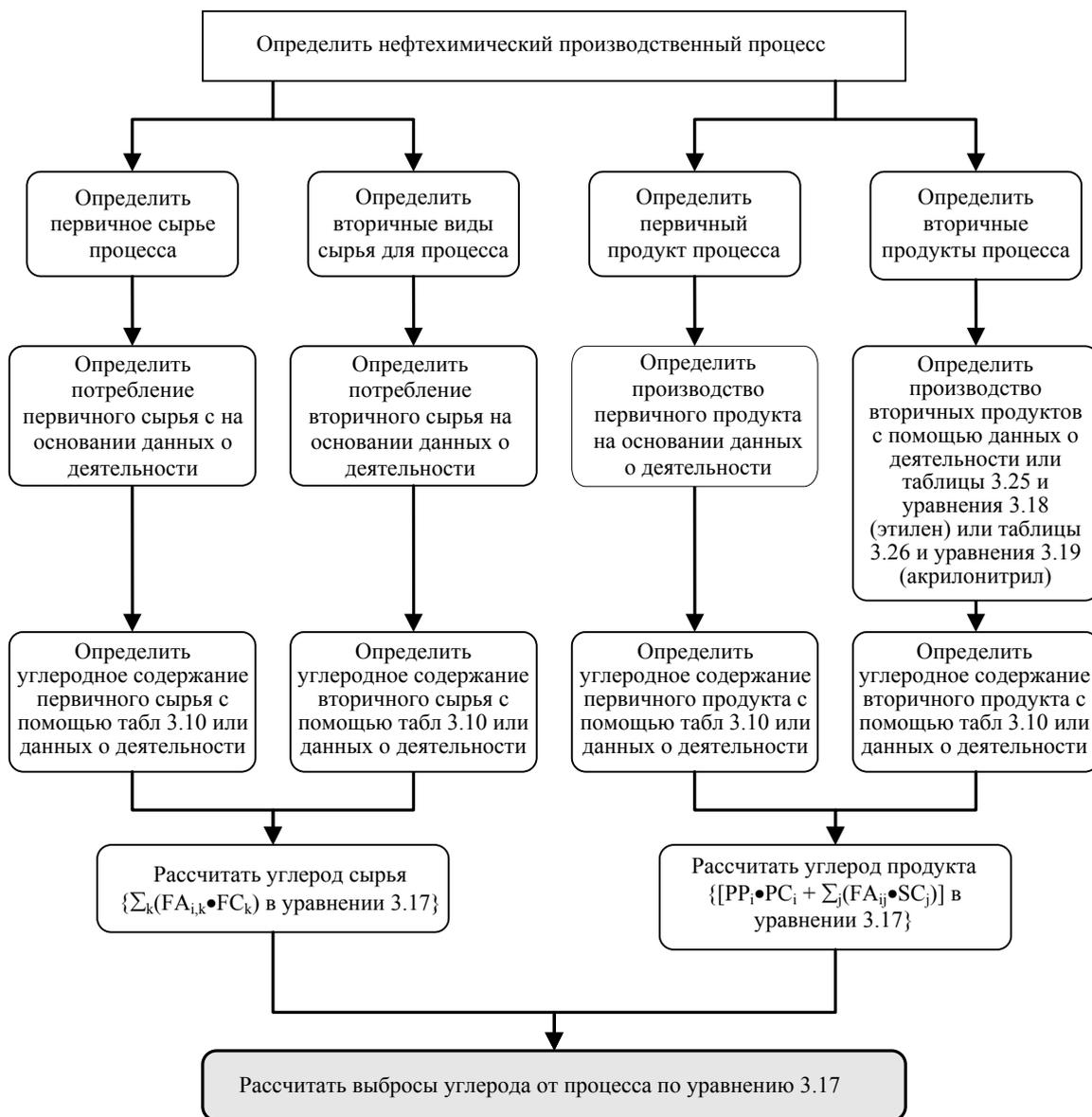
PC_i = содержание углерода в первичном нефтехимическом продукте i , тонны C/тонну продукта

$SP_{i,j}$ = годовое количество вторичного продукта j , произведённого в процессе производства нефтехимического продукта i , тонны

[$SP_{i,j}$ равно нулю для процесса производства метанола, этилендихлорида, окиси этилена и сажи, поскольку в этих процессах не образуются вторичные продукты. Для производства этилена и акрилонитрила см. уравнения 3.18 и 3.19 далее для расчёта значения $SP_{i,j}$.]

SC_j = содержание углерода во вторичном продукте j , тонны C/тонну продукта

Рисунок 3.10 Технологическая схема массового баланса углерода для уровня 2



При производстве этилена и ацетонитрила образуются как первичные, так и вторичные продукты. Если данные о количестве вторичных продуктов этих процессов не известны, то количества вторичных продуктов можно рассчитать, применив значения по умолчанию к количеству первичного сырья, как показано в уравнениях 3.18 и 3.19.

УРАВНЕНИЕ 3.18
РАСЧЁТ ПРОИЗВОДСТВА ВТОРИЧНОГО ПРОДУКТА НА ОСНОВАНИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРВИЧНОГО ПРОДУКТА [ЭТИЛЕНА]

$$SP_{\text{Этилен},j} = \sum_k (FA_{\text{Этилен},k} \cdot SSP_{j,k})$$

Где

$SP_{\text{Этилен},j}$ = годовое производство вторичного продукта j в процессе производства этилена, тонны

$FA_{\text{Этилен},k}$ = годовое потребление сырьевого материала k в процессе производства этилена, тонны

$SSP_{j,k}$ = коэффициент производства вторичного продукта j из сырьевого материала k , тонны вторичного продукта/тонны потреблённого сырья

УРАВНЕНИЕ 3.19
РАСЧЁТ ПРОИЗВОДСТВА ВТОРИЧНОГО ПРОДУКТА НА ОСНОВАНИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРВИЧНОГО ПРОДУКТА [АКРИЛОНИТРИЛА]

$$SP_{\text{Акрилонитрил},j} = \sum_k (FP_{\text{Акрилонитрил},k} \cdot SSP_{j,k})$$

Где

$SP_{\text{Акрилонитрил},j}$ = годовое производство вторичного продукта j в процессе производства акрилонитрила, тонны

$FP_{\text{Акрилонитрил},k}$ = годовое производство акрилонитрила из сырьевого материала k , тонны

$SSP_{j,k}$ = коэффициент производства вторичного продукта j из сырьевого материала k , тонны вторичного продукта/тонны произведённого акрилонитрила

Примечание: предполагается, что в большинстве случаев для производства акрилонитрила используется один вид сырья (пропилен).

Содержание углерода в сырье и в продукте

Содержание углерода в сырье и продуктах нефтехимических процессов показано в таблице 3.10, в единицах «тонны углерода на тонну сырья или продукта». Содержание углерода в чистых веществах (например, в метаноле) рассчитано по химической формуле. Содержание углерода в других видах сырья и продуктах (например, в сырье углеродной сажи, в саже) оценено по литературным источникам. Типичные значения содержания углерода в различных видах ископаемого топлива (природный газ, нефть и т.д.) даны в таблице 1.13 в главе 1 тома 2 (Энергетика); однако, содержание углерода в ископаемом топливе меняется в зависимости от страны и региона, поэтому содержание углерода лучше брать из национальных статистик, из спецификаций на ископаемое топливо или из национальных стандартов.

Прямая оценка заводских выбросов уровня 3

В наиболее строгом методе *эффективной практики* для расчёта выбросов CO_2 от нефтехимических процессов используются заводские данные. Чтобы применить метод уровня 3 требуются данные на уровне завода и/или заводские измерения. Выбросы от нефтехимического производства включают CO_2 , выделившийся в результате сжигания топлива или побочных продуктов процесса с целью получения тепла или термической энергии для поддержания производственного процесса; CO_2 из вентиляционных выбросов процесса; и CO_2 , выделившийся при сжигании отработанных газов в факеле. Эти выбросы рассчитывают по уравнениям 3.20 – 3.22.

Общее количество выбросов CO_2 от нефтехимических процессов рассчитывают по уравнению 3.20.

УРАВНЕНИЕ 3.20
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ CO_2 - УРОВЕНЬ 3

$$ECO2_i = E_{\text{Сжигание},i} + E_{\text{Вент.},i} + E_{\text{Факел},i}$$

Где

$ECO2_i$ = выбросы CO_2 от производства нефтехимического продукта i , тонны

$E_{\text{Сжигание},i}$ = количество CO_2 , выделившегося в результате сжигания топлива или побочных продуктов процесса с целью получения тепла или термической энергии для производства нефтехимического продукта i , тонны

$E_{\text{Вент.},i}$ = количество CO_2 из вентиляционных выбросов от процесса производства нефтехимического продукта i , тонны

$E_{\text{факел},i}$ = количество CO_2 , выделившегося при сжигании отработанных газов в факеле при производстве нефтехимического продукта i , тонны

$E_{\text{Сжигание}}$ и $E_{\text{Факел}}$ даны в уравнениях 3.21 и 3.22, в которых должны использоваться заводские или национальные данные по низшей теплоте сгорания. Коэффициент выбросов установлен на основании содержания углерода в топливе, коэффициента окисления при сжигании и коэффициента перевода результата из углеродного эквивалента в эквивалент CO_2 (44/12). Если коэффициент выбросов не известен, то можно взять коэффициент по умолчанию из таблицы 1.4 в главе 1 тома 2 (Энергетика). В таблице 1.4 в главе 1 тома 2 (Энергетика) показаны низшие теплоты сгорания. В таблице 1.3 в главе 1 тома 2 (Энергетика) показаны значения углеродного содержания. Для вентиляционных выбросов процесса, составители кадастра должны напрямую измерить/рассчитать выбросы CO_2 – для этого не требуется специальное уравнение.

УРАВНЕНИЕ 3.21
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ CO_2 ОТ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА - УРОВЕНЬ 3

$$E_{\text{Сжигание},i} = \sum_k (FA_{i,k} \cdot NCV_k \cdot EF_k)$$

Где

$FA_{i,k}$ = годовое потребление топлива k для производства нефтехимического продукта i , тонны

NCV_k = низшая теплота сгорания для топлива k , ТДж/тонну
(Примечание: в таблице 1.2 (глава 1, том 2) низшие теплоты сгорания даны в ТДж/кг)

EF_k = коэффициент выбросов CO_2 для топлива k , тонны $\text{CO}_2/\text{ТДж}$
(Примечание: в таблице 1.4 (глава 1, том 2) коэффициенты выбросов CO_2 даны в кг/ТДж)

УРАВНЕНИЕ 3.22
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ CO_2 ОТ СЖИГАНИЯ ГАЗА В ФАКЕЛЕ – УРОВЕНЬ 3

$$E_{\text{Факел},i} = \sum_k (FG_{i,k} \cdot NCV_k \cdot EF_k)$$

Где

$FG_{i,k}$ = количество газа k , сожжённого в факеле при производстве нефтехимического продукта i , тонны

NCV_k = низшая теплота сгорания для газа k , сожжённого в факеле, ТДж/тонну
(Примечание: в таблице 1.2 (глава 1, том 2) низшие теплоты сгорания даны в ТДж/кг)

EF_k = коэффициент выбросов CO_2 для газа k , сожжённого в факеле, тонны $\text{CO}_2/\text{ТДж}$
(Примечание: в таблице 1.4 (глава 1, том 2) коэффициенты выбросов CO_2 даны в кг/ТДж)

МЕТАН

Схему принятия решений для выбора метода расчёта выбросов CH_4 см. на рисунке 3.9. В этом разделе описаны методы уровня 1 и 3 для оценки выбросов CH_4 . Для оценки выбросов CH_4 не применяется уровень 2.

Метод уровня 1 с использованием коэффициента выбросов, рассчитанного по количеству продукта

Выбросы CH_4 от нефтехимических процессов могут быть летучими выбросами и/или вентиляционными выбросами. Летучие выбросы выделяются из фланцев, клапанов и другого технологического оборудования. Источники вентиляционных выбросов включают неполное сгорание в факеле отработанных газов и в системе утилизации энергии. Выбросы CH_4 по методу уровня 1 можно рассчитать по уравнению 3.23 для летучих выбросов CH_4 , по уравнению 3.24 для вентиляционных выбросов и по уравнению 3.25 для суммарного количества выбросов CH_4 . Если данные о годовом производстве первичного продукта не известны, но известны данные о потреблении сырья в

нефтехимическом процессе, то следует использовать уравнение 3.16 для расчёта годового производства первичного продукта; затем оценку годового производства первичного продукта, полученную по уравнению 3.16, следует вставить в уравнение 3.23 и 3.24 для расчёта выбросов.

ТАБЛИЦА 3.10 УДЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕРОДА В СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	
Вещество	Содержание углерода (тонны углерода на тонну сырья или продукта)
Ацетонитрил	0,5852
Акрилонитрил	0,6664
Бутадиен	0,888
Сажа	0,970
Сырье углеродной сажи	0,900
Этан	0,856
Этилен	0,856
Этилендихлорид	0,245
Этиленгликоль	0,387
Окись этилена	0,545
Циановодород	0,4444
Метанол	0,375
Метан	0,749
Пропан	0,817
Пропилен	0,8563
Мономер хлористый винил	0,384

Примечание: значения углеродного содержания для природного газа и нефти меняются в зависимости от страны и региона. Низшие теплоты сгорания (НТС) для природного газа, нефти и других видов первичного топлива, которые могут использоваться как нефтехимическое сырьё, показаны в таблице 1.2 в главе 1 тома 2 (Энергетика). В таблице 1.3 в главе 1 тома 2 (Энергетика) показаны значения углеродного содержания для сырья.

УРАВНЕНИЕ 3.23**РАСЧЁТ ЛЕТУЧИХ ВЫБРОСОВ CH₄ - УРОВЕНЬ 1**

$$ECH_{4, \text{Летучие}, i} = PP_i \cdot E F f_i$$

УРАВНЕНИЕ 3.24**РАСЧЁТ ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСОВ CH₄ - УРОВЕНЬ 1**

$$ECH_{4, \text{Вент.}, i} = PP_i \cdot E F p_i$$

УРАВНЕНИЕ 3.25**РАСЧЁТ ОБЩИХ ВЫБРОСОВ CH₄ - УРОВЕНЬ 1**

$$ECH_{4, \text{Общие}, i} = ECH_{4, \text{Летучие}, i} + ECH_{4, \text{Вент.}, i}$$

Где

$ECH_{4, \text{Общие}, i}$ = общее количество выбросов CH₄ от производства нефтехимического продукта i , кг

$ECH_{4, \text{Летучие}, i}$ = летучие выбросы CH₄ от производства нефтехимического продукта i , кг

$ES_{CH_4 \text{ Вент. } i}$ = вентиляционные выбросы CH_4 от производства нефтехимического продукта i , кг

PP_i = годовое производство нефтехимического продукта i , тонны

EF_i = коэффициент летучих выбросов CH_4 для нефтехимического продукта i , тонны CH_4 /тонну продукта

EFP_i = коэффициент вентиляционных выбросов CH_4 для нефтехимического продукта i , тонны CH_4 /тонну продукта

Метод уровня 2, основанный на общем балансе углерода сырья

Метод, основанный на общем балансе масс углерода сырья, не применим для расчёта выбросов CH_4 . Метод, основанный на общем балансе масс углерода, оценивает общие выбросы углерода от процесса, но не даёт прямую оценку количества выбросов общего углерода в виде CO_2 , CH_4 , CO или ЛНОС.

Прямая оценка выбросов на уровне завода уровня 3

Метод уровня 3 основан на постоянных или периодических заводских измерениях. Выбросы от нефтехимического производства включают CH_4 , выделившийся в результате сжигания топлива или побочных продуктов процесса с целью получения тепла или термической энергии для процесса; CH_4 из вентиляционных выбросов процесса; и CH_4 , выделившийся при сжигании отработанных газов в факеле. Если метан вентилируется прямо в атмосферу, то это будет доминирующий выброс. Вентиляционные выбросы CH_4 от процесса могут быть также сожжены в факеле или в установке утилизации энергии. Концентрации летучих органических соединений (ЛОС), измеренные в атмосфере непосредственно над заводами или в дымовом шлейфе – это предпочтительные данные о деятельности для расчёта летучих выбросов CH_4 ; однако такие данные могут быть недоступными. Анализ атмосферного воздуха обычно дорог и в большинстве случаев это будет не постоянный анализ, а программа разовых и периодических анализов с целью получения данных для разработки коэффициентов выбросов для завода. Результаты таких анализов затем соотносят с другими заводскими технологическими параметрами и рассчитывают количество выбросов в периоды между проведением анализов.

Прямое измерение концентрации ЛОС и CH_4 в потоке отработанных газов завода и прямое измерение летучих выбросов ЛОС и CH_4 от клапанов, арматуры и связанного с ними оборудования с использованием всесторонней программы обнаружения утечек также может быть полезно для получения заводских данных о деятельности, необходимых для расчёта выбросов CH_4 уровня 3. При этом заводские программы обнаружения утечек должны предоставлять данные о летучих выбросах CH_4 для всего оборудования завода, которое даёт утечки CH_4 . Аналогично, заводские измерения выбросов из дымовых труб и вентиляции должны охватывать практически полностью источники выбросов CH_4 такого рода на заводе, чтобы обеспечить данные для расчёта выбросов уровня 3.

Выбросы CH_4 из дымовых труб и вентиляции можно оценить прямым измерением концентрации CH_4 отработанного газа или как компонент общей концентрации ЛОС в отработанном газе. Летучие выбросы CH_4 от заводского оборудования (клапаны, арматура и т.д.) можно оценить с использованием заводских данных по обнаружению утечек и заводских инвентаризаций оборудования, при условии что заводская программа обнаружения утечек и инвентаризация оборудования являются исчерпывающими, чтобы обеспечить полные данные о летучих выбросах CH_4 для всего заводского оборудования, дающего утечки CH_4 . Аналогично, заводские измерения выбросов из дымовых труб и вентиляции должны охватывать практически полностью источники выбросов CH_4 на заводе, чтобы обеспечить данные для расчёта выбросов уровня 3.

Измерение летучих выбросов также может быть основано на концентрации CH_4 в атмосфере непосредственно над заводом или в шлейфе факела с подветренной стороны. Такие данные атмосферного анализа в целом отражают количество выбросов во всего завода, без разделения на различные источники. Кроме анализа концентрации CH_4 необходимо измерить площадь шлейфа и скорость ветра. Выбросы рассчитывают по уравнению 3.26.

УРАВНЕНИЕ 3.26

РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ CH_4 ПО ДАННЫМ АНАЛИЗА АТМОСФЕРЫ - УРОВЕНЬ 3

$$CH_{4 \text{ Выбросы}} = \int_t \left[(C_{\text{Общ. ЛОС}} \cdot \text{Доля } CH_4 - \text{Фоновый уровень } CH_4) \cdot WS \cdot PA \right]$$

Где

$CH_{4 \text{ Выбросы}}$ = общие выбросы CH_4 для завода, мкг/с

$C_{\text{Общ. ЛОС}}$ = концентрация ЛОС около завода, мкг/м^3

Доля CH_4 = доля CH_4 в общей концентрации ЛОС, дробь

Фоновый уровень CH_4 = фоновая концентрация CH_4 в районе расположения завода, мкг/м^3

WS = скорость ветра около завода, м/с

PA = площадь шлейфа, м^2

Примечание: \int_t означает, что количество должно быть проинтегрировано по времени. Обратите внимание, что метод уровня 3 не предусматривает, чтобы составители инвентаризации проводили атмосферные измерения или другие специальные прямые замеры для оценки заводских CH_4 . Считается, что легче получить данные о заводских утечках и выбросах через дымовую трубу и вентиляцию, чем данные об исследовании атмосферы. Тем не менее, если результаты исследования атмосферы известны, то они могут быть использованы для разработки оценок выбросов CH_4 уровня 3, либо для проверки достоверности других оценок. Результаты исследования атмосферы могут дать более точную оценку выбросов CH_4 от промышленного процесса, чем данные об обнаружении утечек или данные о вентиляционных выбросах. Для оценки выбросов CH_4 завод должен использовать либо уравнение 3.26, либо уравнения 3.27, 3.28 и 3.29. Предполагается, что вентиляционные выбросы процесса будут измеряться либо время от времени, либо постоянно. Метод расчёта будет меняться в зависимости от типа данных и поэтому специальное уравнение для расчёта выбросов вентиляции не предлагается.

Суммарные выбросы CH_4 от нефтехимических промышленных процессов, основанные на данных об обнаружении утечек и на данных о выбросах завода через дымовую трубу или вентиляцию, рассчитывают по уравнению 3.27.

$$\begin{aligned} & \text{УРАВНЕНИЕ 3.27} \\ & \text{РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ } \text{CH}_4 \text{ – УРОВЕНЬ 3} \\ & E_{\text{CH}_4, i} = E_{\text{Сжигание}, i} + E_{\text{Вент.}, i} + E_{\text{Факел}, i} \end{aligned}$$

Где

$E_{\text{CH}_4, i}$ = общее количество выбросов CH_4 от производства нефтехимического продукта i , кг

$E_{\text{Сжигание}, i}$ = выбросы CH_4 в результате сжигания топлива или побочных продуктов процесса с целью получения тепла или термической энергии для производства нефтехимического продукта i , кг

$E_{\text{Вент.}, i}$ = вентиляционные выбросы CH_4 от производства нефтехимического продукта i , кг

$E_{\text{Факел}, i}$ = выбросы CH_4 от сжигания отработанных газов в факеле при производстве нефтехимического продукта i , кг

$E_{\text{Сжигание}}$ и $E_{\text{Факел}}$ приведены в уравнениях 3.28 и 3.29, в которых должны использоваться заводские или национальные данные по низшей теплоте сгорания.

$$\begin{aligned} & \text{УРАВНЕНИЕ 3.28} \\ & \text{РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ } \text{CH}_4 \text{ ОТ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА - УРОВЕНЬ 3} \end{aligned}$$

$$E_{\text{Сжигание}, i} = \sum_k (FA_{i, k} \cdot NCV_k \cdot EF_k)$$

Где

$FA_{i, k}$ = потребление топлива k для производства нефтехимического продукта i , тонны

NCV_k = низшая теплота сгорания для топлива k , ТДж/тонну

(Примечание: в таблице 1.2 (глава 1, том 2) низшие теплоты сгорания даны в ТДж/кг)

EF_k = коэффициент выбросов CH_4 для топлива k , кг/ТДж

УРАВНЕНИЕ 3.29
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ CH₄ ОТ СЖИГАНИЯ ГАЗА В ФАКЕЛЕ - УРОВЕНЬ 3

$$E_{\text{Факел},i} = \sum_k (FG_{i,k} \cdot NCV_k \cdot EF_k)$$

Где

$FG_{i,k}$ = количество газа k , сожжённого в факеле при производстве нефтехимического продукта i , тонны

NCV_k = низшая теплота сгорания для газа k , сожжённого в факеле, ТДж/тонну
(Примечание: в таблице 1.2 (глава 1, том 2) низшие теплоты сгорания даны в ТДж/кг)

EF_k = коэффициент выбросов CH₄ для газа k , сжигаемого в факеле, кг/ТДж

3.9.2.2 ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

В этом разделе описано, как выбирать коэффициенты выбросов для метода уровня 1. Метод уровня 2 основан на балансе масс, а метод уровня 3 - на заводских данных, поэтому коэффициенты выбросов по умолчанию не применимы для методов уровня 2 и 3.

ТАБЛИЦА 3.11 СЫРЬЕ И ПРОЦЕССЫ ПО УМОЛЧАНИЮ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА – УРОВЕНЬ 1		
Нефтехимический процесс	Сырье по умолчанию	Процесс по умолчанию
Метанол	Природный газ	Конвенционный паровой реформинг без установки первичного реформинга
Этилен	Северная Америка, Южная Америка, Австралия - этан Другие континенты - нефтя	Паровой крекинг Паровой крекинг
Этилендихлорид/ мономер хлористый винил	Этилен	Сбалансированный процесс производства ЭДХ с интегрированным заводом по производству ХВ.
Окись этилена	Этилен	Каталитическое окисление, процесс с воздухом, с термической обработкой
Акрилонитрил	Пропилен	Прямое аммоксидирование со сжиганием вторичных продуктов в факеле или с целью получения энергии
Сажа	Сырье углеродной сажи и природный газ	Процесс получения печной сажи с термической обработкой

УРОВЕНЬ 1

Коэффициенты уровня 1 для выбросов CO₂ и CH₄ для нефтехимических продуктов даны ниже. Коэффициенты выбросов уровня 1 для CO₂ не включают углерод, выбрасываемый в атмосферу в виде CH₄ или ЛНОС. Для выбросов CH₄ от нефтехимических процессов имеются отдельные коэффициенты выбросов уровня 1. Не предусмотрены коэффициенты выбросов уровня 1 для выбросов монооксида углерода и ЛНОС.

Метод уровня 1 предусматривает выбор между сырьём по умолчанию и процессом по умолчанию в тех случаях, когда данные о деятельности, необходимые для определения израсходованного сырья или типа нефтехимического процесса, не известны. В таблице 3.11 показаны сырьевые материалы по умолчанию и процессы по умолчанию для каждого нефтехимического процесса. В случае если отсутствуют данные о деятельности относительно видов сырья и процессов, используемых в стране для нефтехимического производства, тогда для оценки выбросов CO₂ от нефтехимического производства используют процесс по умолчанию и сырьё по умолчанию (таблица 3.11) и связанные с ними коэффициенты выбросов уровня 1 из таблиц, представленных далее в этом разделе. Если коэффициенты для страны известны, то вместо коэффициентов выбросов по умолчанию можно использовать коэффициенты выбросов для страны.

Метанол

Выбросы диоксида углерода

Выбросы CO₂ от производства метанола методом парового реформинга или частичного окисления можно оценить, применив коэффициенты выбросов для сырья по умолчанию или коэффициенты выбросов для конкретного сырья и конкретного процесса (из таблицы 3.12) к данным о производстве метанола, типе процесса и исходном сырье процесса. Коэффициенты выбросов по умолчанию основаны на усреднённых данных о выбросах CO₂ на уровне завода, опубликованных для четырёх метанольных заводов, использующих конвенционный паровой реформинг без установки первичного реформинга и природный газ в качестве сырья. Данные о выбросах, опубликованные для заводов конвенционного производства метанола в Новой Зеландии, Чили, Канаде и Нидерландах, были использованы для вывода коэффициента выбросов CO₂. Коэффициенты выбросов, представленные в таблице, включают выбросы CO₂ от сырья процесса и выбросы CO₂ от сырья, сжигаемого в рамках парового реформинга. В таблице 3.13 показаны значения общего потребления сырья (в единицах ГДж/тонну продукции метанола) для различных процессов производства метанола и типов исходного сырья, показанных в таблице 3.12.

ТАБЛИЦА 3.12 КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫБРОСОВ CO ₂ ОТ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА																		
Тип процесса	Исходное сырьё	тонны CO ₂ /тонну продукции метанола																
		Прир. газ	Прир. газ + CO ₂	Нефть	Уголь	Лигнит												
Конвенционный паровой реформинг без установки первичного реформинга (а) (процесс по умолчанию и сырьё по умолчанию - природный газ)		0,67																
Конвенционный паровой реформинг с установкой первичного реформинга (b)		0,497																
Конвенционный паровой реформинг по конвенционному способу Lurgi (c1)		0,385	0,267															
Конвенционный паровой реформинг по способу Lurgi низкого давления (c2)		0,267																
Конвенционный паровой реформинг по комбинированному способу Lurgi (c3)		0,396																
Конвенционный паровой реформинг по способу Lurgi Mega Methanol (c4)		0,310																
Частичное окисление (d)				1,376	5,285	5,020												
Конвенционный паровой реформинг с интегрированным производством аммиака		1,02																
<p>Процесс, в котором в качестве сырья используется природный газ + CO₂; при этом из 0,2 – 0,3 тонны исходного CO₂ образуется тонна метанола.</p> <p>Коэффициенты выбросов в этой таблице были рассчитаны исходя из потребления сырья (Таблица 3.13), на основании следующего углеродного содержания и теплот сгорания:</p> <table border="0"> <tr> <td>Природный газ:</td> <td>56 кг CO₂/ГДж</td> <td>48,0 ГДж/тонну</td> </tr> <tr> <td>Нефть:</td> <td>74 кг CO₂/ГДж</td> <td>42,7 ГДж/тонну</td> </tr> <tr> <td>Уголь:</td> <td>93 кг CO₂/ГДж</td> <td>27,3 ГДж/тонну</td> </tr> <tr> <td>Лигнит:</td> <td>111 кг CO₂/ГДж</td> <td></td> </tr> </table> <p>Неопределенности для значений из этой таблицы представлены в таблице 3.27.</p>							Природный газ:	56 кг CO ₂ /ГДж	48,0 ГДж/тонну	Нефть:	74 кг CO ₂ /ГДж	42,7 ГДж/тонну	Уголь:	93 кг CO ₂ /ГДж	27,3 ГДж/тонну	Лигнит:	111 кг CO ₂ /ГДж	
Природный газ:	56 кг CO ₂ /ГДж	48,0 ГДж/тонну																
Нефть:	74 кг CO ₂ /ГДж	42,7 ГДж/тонну																
Уголь:	93 кг CO ₂ /ГДж	27,3 ГДж/тонну																
Лигнит:	111 кг CO ₂ /ГДж																	
<p>Источники: (а) Strucker, A, и Blok, K, 1995; Methanex, 2003; (b) Hinderink, 1996; (c1 – c4) Lurgi, 2004a; Lurgi, 2004b; Lurgi, 2004c; (d) FgH-ISI, 1999</p>																		

Конвенционный реформинг может состоять из одной установки реформинга или из двух установок – первичного и вторичного реформинга. Коэффициенты выбросов зависят от числа установок реформинга. Компания Lurgi – разработчик технологии получения метанола - опубликовала коэффициенты выбросов для нескольких технологий конвенционного реформинга, см. таблицу 3.12. Производственная мощность заводов Mega Methanol обычно выше 5 000 тонн метанола в сутки. Коэффициенты выбросов для конвенционных технологий Lurgi следует применять, только если конкретная технология известна. В противном случае следует применить коэффициент выбросов для конвенционного парового реформинга без установки первичного реформинга или коэффициент выбросов для конвенционного парового реформинга с первичной установкой реформинга.

Конвенционный паровой реформинг для производства метанола может быть интегрирован с процессом производства аммиака. Коэффициенты выбросов для интегрированного производства метанола и аммиака следует применять, только если конкретная технология известна.

Таблица 3.13 КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОТРЕБЛЕНИЯ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА						
Тип процесса	Исходное сырьё	ГДж сырья/тону продукции метанола				
		Прир. газ	Прир. газ + CO ₂	Нефть	Уголь	Лигнит
Конвенционный паровой реформинг без установки первичного реформинга (a)(процесс по умолчанию и сырьё по умолчанию - природный газ)		36,5				
Конвенционный паровой реформинг с установкой первичного реформинга (b)		33,4	29,3			
Конвенционный паровой реформинг по конвенционному способу Lurgi (b)		31,4				
Конвенционный паровой реформинг по способу Lurgi низкого давления (c2)		29,3				
Конвенционный паровой реформинг по комбинированному способу Lurgi (c3)		31,6				
Конвенционный паровой реформинг по способу Lurgi Mega Methanol (c4)		30,1				
Частичное окисление (d)				37,15	71,6	57,6
Процесс, в котором в качестве сырья используется природный газ + CO ₂ ; при этом из 0,2 – 0,3 тонны исходного CO ₂ образуется тонна метанола.						
Источники: (a) Straker, A, и Blok, K, 1995; Methanex, 2003; (b) Hinderink, 1996; (c1 – c4) Lurgi, 2004a; Lurgi, 2004b; Lurgi, 2004c; (d) FgH-ISI, 1999. Неопределенности для значений из этой таблицы представлены в таблице 3.27.						

Выбросы метана

Methanex опубликовал данные о выбросах CH₄ на двух канадских заводах метанола в документе «1996 Climate Change Action Plan» (Methanex, 1996). Methanex сообщает, что выбросы CH₄ от метанольного производства могут происходить от установок реформинга, транспортабельных котлов, установок перегонки метанола и резервуаров хранения неочищенного метанола. Выбросы CH₄ от заводов оцениваются от 0,5% до 1,0% от общих выбросов парниковых газов от заводов, но они меняются в зависимости от уровня технического и операционного контроля заводского оборудования. Средний коэффициент выбросов для двух лет составил 2,3 кг выбросов CH₄ на тонну продукции метанола. Выбросы CH₄ от второго завода метанола Methanex составили 0,15 кг CH₄ на тонну продукции метанола. Наибольшее из значений (2,3 кг CH₄ на тонну продукции метанола) следует применять как коэффициент выбросов CH₄ по умолчанию для производства метанола. По расчётам для завода метанола Tjeldbergodden, Норвегия (SFT, 2003a) выбросы CH₄ составляют всего 0,1 кг/тону.

Этилен

Выбросы диоксида углерода

Выбросы CO₂ от производства этилена методом парового крекинга можно рассчитать с помощью коэффициентов выбросов из таблицы 3.14, характерных для конкретного сырья, и данных о количестве этилена, полученного в процессе парового крекинга. В таблице 3.14 представлены отдельные коэффициенты выбросов CO₂ от потребления сырья и от потребления дополнительной энергии в процессе парового крекинга. Однако выбросы CO₂ от потребления сырья и от потребления дополнительной энергии должны быть учтены как выбросы от промышленных процессов согласно правилам учёта, которые описаны выше. Коэффициенты выбросов по умолчанию выведены на основании заводских данных для установок парового крекинга в Западной Европе. Коэффициенты выбросов можно уточнить, введя географические поправочные коэффициенты по умолчанию из таблицы 3.15, чтобы учесть разницу в энергетической эффективности установок парового крекинга для различных стран и регионов. Обратите внимание, что согласно таблице 3.11 сырьём по умолчанию для установок

парового крекинга в Северной и Южной Америке и Австралии, служит этан, а сырьём по умолчанию для установок парового крекинга в других странах – нефтя.

Эти коэффициенты выбросов по умолчанию не включают выбросы CO₂ от сжигания в факеле. Выбросы от сжигания в факеле составляют 7% от общего количества выбросов на хорошо управляемом заводе в Норвегии. Процессы парового крекинга, в которых в качестве сырья используют нефть, пропан и бутан, считаются энергетически нейтральными, не требующими дополнительного топлива – поэтому считается, что нет выбросов CO₂, связанных с потреблением дополнительного топлива для этих сырьевых материалов.

Таблица 3.14						
Коэффициенты выбросов CO ₂ для производства этилена паровым крекингом – уровень 1						
Исходное сырьё	(тонны CO ₂ /тонну продукции этилена)					
	Нефтя	Газойль	Этан	Пропан	Бутан	Прочее
Этилен (общее использование сырья для процесса и для получения энергии)	1,73	2,29	0,95	1,04	1,07	1,73
- Использование сырья для процесса	1,73	2,17	0,76	1,04	1,07	1,73
- Использование дополнительного топлива (энергетическое сырьё)	0	0,12	0,19	0	0	0

Источник: Neelis, M., Patel, M., и de Feber, M., 2003, таблица 2.3, стр. 26.

Сырьевые материалы по умолчанию для производства этилена представлены в таблице 3.11. Коэффициенты выбросов не включают использование дополнительного топлива в факельных установках.

Считается, что другие сырьевые материалы дают такой же выход, как и нефтя.

Неопределенности для значений из этой таблицы представлены в таблице 3.27.

Коэффициенты выбросов из таблицы 3.14 можно использовать в том случае, если данные о деятельности имеются только для той части этилена, которая была произведена способом парового крекинга. В ходе парового крекинга образуется ряд продуктов – этилен, пропилен, бутadiен, ароматические соединения и другие ценные химические вещества. В коэффициентах выбросов по умолчанию, представленных в таблице 3.14, заложено допущение об определённом соотношении продуктов. Соотношение продуктов по умолчанию для каждого коэффициента выбросов в таблице 3.14 определяется матрицей «сырьё-продукт» для синтеза этилена паровым крекингом, см. раздел 3.9.2.3. Матрица сырьё-продукт показывает выход этилена, пропилена и других углеводородных продуктов в процессе парового крекинга в килограммах каждого продукта на тонну исходного сырья. Для расчёта коэффициентов выбросов для парового крекинга (см. таблицу 3.14) общее количество выбросов CO₂ от процесса парового крекинга разделили только на количество произведённого этилена. Другими словами, этилен был выбран за основу для расчёта общих выбросов CO₂ от процесса парового крекинга в целом. Поэтому при умножении коэффициентов выбросов из таблицы 3.14 на производство этилена даёт общее количество выбросов CO₂ – не только от производства этилена, но также от производства пропилена, бутadiена, ароматических соединений и всех остальных продуктов парового крекинга. Коэффициенты выбросов по умолчанию из таблицы 3.14 обеспечивают расчёт полных выбросов CO₂ от парового крекинга, а не только выбросы CO₂, связанные с производством этилена в процессе парового крекинга.

Выбросы метана

Коэффициенты летучих выбросов CH₄ по умолчанию для производства этилена методом парового крекинга этана и нефти были рассчитаны исходя из коэффициентов выбросов общих ЛОС и данных о составе ЛОС, взятых из «EMER/CORINAR Emission Inventory Guidebook» (EEA, 2005). Суммарные выбросы летучих органических соединений в результате парового крекинга составляют 5 кг/тонну продукции этилена по оценкам для европейских заводов, в которых исходным сырьём считается нефтя, и 10 кг ЛОС/тонну продукции этилена для заводов США, для которых сырьём считается этан. Суммарные выбросы CH₄ (в первую очередь от утечек) от парового крекинга нефти были оценены на основании коэффициента выбросов ЛОС и данных о составе ЛОС (а именно, 3 кг/тонну продукции этилена), а суммарные выбросы CH₄ от крекинга этана, рассчитанные тем же способом, оказались в два раза больше, чем от крекинга нефти (6 кг/тонну продукции этилена). Однако эти коэффициенты имеют высокую неопределённость, поскольку коэффициенты общих выбросов ЛОС 5 кг ЛОС/тонну этилена для нефтяного сырья и 10 кг ЛОС/тонну этилена для этанового сырья основаны на одной единственной

публикации. Предполагается, что выбросы CH_4 от парового крекинга исходного сырья, отличного от этана и нефти, такие же, что были получены по данным ЕМЕП/CORINAIR для парового крекинга нефти.

Опубликованные данные показывают большой разброс коэффициентов выбросов CH_4 для производства этилена. Согласно «Eco-Profiles of the European Plastics Industry» Европейской ассоциации производителей пластмасс (APME) коэффициент выбросов CH_4 для производства этилена равен 2,9 кг CH_4 /тонну продукции этилена (Boustead, 2003a). Коэффициент выбросов CH_4 для производства этилена методом парового крекинга основан на данных анализа срока службы 15 европейских установок парового крекинга. На основании прямых измерений было найдено, что выбросы составляют всего 0,14 кг CH_4 /тонну этилена на норвежском заводе этилена (SFT 2003b) и 0,03 кг CH_4 /тонну этилена – на основании данных компании, опубликованных в «Australian Methodology for the Estimation of Greenhouse Gas Emissions and Sinks», 2003 (AGO, 2005). Другие европейские и австралийские операторы установок парового крекинга сообщают о том, что заводские коэффициенты выбросов CH_4 составляют около 10% от значений, показанных в таблице 3.16 (DSM, 2002; Qenos, 2003; Qenos, 2005). Следовательно, для тех заводов по производству этилена паровым крекингом, для которых известны данные на уровне завода, не следует использовать коэффициенты выбросов из таблицы 3.16 для оценки выбросов CH_4 . В этом случае следует использовать заводские данные и метод уровня 3. Коэффициенты выбросов CH_4 по умолчанию для различных видов исходного сырья показаны в таблице 3.16. Типы сырья по умолчанию для производства этилена представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.15 ГЕОГРАФИЧЕСКИЙ ПОПРАВочный КОЭФФИЦИЕНТ ПО УМОЛЧАНИЮ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ CO_2 ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА ПАРОВЫМ КРЕКИНГОМ – УРОВЕНЬ 1		
Географический регион	Поправочный коэффициент	Примечания
Западная Европа	100%	Значения в таблице 3.14 основаны на данных для установок парового крекинга в Западной Европе
Восточная Европа	110%	За исключением России
Япония и Корея	90%	
Азия, Африка, Россия	130%	Азиатские страны за исключением Японии и Кореи
Северная и Южная Америка, Австралия	110%	

Источник: поправочные коэффициенты основаны на данных, полученных от господина Roger Matthews в его переписке с господином Martin Patel, май 2002.
Неопределенности для значений в из таблицы представлены в таблице 3.27.

Таблица 3.16 КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫБРОСОВ МЕТАНА ПО УМОЛЧАНИЮ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНА	
Исходное сырьё	кг CH_4/тонну продукции этилена
Этан	6
Нафта	3
Все другие виды исходного сырья	3

Источник: ЕЕА, 2005 (ЕМЕП/CORINAIR Emission Inventory Guidebook)
Неопределенности для значений из этой таблицы представлены в таблице 3.27.

Этилендихлорид и хлористый винил

Выбросы диоксида углерода

В таблице 3.17 представлены коэффициенты выбросов для процессов производства этилендихлорида и хлористого винила, включая прямое хлорирование, оксихлорирование и сбалансированный процесс. Коэффициенты выбросов CO_2 были выведены из усреднённых данных о выбросах CO_2 европейских заводов, опубликованных в «Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry» (Европейское бюро МГЭИК, февраль 2003; в этом разделе используется сокращённое название этого документа - IPPC LVOC BAT). Обратите

внимание, что в таблице 3.11 процесс по умолчанию – это сбалансированный процесс производства этилендихлорида (ЭДХ) с интегрированным заводом по выпуску хлористого винила (ХВ). Коэффициент общих выбросов CO₂ для каждого процесса включает вентиляционные выбросы CO₂ от процесса получения этилендихлорида, не связанные со сжиганием, и выбросы CO₂ от сжигания от источников горения завода этилендихлорида. Заводские коэффициенты выбросов от сжигания включают сжигание отработанного газа и дополнительного топлива в камере сжигания отработанных газов процесса. Коэффициент выбросов, связанный со сжиганием, не включает выбросы от сжигания в факеле. Коэффициенты выбросов от сжигания в таблице 3.17 основаны на данных заводов, использующих оксихлорирование, однако считается, что эти коэффициенты выбросов также применимы для заводов, использующих прямое хлорирование и сбалансированный процесс. Коэффициенты потребления исходного сырья для производства этилендихлорида и мономера хлористого винила представлены в таблице 3.18. В PlasticsEurope EcoProfiles (Boustead, 2005) приводятся цифры потребления этилена на основании данных для восьми европейских заводов - 0,306 тонн на тонну продукции ЭДХ.

Таблица 3.17		
Коэффициенты выбросов CO₂ от процесса производства этилендихлорида/хлористого винила – уровень 1		
Тип процесса	тонны CO₂/тонну продукции ЭДХ	тонны CO₂/тонну продукции ХВ
Прямое хлорирование		
Вентиляционные выбросы без сжигания	ничтожно малые выбросы	ничтожно малые выбросы
Выбросы от сжигания	0,191	0,286
Суммарный коэффициент выбросов CO ₂	0,191	0,286
Оксихлорирование		
Вентиляционные выбросы без сжигания	0,0113	0,0166
Выбросы от сжигания	0,191	0,286
Суммарный коэффициент выбросов CO ₂	0,202	0,302
Сбалансированный процесс [процесс по умолчанию]		
Вентиляционные выбросы без сжигания	0,0057	0,0083
Выбросы от сжигания	0,191	0,286
Суммарный коэффициент выбросов CO ₂	0,196	0,294
Значения выбросов CO ₂ от производства ЭДХ и ХВ для нескольких европейских заводов представлены в таблицах 12.6 и 12.7 документа IPPC LVOC BAT (Европейское бюро МГЭИК, 2003). Эти значения усредняются для расчета коэффициента выбросов CO ₂ для производства ЭДХ и ХВ. Один завод ЭДХ, который имеет систему снижения выбросов CO ₂ и который сообщил о нулевом уровне выбросов CO ₂ от промышленного процесса, не включён в расчёт среднего коэффициента выбросов.		
Источник: Европейское бюро МГЭИК, 2003 (IPPC LVOC BAT, таблицы 12.6 и 12.7). Неопределенности для значений из этой таблицы представлены в таблице 3.27.		

Следует отметить, что коэффициенты выбросов CO₂ в единицах «тонны CO₂ на тонну продукции ЭДХ» и в единицах «тонны CO₂ на тонну продукции ХВ» не являются аддитивными. Оба коэффициента выбросов CO₂ применимы к интегрированному процессу производства ЭДХ/ХВ, однако коэффициент в «тоннах CO₂ на тонну ЭДХ» основан на данных о деятельности по производству ЭДХ, тогда как коэффициент в «тоннах CO₂ на тонну ХВ» основан на данных о деятельности по производству ХВ. Выбор коэффициента выбросов CO₂ будет зависеть от того, какие данные о деятельности известны – данные о производстве ЭДХ или о производстве ХВ. Аналогично, коэффициенты потребления исходного сырья в таблице 3.18 в «тоннах этилена на тонну продукции ЭДХ» и в «тоннах этилена на тонну продукции ХВ» не являются аддитивными. Выбор коэффициента потребления исходного сырья будет зависеть от того, какие данные о деятельности известны – данные о производстве ЭДХ или о производстве ХВ.

Таблица 3.18 Коэффициенты потребления сырья для процесса производства этилендихлорида/хлористого винила – уровень 1		
Тип процесса	тонны этилена/тонну продукции ЭДХ	тонны этилена/тонну продукции ХВ
Прямое хлорирование	0,290	--
Оксихлорирование	0,302	--
Сбалансированный процесс	0,296	0,47

Источник: Европейское бюро МГЭИК, 2003 (IPPC LVOC BAT, раздел 12.3.1, стр. 299-300, раздел 12.1 таблица 12.3, стр. 293).
Неопределенности для значений из этой таблицы представлены в таблице 3.27.

Выбросы метана

По данным ЕМЕП/CORINAIR состав продуктов для сбалансированного процесса производства этилендихлорида/мономера хлористого винила показывает, что, кроме выбросов от сжигания, другие выбросы CH_4 отсутствуют. По данным ЕМЕП/CORINAIR выбросы ЛОС от утечек, хранения и обращения не содержат CH_4 . ЕМЕП/CORINAIR также сообщает, что 2% от общего количества выбросов ЛОС от сбалансированного процесса происходят от сжигаемых источников и выбросы CH_4 составляют 1,2% от общего количества выбросов ЛОС. Поэтому можно полагать, что несжигаемые выбросы CH_4 от производства этилендихлорида/мономера хлористого винила весьма незначительны.

Выбросы CH_4 от сжигания природного газа (дополнительное топливо) в процессе производства этилендихлорида/мономера хлористого винила можно оценить с использованием данных о потреблении природного газа в качестве дополнительного топлива и коэффициента выбросов CH_4 для сжигания природного газа. Потребление природного газа для интегрированного производства этилендихлорида/мономера хлористого винила по расчётам составляет 110,1 Nm^3 природного газа/тонну продукции ХВ для интегрированного завода этилендихлорида/мономера хлористого винила в Нидерландах и 126,4 Nm^3 природного газа/тонну продукции ХВ для аналогичного завода в Германии. Среднеарифметическое этих двух значений равно 118,3 Nm^3 природного газа/тонну ХВ. Коэффициент выбросов CH_4 для интегрированного процесса производства ЭДХ/ХВ основан на коэффициенте выбросов CH_4 5г CH_4 /ГДж сожженного природного газа и на среднем значении потребления природного газа на двух европейских заводах. Коэффициенты выбросов CH_4 по умолчанию для интегрированного производства этилендихлорида/мономера хлористого винила представлены в таблице 3.19. Коэффициент выбросов по умолчанию не применим для неинтегрированных заводов по производству ЭДХ. Если известны данные о деятельности для потребления природного газа, то коэффициент выбросов CH_4 5 г CH_4 /ГДж можно применять прямо к данным о деятельности, без использования коэффициента выбросов по умолчанию.

Таблица 3.19 Коэффициент выбросов CH_4 по умолчанию для процесса производства этилендихлорида/хлористого винила – уровень 1	
Тип процесса	кг CH_4 /тонну продукции ХВ
Интегрированный завод ЭДХ/ХВ	0,0226

Источники: Европейское бюро МГЭИК, 2003 (IPPC LVOC BAT, раздел 12.3.1, таблица 12.4, стр. 300); EEA, 2005 (ЕМЕП/CORINAIR Emission Inventory Guidebook), Processes in Organic Chemical Industries (Bulk Production) 1, 2-Dichloroethane and Vinyl Chloride (Balanced Process), Activity 040505, февраль 15, 1996, раздел 3.4, стр. B455-3, таблица 9.2, B455-5).

Окись этилена

Выбросы диоксида углерода

Выбросы CO_2 от производства окиси этилена можно рассчитать с использованием коэффициентов выбросов, основанных на данных о деятельности для производства окиси этилена и данных о деятельности для типа процесса и селективности катализатора. Отдельные коэффициенты выбросов представлены в таблице 3.20 для выбросов CO_2 от процесса с участием воздуха и выбросов CO_2 от процесса с кислородом для диапазона селективности катализатора. Коэффициенты выбросов по умолчанию для процесса с воздухом и для процесса с кислородом рассчитаны на основании данных о селективности катализатора в конкретном процессе, которые опубликованы в документе IPPC LVOC BAT. Специальные данные о типе процесса и селективности катализатора необходимы для того, чтобы выбирать коэффициенты выбросов в таблице 3.20. Коэффициенты выбросов вычисляются исходя из селективности катализатора, с использованием принципов стехиометрии, и при допущении о том, что

выбросы CH_4 и ЛНОС от процесса ничтожно малы и что углерод, содержащийся в этиленовом сырье, превращается либо в окись этилена, либо в выбросы CO_2 . Коэффициенты выбросов в таблице 3.20 не включают выбросы от сжигания в факеле. Как видно из таблицы 3.20, коэффициент выбросов по умолчанию для процесса с воздухом основан на селективности катализатора по умолчанию 70%, а коэффициент выбросов по умолчанию для процесса с кислородом основан на селективности катализатора по умолчанию 75%. Если данные о деятельности для типа процесса или селективности катализатора не известны, то используется процесс по умолчанию (процесс с воздухом) и селективность катализатора по умолчанию (70%). Если данные о деятельности говорят о том, что использовался процесс с кислородом, при этом не известны данные о селективности катализатора в процессе с кислородом, тогда следует использовать коэффициент выбросов для селективности катализатора по умолчанию 75% для процесса с кислородом из таблицы 3.20.

Тип процесса	Селективность катализатора	Потребление сырья (тонны этилена/ тонну окиси этилена)	Коэффициент выбросов (тонны CO_2 / тонну окиси этилена)
Процесс с воздухом [по умолчанию]	По умолчанию (70)	0,90	0,863
	75	0,85	0,663
	80	0,80	0,5
Процесс с кислородом	По умолчанию (75)	0,85	0,663
	80	0,80	0,5
	85	0,75	0,35

Источник: Европейское бюро МГЭИК, 2003 (IPPC LVOC BAT, раздел 9.2.1, стр. 224, раздел 9.3.1.1, стр. 231, рисунок 9.6).

Выбросы метана

В документе IPPC LVOC BAT опубликованы коэффициенты выбросов CH_4 (в единицах «кг метана на тонну окиси этилена») для вентиляционных выбросов от синтеза окиси этилена, выбросов отработанных газов после очистки окиси этилена и для летучих выбросов. В документе IPPC LVOC BAT имеются коэффициенты выбросов CH_4 для вентиляционных выбросов диоксида углерода до и после обработки, для европейского завода окиси этилена. Данные о выбросах CH_4 на двух заводах окиси этилена в Нидерландах также были опубликованы. Коэффициенты выбросов CH_4 для производства окиси этилена были выведены путём усреднения этих данных. Выбросы CH_4 можно рассчитать, применив коэффициенты выбросов из таблицы 3.21 к данным о деятельности для производства окиси этилена. Коэффициент выбросов CH_4 для производства окиси этилена предполагает отсутствие процесса термической обработки.

Тип процесса	кг CH_4 /тонну продукции окиси этилена
Без термической обработки [коэффициент по умолчанию]	1,79
Термическая обработка	0,79

Источник: Европейское бюро МГЭИК, 2003 (IPPC LVOC BAT, раздел 9.6, стр. 233; таблица 9.8, стр. 236; таблица 9.9, стр. 236).

Акрилонитрил

Выбросы диоксида углерода

Вентиляционные выбросы CO_2 от процесса производства акрилонитрила методом прямого аммоксидирования пропилена можно рассчитать на основании данных о производстве акрилонитрила и коэффициентов выбросов из таблицы 3.22:

ТАБЛИЦА 3.22
КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫБРОСОВ CO₂ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АКРИЛОНИТРИЛА

Тип процесса	тонны CO₂/тонну продукции акрилонитрила
Прямое аммоксидирование пропилена	
Вторичные продукты, сожжённые с целью получения энергии/в факеле (по умолчанию)	1,00
Ацетонитрил, сожжённый с целью получения энергии/в факеле	0,83
Ацетонитрил и циановодород, извлеченные в качестве продукта	0,79
Источник: Европейское бюро МГЭИК, 2003 (IPPC LVOC BAT, раздел 11.3.1.1, таблица 11.2, стр. 274 и раздел 11.3.1, стр.275).	

Коэффициенты выбросов в таблице 3.22 основаны на усреднённом коэффициенте (на коэффициенте по умолчанию) потребления исходного пропилена (1,09 тонны исходного пропилена на тонну продукции акрилонитрила), что соответствует выходу первичного продукта около 70%. Коэффициент выбросов CO₂ по умолчанию основан на конверсии исходного пропилена во вторичный продукт ацетонитрил (18,5 кг на тонну продукции акрилонитрила), на конверсии пропилена во вторичный продукт циановодород (105 кг на тонну продукции акрилонитрила), а также на данных о выходе акрилонитрила в конкретном процессе и на данных о потреблении сырья в конкретном процессе, которые опубликованы в документе IPPC LVOC BAT (Европейское бюро МГЭИК, 2003). Обратите внимание, что процесс производства акрилонитрила можно изменить в сторону большего или меньшего выхода вторичных продуктов. Коэффициент выбросов CO₂ по умолчанию основан на допущении о том, что вторичные продукты производства акрилонитрила (ацетонитрил и циановодород) и углеводородные побочные продукты в составе вентиляционного газа основного абсорбера либо сжигают с целью получения энергии, либо сжигают в факеле до CO₂, но не извлекают в качестве продуктов и не выбрасывают в атмосферу без сжигания. Коэффициенты выбросов CO₂ не включают выбросы CO₂ от сжигания дополнительного топлива (например, природного газа), от сжигания отработанных газов с целью извлечения энергии или от сжигания в факеле.

Если нет данных о том, были ли вторичные продукты извлечены для продажи, то делают допущение, что вторичные продукты были либо сожжены с целью получения энергии, либо сожжены в факеле до CO₂, а выход первичного продукта по умолчанию составляет 70%.

Если вторичные продукты (ацетонитрил и циановодород) извлекают для продажи, но не сжигают в факеле до CO₂ и не сжигают с целью получения энергии, то общий выход первичного и вторичных продуктов равен 85%.

Если нет данных о потреблении исходного пропилена, то его можно рассчитать на основании данных о производстве акрилонитрила, применив коэффициент потребления сырья по умолчанию (1,09 тонн израсходованного пропилена на тонну продукции акрилонитрила).

Выбросы метана

В отчете «Life-Cycle Analysis Report» Европейской ассоциации производителей пластмасс (APME) (Boustead, 2003a) сообщается, что коэффициент выбросов CH₄ для производства акрилонитрила равен 0,18 кг CH₄/тонну продукции акрилонитрила. Коэффициент выбросов CH₄ для производства акрилонитрила основан на анализе данных о сроке службы европейских заводов акрилонитрила в Германии, Италии и Соединённом Королевстве, которые были собраны между 1990 и 1996 годом. Для расчёта выбросов CH₄ от производства акрилонитрила следует применять этот коэффициент выбросов по умолчанию к данным о производстве акрилонитрила.

Сажа

Выбросы диоксида углерода

Выбросы CO₂ от производства сажи можно рассчитать, умножив коэффициенты для данного процесса или сырья к данным о производстве сажи. В таблице 3.23 представлены отдельные коэффициенты выбросов для производства печной сажи, термической сажи, ацетиленовой сажи и сырья для их производства, а также отдельные коэффициенты выбросов для первичного и вторичного сырья. Коэффициенты выбросов основаны на предположении о том, что выбросы от промышленного процесса происходят в результате термической обработки.

Значения для первичного и вторичного сырья углеродной сажи показаны в таблице 4.11 проекта документа «Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document for Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals (LVIC) Solid and Others Industry» (Европейское бюро МГЭИК, июнь 2005; в этой главе используется сокращённое название этого документа - Проект IPPC

LVIC BAT). Коэффициенты выбросов CO₂ в таблице 3.23 основаны на среднеарифметическом значении диапазона. Потребление первичного и вторичного сырья было преобразовано в потребление углерода с использованием средних значений углеродного содержания сырья углеродной сажи. Коэффициенты выбросов CO₂ рассчитывают исходя из загрузки углерода в процесс (первичное и вторичное сырьё) и выхода углерода (сажи) из процесса, с использованием среднего углеродного содержания в саже.

Тип процесса	тонны CO ₂ /тонну продукции сажи		
	Первичное сырьё	Вторичное сырьё	Всё сырьё
Процесс получения печной сажи (процесс по умолчанию)	1,96	0,66	2,62
Процесс получения термической сажи	4,59	0,66	5,25
Процесс получения ацетиленовой сажи	0,12	0,66	0,78

Источник: Европейское бюро МГЭИК, 2005 (Проект IPPC LVIC BAT, таблица 4.11)

Выбросы метана

В таблице 3.24 представлены коэффициенты выбросов CH₄ для процесса производства сажи. В Проекте IPPC LVIC BAT имеются данные о концентрации CH₄ в остаточном газе от процесса производства сажи и оценка интенсивности образования остаточного газа в процессе производства сажи. Исходя из производства остаточного газа 10 000 Нм³ на тонну продукции сажи и средней концентрации CH₄ 0,425 об.% коэффициент неконтролируемых выбросов CH₄ равен 28,7 кг CH₄/тонну продукции сажи. В Проекте IPPC LVIC BAT приведена эффективность сгорания в факельных системах на предприятиях по производству сажи равная 99,8% для монооксида углерода, такая же эффективность предполагается для сжигания CH₄. Коэффициент выбросов CH₄ после сжигания выбросов равен 0,06 кг CH₄/тонну продукции сажи. В документе «Australian Methodology for the Estimation of Greenhouse Gas Emissions and Sinks», 2003 (AGO, 2005.) указан коэффициент общих выбросов CH₄, основанный на данных компаний, 0,11 кг CH₄/тонну сажи. Коэффициент общих выбросов CH₄ на трёх предприятиях Германии равен 0,03 кг CH₄/тонну продукции сажи по результатам измерения после сжигания отработанных газов с использованием технологии BAT (Thermische Nachverbrennung als Stand der Technik.)

Тип процесса	кг CH ₄ /тонну продукции сажи (остаточный газ процесса получения сажи)
Без термической обработки	28,7
Термическая обработка (процесс по умолчанию)	0,06

Источник: Европейское бюро МГЭИК, 2005 (Проект IPPC LVOC BAT, раздел 4,8, стр. 209; таблица 4,10, стр. 213; раздел 4.3.2.3, стр. 210).

УРОВЕНЬ 2

Методика уровня 2 основана на расчётах массового баланса, поэтому в этом методе коэффициенты выбросов не применяются.

УРОВЕНЬ 3

Для метода уровня 3 заводские коэффициенты выбросов можно рассчитать по уравнениям 3.20 – 3.22 для CO₂ и по уравнениям 3.26 или 3.27 – 3.29 для CH₄. Коэффициенты выбросов можно связать с годовым производством при расчёте выбросов между измерениями, если измерения не проводятся постоянно.

3.9.2.3 ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Общие аспекты сбора данных о деятельности обсуждены в главе 2 тома 1. При использовании метода уровня 3 необходимо собирать данные о деятельности от заводов. Прямые измерения общего потока

материалов в установку парового крекинга и в систему сжигания вместе с анализом углеродного содержания газа дают самые точные данные для расчёта выбросов.

Заводской баланс удельного потребления энергии и/или заводской баланс углерода можно также использовать для вывода заводского коэффициента выбросов. Разнообразие энергетических и углеродных потоков через границу завода требует сбора большого количества информации, но всё равно этот метод менее затратный. Если данные о потреблении сырья могут быть недоступны, то данные о продажах и национальные статистики могут дать информацию о приблизительном производстве химических веществ.

МЕТАНОЛ

Выбросы CO_2 от производства метанола можно рассчитать на основании данных о потреблении конкретного вида сырья (например, природного газа) и количестве продукции (метанола), а также на основании массового баланса углерода.

ЭТИЛЕН

Выбросы CO_2 от производства этилена можно рассчитать на основании данных о потреблении конкретного вида сырья и количестве продукции, а также на основании массового баланса углерода. Для того чтобы составить полный массовый баланс для производства этилена и применить метод уровня 2 к производству этилена, необходимо определить все виды сырья и продуктов, а также распределение всех первичных и вторичных продуктов процесса, используя данные о деятельности. В случаях, когда для процесса парового крекинга данные о производстве этилена известны, но не известны данные о производстве вторичных продуктов, тогда производство вторичных продуктов можно рассчитать с помощью коэффициентов по умолчанию из таблицы 3.25 и уравнения 3.18. Однако использование этих коэффициентов по умолчанию является менее точным методом по сравнению с использованием конкретных данных о деятельности для всех первичных и вторичных продуктов, и это повышает неопределённость оценки, поскольку работа установок парового крекинга может сильно отличаться в зависимости от местных условий. Например, данные для установок парового крекинга, работающих в Германии, показывают, что потери углеводородов в нормальных условиях работы составляют около 8,5 кг/тонну исходного углеводорода (BASF, 2006), в то время как потери углеводородов по умолчанию (см. таблицу 3.25) составляют 5 кг/тонну исходного углеводорода. Если данные о деятельности для всех вторичных продуктов не известны, то вместо метода уровня 2 можно использовать метод уровня 1.

Вторичные продукты парового крекинга, могут быть извлечены и перемещены на нефтехимический или нефтеперегонный завод для повторного использования, могут быть возвращены в цикл парового крекинга как сырьё, либо сожжены с целью получения энергии. Обычно вторичные продукты C_4+ возвращают в цикл в качестве сырья или извлекают с целью повторного использования (BASF, 2006). Правила отнесения выбросов CO_2 от сжигания вторичных продуктов с целью получения энергии рассмотрены в блоке 1.1 главы 1 этого тома. Если данные о деятельности для распределения вторичных продуктов C_4+ не известны, то по умолчанию предполагают, что вторичные продукты C_4+ были извлечены и перемещены в другой процесс для повторного использования. Если не известны данные о распределении CH_4 , получаемого в процессе парового крекинга, то по умолчанию полагают, что CH_4 был сожжен с целью получения энергии для поддержания процесса парового крекинга, что привело к выбросам CO_2 от промышленного процесса.

Нефтехимическое сырьё для производства этилена может поступать на установки парового крекинга с соседнего нефтеперегонного завода в рамках нефтехимической промышленности. В зависимости от типа сырья и условий процесса на установках парового крекинга также может производиться «обратный поток» углеводородных побочных продуктов, возвращаемых на соседний нефтеперегонный завод для последующей переработки. Все выбросы CO_2 от обратных потоков на нефтеперегонные заводы не включаются в коэффициенты выбросов CO_2 от промышленного процесса для производства этилена методом парового крекинга, но учитываются в анализе исходного сырья и потоков углерода в промышленном процессе.

Таблица 3.25
Матрицы сырьё-продукт для производства этилена методом парового крекинга

Продукт	Исходное сырьё	кг продукта/тонну сырья					
		Нафта	Газойль	Этан	Пропан	Бутан	Прочее
Ценные химические вещества		645	569	842	638	635	645
Этилен		324	250	803	465	441	324
Пропилен		168	144	16	125	151	168
Бутадиен		50	50	23	48	44	50
Ароматические соединения		104	124	0	0	0	104
Топливные продукты и обратный поток		355	431	157	362	365	355
Водород		11	8	60	15	14	11
Метан		139	114	61	267	204	139
Этан и пропан после крекинга с рециркуляцией		0	0	0	0	0	0
Другие C4		62	40	6	12	33	62
C5/C6		40	21	26	63	108	40
C7+ не ароматические		12	21	0	0	0	12
<430C		52	26	0	0	0	52
>430C		34	196	0	0	0	34
Потери		5	5	5	5	5	5
Всего		1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000

Источник: Neelis, M., Patel, M., и de Feber, M., Институт Коперника, апрель 2003, таблица 2.2, стр. 24.

ЭТИЛЕНДИХЛОРИД И ХЛОРИСТЫЙ ВИНИЛ (МОНОМЕР)

Выбросы CO₂ от производства этилендихлорида и хлористого винила можно рассчитать на основании данных о потреблении конкретного вида сырья (этилен) и количестве продукции (этилендихлорид), а также массового баланса углерода.

ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

Выбросы CO₂ от производства окиси этилена можно рассчитать на основании данных о потреблении конкретного вида сырья (этилен) и количестве продукции (окись этилена), а также массового баланса углерода.

АКРИЛОНИТРИЛ

Если данные о производстве вторичных продуктов (ацетонитрил и циановодород) не известны, то можно применить значения по умолчанию из таблицы 3.26 и уравнения 3.19 к данным о производстве первичного продукта, чтобы рассчитать производство вторичного продукта.

Если отсутствуют данные о деятельности для извлечения ацетонитрила, то можно сделать допущение о том, что его не извлекают в качестве продукта, а сжигают до CO₂ с целью получения энергии. Если отсутствуют данные о деятельности для термической обработки ацетонитрила из вентиляционного газа основного абсорбера, то можно сделать допущение о том, что вентиляционный газ был термически обработан и сожжён до CO₂, но не выброшен в атмосферу без обработки.

САЖА

Выбросы CO₂ от производства сажи можно рассчитать на основании данных о потреблении конкретного первичного сырья (например, сырья углеродной сажи) и вторичного сырья (например, природного газа), а также расчётов массового баланса углерода.

ТАБЛИЦА 3.26	
КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРОИЗВОДСТВА ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА АКРИЛОНИТРИЛА	
Вторичный продукт	кг вторичного продукта/тонну продукции акрилонитрила
Ацетонитрил	18,5
Циановодород	105
Примечание: коэффициенты производства вторичных продуктов в этой таблице основаны на производстве акрилонитрила из пропилена. Если в качестве исходного сырья используется не пропилен, то коэффициенты из этой таблицы не применимы. Следует разрабатывать коэффициенты для конкретных типов процесса, чтобы применять их к производству акрилонитрила из непропиленового исходного сырья в массово-балансовом методе уровня 2. Источник: Европейское бюро МГЭИК, 2005 (IPPC LVIC BAT, раздел 11.3.4, стр. 27)	

3.9.2.4 ПОЛНОТА

При расчёте выбросов CO₂ от нефтехимических процессов и производства сажи существует опасность двойного учёта или пропуска либо в секторе ППИП, либо в секторе «Энергетика». Заводы нефтехимических продуктов и сажи производят метан и неметановые углеводородные соединения в качестве побочных продуктов, которые могут сжигаться с целью получения энергии, и эта полученная энергия может быть включена в национальные энергетические статистики в графе «прочие» виды топлива или в некой подобной категории. Если выбросы CO₂ от сжигания «прочего» топлива включают промышленные отходящие газы, которые сжигают для получения энергии, то необходимо ввести некоторую поправку к энергетической статистике или к оценке выбросов CO₂ от нефтехимического производства, чтобы не допустить двойного учёта выбросов CO₂.

МЕТАНОЛ

Метанол может продуцироваться биогенными (воспроизводимыми) источниками. Такой биогенный метанол может быть включён статистику национального производства метанола, что может привести к завышенной оценке выбросов CO₂ от ископаемого топлива (например, природного газа), из которого был произведён метанол, если не сделать поправку на данные о деятельности по производству метанола.

ЭТИЛЕН

Помимо парового крекинга этилен можно производить в нефтеперегонном и в нефтехимическом процессе. Такой этилен может быть включён статистику национального производства этилена, что может привести к завышенной оценке выбросов CO₂ от производства этилена методом парового крекинга, если не сделать поправку на данные о деятельности по производству этилена.

ЭТИЛЕНДИХЛОРИД И МОНОМЕР ХЛОРИСТЫЙ ВИНИЛ

Этилендихлорид является промежуточным нефтехимическим продуктом, который используется для получения мономера хлористый винил и других продуктов. Данные о деятельности по производству этилендихлорида могут быть неполными, поскольку этилендихлорид может быть превращён в мономер хлористый винил прямо на интегрированном заводе ЭДХ/ХВ. Поэтому может получиться так, что данные о деятельности для производства мономера хлористый винил окажутся более полными по охвату промышленности, чем данные о производстве этилендихлорида. Тем не менее, использование данных о деятельности для мономера хлористый винил в качестве суррогата данных об этилендихлориде также порождает проблемы, связанные с полнотой, поскольку не весь этилендихлорид расходуется на производство мономера хлористый винил. Поэтому следует сделать поправку данных о деятельности для мономера хлористый винил, чтобы учесть использование этилендихлорида в производстве других продуктов. На основании данных для Северной Америки и Европы использование этилендихлорида для производства продуктов, отличных от мономера хлористый винил, составляет около 5% от общего производства этилендихлорида.

ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

Окись этилена является промежуточным нефтехимическим продуктом, который используется для получения этиленгликолей и других веществ. Данные о деятельности по производству окиси этилена могут быть неполными, поскольку окись этилена может быть превращена в этиленгликоль прямо на интегрированном заводе окиси этилена/этиленгликоля. Из окиси этилена можно также получить другие продукты (например, амины, простые эфиры и т.д.) на интегрированных заводах. Только около 70% мирового производства окиси этилена используется для производства этиленгликоля, поэтому данные о

производстве химических продуктов из окиси этилена могут оказаться менее полными по охвату промышленности, чем данные о производстве окиси этилена.

САЖА

По-видимому, лишь небольшое количество сажи происходит из биогенных (возобновляемых) источников, таких как животный уголь и костяная сажа. Такая биогенная сажа может быть включена в национальные статистики производства сажи, что приведёт к завышению оценки выбросов CO_2 от производства сажи из ископаемого топлива. Также сажа может производиться в границах нефтеперегонных заводов, а не в химической промышленности. Считается, что сажа, произведённая на нефтеперегонном заводе, включена в национальные статистики производства сажи, поэтому выбросы CO_2 от производства сажи на нефтеперегонных заводах должны быть учтены как выбросы от промышленных процессов (также как выбросы от производства сажи в рамках химической промышленности). Полнота учёта может иметь пропуски, которые связаны с данными о деятельности для потребления сырья углеродной сажи. Данные о деятельности для сырья углеродной сажи, полученного из каменноугольного дёгтя, отработанных газов или ацетиленов, могут быть не доступны, в результате чего выбросы CO_2 от производства сажи будут занижены, если использовался метод на основе углеродного баланса высокого уровня.

3.9.2.5 РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Выбросы от нефтехимического производства и производства сажи следует оценивать с использованием метода одного уровня и одного типа данных о деятельности за все годы. Наиболее точные значения текущих выбросов можно получить, если строить временной ряд для выбросов от нефтехимического производства и производства сажи с использованием заводских измерений. Однако данные о деятельности для летучих и факельных выбросов за прошлые годы, скорее всего не известны. Если технология не менялась, то расчёт заводского коэффициента выбросов на основании последних измерений, относящихся к нефтехимическому производству, может дать корректный результат. Нефтехимический завод часто бывает интегрирован в рамках промышленного комплекса по производству сразу нескольких химических продуктов либо производит обмен химическими потоками с соседними заводами; при этом сажа может производиться на нефтеперегонных заводах. При построении временного ряда по потреблению сырья следует уделить особое внимание тому, чтобы данные о деятельности включали одни и те же потоки в каждом году временного ряда. Можно использовать расчёты уровня 1 с использованием коэффициентов выбросов, выведенных из последних оценок заводских выбросов, рассчитанных с помощью углеродного баланса уровня 2. Следует проводить исследования для выявления изменений в сырье или первичных и вторичных химических продуктах в течение одного года или нескольких лет. Реконструкцию пропусков в оценках выбросов и перерасчёты следует проводить в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.9.3 Оценка неопределённостей

В этом разделе обсуждаются оценки неопределённостей для всех коэффициентов выбросов и всех данных о деятельности применительно ко всем процессам. В таблице 3.27 показаны диапазоны неопределённостей для коэффициентов выбросов и данных о деятельности, включённых в таблицы предыдущих разделов.

МЕТАНОЛ

Большая часть неопределённости в оценке выбросов от производства метанола связана со сложностью определения данных о деятельности, в том числе о количестве произведённого метанола и, для методов высокого уровня, о количестве природного газа и других видов сырья, потребляемых ежегодно. Ежегодные данные о потреблении природного газа и другого сырья могут присутствовать только в национальных энергетических статистиках, причём без выделения сырья для производства метанола. Если нет данных о деятельности для потребления природного газа, то можно применить лишь способ с коэффициентами выбросов, но не метод более высокого уровня, основанный на балансе углерода. Если отсутствуют данные о потреблении другого сырья для производства метанола, то можно сделать допущение о том, что весь метанол в стране производится из природного газа. Однако это допущение вносит некоторую неопределённость. Кроме того, могут отсутствовать данные о ежегодном потреблении CO_2 на заводах по производству метанола, где CO_2 используют в качестве дополнительного сырья для производственного процесса.

ЭТИЛЕН

Неопределённость данных о деятельности для производства этилена связана со сложностью определения типов, количеств и характеристик исходного сырья для парового крекинга (например, этана, нефти) и типов, количеств и характеристик продуктов парового крекинга (например, этилена, пропилена). Ежегодные данные о потреблении сырья и производстве продуктов могут присутствовать только в национальных энергетических и товарных статистиках, причём без выделения сырья для производства этилена и продукции, получаемой в процессе производства этилена методом парового крекинга. Возможность расчёта углеродного баланса для производства этилена зависит от доступности данных о потреблении конкретного типа сырья и производстве конкретных продуктов в процессе парового крекинга. Если имеются только ежегодные данные о национальном производстве этилена, то предполагают, что используется сырьё по умолчанию для этой страны/региона, и применяют коэффициент по умолчанию. Если имеются только ежегодные данные о национальном производстве этилена, то применяют табличные данные о выходе продукции по умолчанию для сырья по умолчанию. Однако, поскольку коэффициенты выбросов и коэффициенты выхода для различных видов сырья меняются в широком диапазоне, то отсутствие данных о потреблении каждого вида сырья вносит значительную неопределённость в расчёты выбросов и анализ сырья. Если данные о деятельности для отдельных видов сырья известны, то можно провести отдельный расчёт выбросов и анализ сырья для каждого вида сырья – это снизит неопределённость. В идеале, однако, данные о деятельности должны быть известны как для потребления отдельных видов сырья, так и для производства отдельных видов продукции, что позволяет делать расчёты высокого уровня на основании углеродного баланса.

Другой источник неопределённости связан с трудностью определения других показателей производства этилена методом парового крекинга, в том числе обратного потока продуктов парового крекинга от нефтехимического завода до (как правило, соседнего) нефтеперерабатывающего завода и потоки побочных продуктов на сжигание в факеле или на извлечение энергии. Отсутствие данных об обратных потоках вносит неопределённость в анализ исходного сырья.

ЭТИЛЕНДИХЛОРИД И МОНОМЕР ХЛОРИСТЫЙ ВИНИЛ

Источники неопределённости для этилендихлорида включают трудность определения типа процесса, применяемого для производства этилендихлорида, и трудность определения данных о потреблении исходного этилена в процессе производства. Если имеются только данные о производстве этилендихлорида, то расчёт выбросов можно проводить с помощью коэффициента выхода продукта для процесса по умолчанию (сбалансированного процесса) и коэффициента выбросов по умолчанию для данного процесса. Однако, поскольку коэффициенты выбросов и коэффициенты выхода для процесса оксихлорирования, прямого окисления и сбалансированного процесса меняются в широком диапазоне, то отсутствие данных о потреблении исходного этилена в процессе вносит значительную неопределённость в расчёты выбросов.

ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

Основным источником неопределённости для производства окиси этилена является трудность определения данных о потреблении исходного этилена при производстве окиси этилена. Если нет данных о потреблении этилена, тогда можно применить лишь способ с использованием коэффициента выбросов, но не метод более высокого уровня, основанный на балансе углерода. Если имеются только ежегодные данные о деятельности для национального производства окиси этилена, то делают допущение о том, что используется сырьё по умолчанию для этой страны/региона, и применяют коэффициент по умолчанию. В этом случае анализ сырья проводят с использованием коэффициента выхода продукта по умолчанию. Однако, поскольку коэффициенты выбросов и коэффициенты выхода для процесса получения окиси этилена меняются в широком диапазоне, то отсутствие данных об удельном потреблении этилена вносят значительную неопределённость в расчёты выбросов.

АКРИЛОНИТРИЛ

Источники неопределённости для акрилонитрила включают трудность определения типа процесса, применяемого для производства акрилонитрила, трудность определения данных о потреблении исходного этилена в процессе производства и о выходе акрилонитрила и ацетонитрила в процессе. Если имеются только данные о деятельности для производства акрилонитрила, то расчёт выбросов можно проводить с использованием типа процесса по умолчанию (при допущении о том, что ацетонитрил не извлекается) и коэффициента выбросов по умолчанию для данного процесса. Однако, допущение о том, что ацетонитрил не извлекается из процесса, вносит значительную неопределённость в расчёты выбросов и сырья и может привести к завышению оценки выбросов и занижению оценки потоков сырья из процесса получения акрилонитрила. Национальные данные о продукции акрилонитрила и ацетонитрила, получаемого в процессе производства акрилонитрила, позволяют применять коэффициент выбросов для конкретного процесса к проценту национального производства акрилонитрила, из которого извлекают

ацетонитрил. Однако в идеале данные о потреблении пропилена и о производстве акрилонитрила, ацетонитрила и циановодорода в процессе производства акрилонитрила позволяют использовать метод высокого уровня, что снижает неопределённость.

САЖА

Неопределённость данных о деятельности для производства сажи связана со сложностью определения типов, количеств и характеристик первичного и вторичного сырья для получения сажи и сложностью определения технологии производства и характеристик получаемой сажи. Ежегодные данные о потреблении первичного и вторичного сырья и о производстве сажи могут присутствовать только в национальных энергетических и товарных статистиках, причём без выделения сырья для производства сажи по каждому из способов производства. Наибольшую часть мирового производства сажи составляет печная сажа, поэтому, если данные о потреблении сырья не известны, то всё производство сажи можно считать печной сажой, что не будет вносить большой неопределённости.

Аналогично, если данные о потреблении первичного сырья углеродной сажи известны, то эти данные можно объединить общим термином «сырьё углеродной сажи» без дальнейшего уточнения, какое это сырьё – нефтяное, производимое на нефтеперегонных заводах, или угольное, производимое при получении доменного кокса. Данные о деятельности могут отсутствовать также для других видов первичного сырья углеродной сажи (например, ацетилена). Данные о деятельности могут быть известны для потребления природного газа в качестве вторичного сырья углеродной сажи, однако данные о деятельности могут быть не известны для других видов сырья, используемого для производства сажи (например, для газа из камерных печей). Отсутствие данных об удельном потреблении отдельных видов первичного и вторичного сырья вносит дополнительную неопределённость в анализ исходного сырья.

Возможность расчёта углеродного баланса для производства сажи зависит от наличия данных о потреблении и характеристиках первичного и вторичного сырья. Если имеются только данные о деятельности для ежегодного национального производства сажи, то делают допущение о том, что используется сырьё по умолчанию, и применяют коэффициент по умолчанию. Однако, поскольку характеристики и происхождение сырья меняются в широком диапазоне, то отсутствие данных о потреблении и составе каждого вида сырья вносит значительную неопределённость в расчёты выбросов и сырья. Если данные об удельном потреблении и характеристиках сырья, а также данные о производстве сажи из этого сырья известны, то можно провести отдельный анализ углеродного баланса и сырья для каждого типа сырья и процесса с использованием высокого уровня – это снизит неопределённость.

ДИАПАЗОНЫ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ

Диапазоны неопределённости для коэффициентов выбросов уровня 1, для данных о деятельности для уровня 2 и для данных о деятельности для каждого процесса для уровня 3 представлены в таблице 3.27. В таблице приводятся источники данных или экспертных заключений, использованных при выведении оценки неопределённости для каждого коэффициента и типа деятельности. Заключение экспертов потребовалось для оценки диапазона доступных данных. Во многих случаях данные о конкретном процессе были известны только для нескольких заводов; довольно широкий диапазон неопределённости является следствием относительно небольшого количества данных и предполагаемого разнообразия процессов и эффективности использования сырья среди нефтехимических заводов и заводов по производству сажи.

ТАБЛИЦА 3.27
ДИАПАЗОНЫ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ И ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Метод	Ссылка	Коэффициент	Диапазон неопределённости	Источник
Уровень 3		Прямое измерение потребления топлива вместе с отбором образцов газа и анализом состава этих образцов по всем веществам	от - 5 до + 5 %	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9, на основании переговоров с представителями национальной промышленности с января 2005.
Уровень 1	Таблица 3.12	Коэффициенты выбросов CO ₂ для производства метанола	от -30% до +30%	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9.
Уровень 1	Таблица 3.13	Коэффициенты потребления сырья для производства метанола	от -30% до +30%	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9.
Уровень 1		Коэффициент выбросов метана для производства метанола	от -80% до +30%	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9, на основании данных завода Methanex.
Уровень 1	Таблица 3.14	Коэффициенты выбросов CO ₂ для производства этилена	от -30% до +30%	IPPC LVOC BAT, рисунок 7.10
Уровень 1	Таблица 3.15	Географический поправочный коэффициент для выбросов CO ₂ от производства этилена	от -10% до +10%	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9.
Уровень 1	Таблица 3.16	Коэффициент выбросов метана от производства этилена	от -10% до +10%	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9.
Уровень 1	Таблица 3.17	Коэффициенты вентиляционных выбросов CO ₂ от производства этилендихлорида/хлористого винила	от -20% до +10%	IPPC LVOC BAT, таблицы 12.6 и 12.7
Уровень 1	Таблица 3.17	Коэффициенты выбросов CO ₂ от производства этилендихлорида/хлористого винила	от -50% до +20%	IPPC LVOC BAT, таблицы 12.6 и 12.7
Уровень 1	Таблица 3.18	Коэффициенты потребления сырья для производства этилендихлорида/мономера хлористый винил	от -2% до +2%	IPPC LVOC BAT, раздел 12.3.1, стр. 300
Уровень 1	Таблица 3.19	Коэффициенты выбросов CH ₄ для производства этилендихлорида/мономера хлористый винил	от -10% до +10%	IPPC LVOC BAT, раздел 12.3.1, таблица 12.4, стр. 300
Уровень 1	Таблица 3.20	Коэффициенты потребления сырья и выбросов CO ₂ для производства окиси этилена	от -10% до +10%	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9.
Уровень 1	Таблица 3.21	Коэффициенты выбросов CH ₄ от производства окиси этилена	от -60% до +60%	IPPC LVOC BAT, таблица 9.6, стр. 233; таблица 9.8, стр. 236; таблица 9.9, стр. 236).

ТАБЛИЦА 3.27 ДИАПАЗОНЫ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ И ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ (ПРОДОЛЖЕНИЕ)				
Метод	Ссылка	Коэффициент	Диапазон неопределённости	Источник
Уровень 1	Таблица 3.22	Коэффициенты выбросов CO ₂ от производства акрилонитрила	от -60% до +60%	IPPC LVOC BAT, раздел 11.3.11, таблица 11.2, стр. 274.
Уровень 1		Коэффициенты выбросов CH ₄ от производства акрилонитрила	от -10% до +10%	Boustead, 2003b (Eco-Profiles of the European Plastics Industry Methodology I. Boustead, отчёт, подготовленный для АРМЕ, июль 2003, стр. 40)
Уровень 1	Таблица 3.23	Коэффициенты выбросов CO ₂ от производства сажи	от -15% до +15%	Проект IPPC LVOC BAT, таблица 4.11, стр. 214
Уровень 1	Таблица 3.24	Коэффициенты выбросов CH ₄ от производства сажи	от -85% до +85%	Проект IPPC LVOC BAT, таблица 4,8, стр. 209
Уровень 2	Таблица 3.25	Матрица сырьё-продукт для процесса получения этилена методом парового крекинга	от -10% до 10%	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9.
Уровень 2	Таблица 3.26	Коэффициенты производства вторичного продукта для процесса производства акрилонитрила	от -20% до +20%	Экспертное заключение ведущих авторов раздела 3.9.

3.9.4 Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК), отчётность и документация

3.9.4.1 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

Обеспечение качества/контроль качества для коэффициентов выбросов и данных о деятельности включают методы повышения качества или понимания неопределённостей коэффициентов выбросов. В *эффективной практике* контроль качества проводят в соответствии рекомендациями главы 6 тома 1. Процедуры контроля качества и обеспечения качества применимы в более широком масштабе, если для определения выбросов используются методы уровня 2 или 3. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1.

Оценка данных о деятельности для метода уровня 1 и 2

Методы уровня 1 и 2 зависят от применения данных о деятельности к количеству нефтехимической продукции или сажи и/или данных о деятельности для потребления сырья. Предполагается, что эти данные о деятельности варьируются в пределах не более +/- 10% в год, что подразумевает отсутствие значительных изменений в общих экономических показателях производства страны, отсутствие строительства новых нефтехимических мощностей или других подобных факторов. Если коэффициенты выбросов выходят за диапазон +/-10% в год, то по правилам *эффективной практики* следует выяснить, какие производственные условия отвечают за это отклонение, и задокументировать.

Оценка коэффициентов выбросов, полученных по методу уровня 1

Составители кадастра, которые разрабатывают национальные коэффициенты выбросов для нефтехимической промышленности и производства сажи и применяют метод уровня 1, должны выяснить, попадают ли рассчитанные коэффициенты выбросов в пределы коэффициентов выбросов по умолчанию и коэффициентов выбросов для конкретного процесса для метода уровня 1, установленные в данном руководстве. Если коэффициенты выбросов выходят за пределы диапазона коэффициентов, установленного в этом руководстве, то следует установить причины этого (например, тип процесса отличается от того типа процесса, для которого даны коэффициенты выбросов в этом руководстве; сырьё

представляет собой уникальный материал, который не рассматривается в данном руководстве). Составители кадастра также должны гарантировать, что национальные коэффициенты выбросов согласуются со значениями, выведенными на основании химизма процесса. Например, при производстве метанола из природного газа углеродное содержание выделившегося CO_2 (рассчитанное с помощью коэффициента выбросов) должно быть приблизительно равно разнице между углеродным содержанием исходного сырья (природного газа) и углеродным содержанием продукта (метанола). Если коэффициенты выбросов выходят за установленный диапазон, то по правилам *эффективной практики* следует выяснить, какие производственные условия отвечают за это отклонение, и задокументировать. Также составители кадастра, которые используют коэффициенты выбросов уровня 1, установленные в этом руководстве, по правилам *эффективной практики* должны оценить, соответствуют ли коэффициенты выбросов характеристикам производственных процессов по выпуску сажи и нефтехимических продуктов в той стране, в которой этот коэффициент выбросов применяется.

Оценка расчётов, полученных по методу уровня 2, основанному на балансе масс

Применение массово-балансового метода уровня 2 зависит от идентификации и характеристики технологических потоков. Для метода уровня 2 невозможность определить все углеродсодержащие потоки или неправильная характеристика скорости потоков или углеродного содержания этих потоков может привести к значительному отклонению оценки выбросов CO_2 от реальных выбросов CO_2 . Качество расчёта по массово-балансовому методу уровня 2 обычно в большей степени зависит от качества данных о деятельности, чем в расчётах уровня 2, потому что в целом для уровня 2 требуется большее число данных о деятельности, чем для уровня 1. Поэтому, по правилам *эффективной практики*, прежде чем использовать метод уровня 2, следует оценить и задокументировать качество данных для каждого вида деятельности для метода уровня 2, а также полноту данных о деятельности. Если качество или полнота данных кажутся достаточными для метода уровня 2, то используют метод уровня 1.

Оценка данных на уровне завода для метода уровня 3

Метод уровня 3 основан на постоянных или периодических заводских измерениях. В рамках *эффективной практики* составители кадастра должны проводить аудит расчётов заводских выбросов, используемых в инвентаризации. Аудит должен показать, являются ли заводские данные о выбросах репрезентативными, а если заводские данные для конкретного завода используются в национальной инвентаризации, то показать, являются ли заводские данные о нефтехимических процессах и процессах производства сажи репрезентативными для страны в целом. Аудит данных на уровне завода включают оценку:

- документирования заводских методов измерения;
- документирования результатов заводских измерений;
- методов оценки и расчётов выбросов;
- сырья и продуктов процесса;
- данных о деятельности, использованных для расчёта выбросов;
- документирования технологии и типа процесса;
- перечня допущений;

Если тот процесс, для которого собраны заводские данные, не считается репрезентативным для других заводов страны, выпускающих тот же нефтехимический продукт (например, если отличается сырьё или тип процесса), тогда заводские данные применяют не ко всему кадастру, а только к данным о деятельности для конкретного завода. После того как собраны измерения выбросов с отдельных заводов, следует убедиться в том, что они были получены в соответствии с принятыми национальными или международными стандартами и с надлежащим контролем качества измерений. Процедуры контроля качества, которые используются на заводе, должны иметь прямые ссылки и должны быть включены в план контроля качества. Если методика измерений не согласуется со стандартами контроля качества или если процедуры и результаты измерений не были правильно задокументированы, то составители кадастра должны ещё раз проанализировать возможность использования результатов таких измерений.

3.9.4.2 ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Выбросы от сжигания газов, отходящих от процесса нефтехимического производства, относят к той категории источников сектора ППИП, в которой они образуются, и учитывают как выбросы от промышленных процессов. Однако, если какая-то часть отходящих газов, полученных в категории

источников ППИП, сжигается в рамках другой категории источников ППИП или в категории источников сектора «Энергетика», то выбросы от сжигания должны быть учтены как выбросы от сжигания топлива, а не как выбросы от промышленных процессов. Это значит, что если выбросы от сжигания происходят в границах категории источников сектора ППИП, где и образовались эти газы, то выбросы относят к выбросам от промышленных процессов, относящихся к категории источников ППИП. Однако если отходящие газы транспортируют за границы процесса в другую категорию источников внутри сектора ППИП или в категорию источников сектора «Энергетика», то выбросы от сжигания этих газов относят к выбросам от сжигания топлива в той категории источника, где этот газ был сожжён. Отчетность по сектору «Энергетика» и сектору ППИП должна содержать ясное описание количеств отходящего газа, перемещённых в сектор ППИП и учтённых в секторе ППИП, а также количества отходящего газа, перемещённых в сектор ППИП и учтённых в секторе ППИП. Если был выведен коэффициент выбросов для страны, то должны быть представлены данные о том, каким образом он был рассчитан и применён, включая данные о типе производственного процесса, для которого был выведен коэффициент выбросов и сделаны расчёты.

МЕТАНОЛ

Количество продукции метанола, количество сырьевого природного газа, израсходованного для производства метанола, и количество дополнительного сырья CO_2 , израсходованного для производства метанола, должны быть включены в отчёт, если они известны. Если использовались коэффициенты выбросов по умолчанию, то об этом должно быть написано в отчётных документах. Тип процесса производства метанола следует описать в том случае, если не применялся процесс по умолчанию.

ЭТИЛЕН

Количества каждого вида исходного сырья для производства этилена, а также количества этилена и каждого другого первичного (произведённого или извлечённого) продукта должны быть включены в отчёт, если они известны. Если использовались коэффициенты выбросов по умолчанию, то это должно быть отражено в отчётных документах; тип процесса производства этилена и тип сырья следует описать в том случае, если применялся процесс или сырьё, не принятое по умолчанию для страны/региона.

ЭТИЛЕНДИХЛОРИД

Количество продукции этилендихлорида и количество этилена, потреблённого для производства этилендихлорида, должны быть включены в отчёт, если они известны. Если использовались коэффициенты выбросов по умолчанию, то это должно быть отражено в отчётных документах; тип процесса производства этилендихлорида следует описать в том случае, если процесс по умолчанию не применялся.

ОКИСЬ ЭТИЛЕНА

Количество продукции окиси этилена и количество этилена, потреблённого для производства окиси этилена, должны быть включены в отчёт, если они известны. Если использовались коэффициенты выбросов по умолчанию, то это должно быть отражено в отчётных документах. Тип процесса производства окиси этилена следует описать в том случае, если процесс по умолчанию не применялся.

АКРИЛОНИТРИЛ

Количество пропилена, потреблённого для производства акрилонитрила, и количества акрилонитрила, ацетонитрила и циановодорода, извлечённых в виде продукта, должны быть включены в отчёт, если они известны. Если использовались коэффициенты выбросов по умолчанию, то это должно быть отражено в отчётных документах. Тип процесса производства акрилонитрила следует описать в том случае, если процесс по умолчанию не применялся.

САЖА

Количество продукции сажи и количества и характеристики (содержание углерода) каждого первичного и вторичного сырьевого материала, израсходованного для производства сажи, должны быть включены в отчёт, если они известны. Если были использованы коэффициенты выбросов по умолчанию, то это должно быть отражено в документации. Тип процесса производства сажи следует описать в том случае, если тип процесса по умолчанию не применялся.

Приложение 3.9 А Диаграммы потоков сырьё-продукт

Рисунок 3.11 Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства метанола



Рисунок 3.12 Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства этилендихлорида

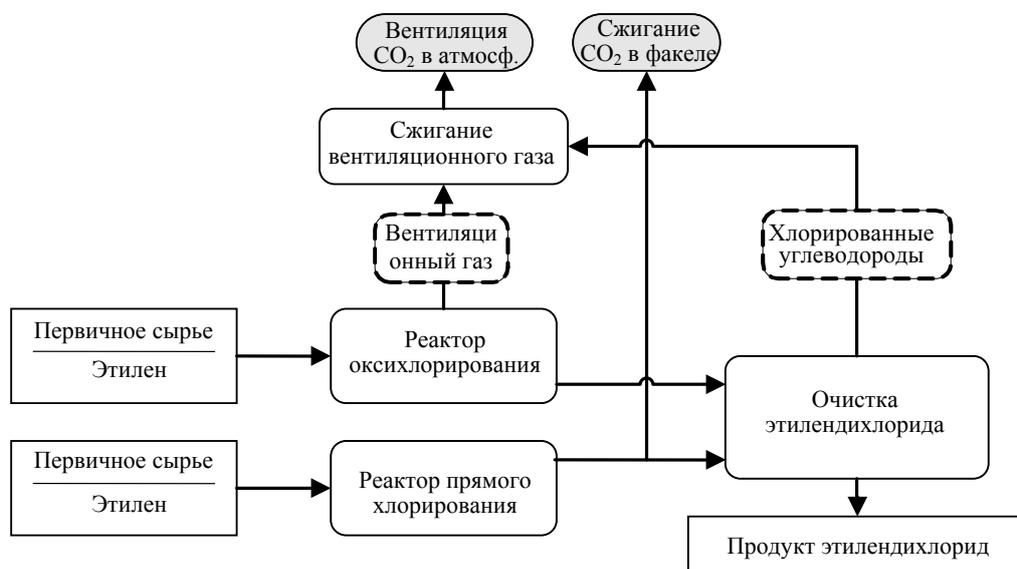


Рисунок 3.13 Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства окиси этилена

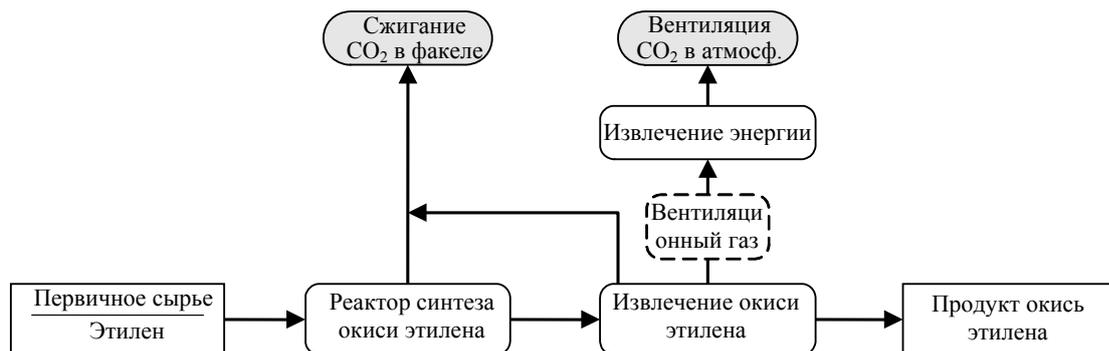


Рисунок 3.14 Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства акрилонитрила

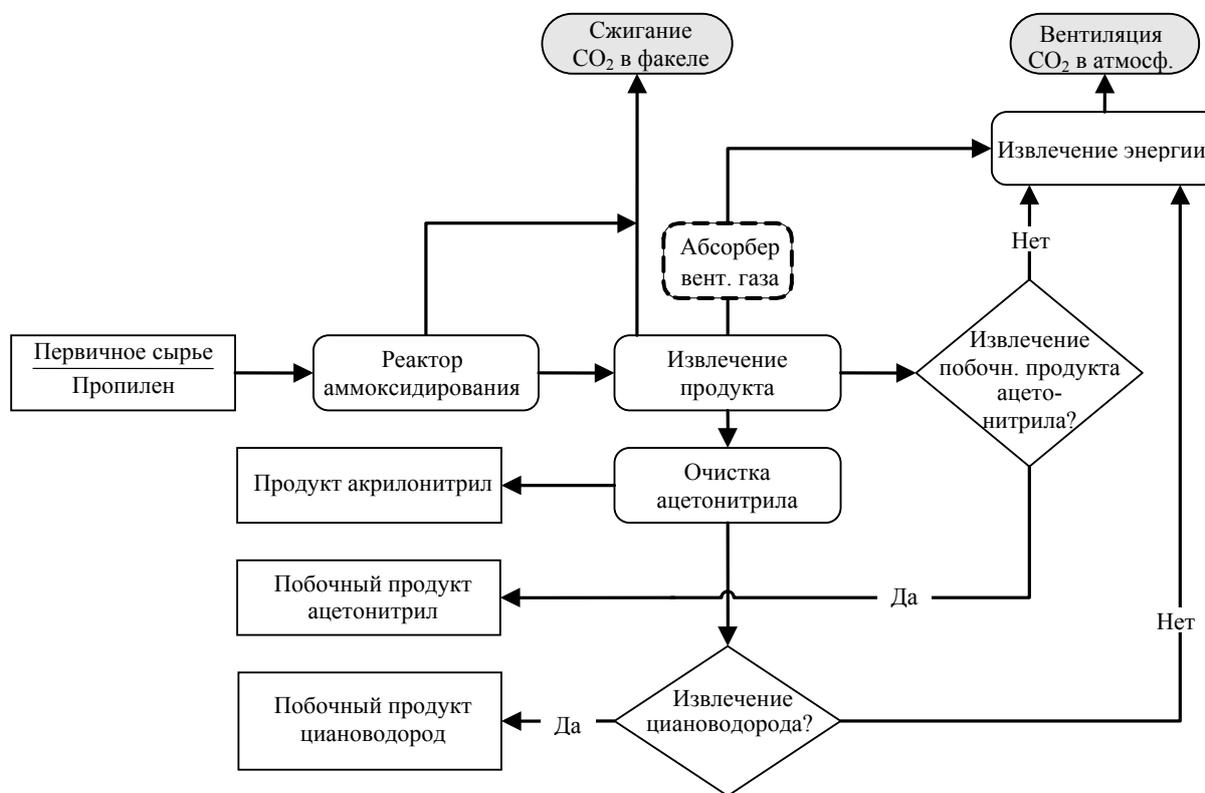
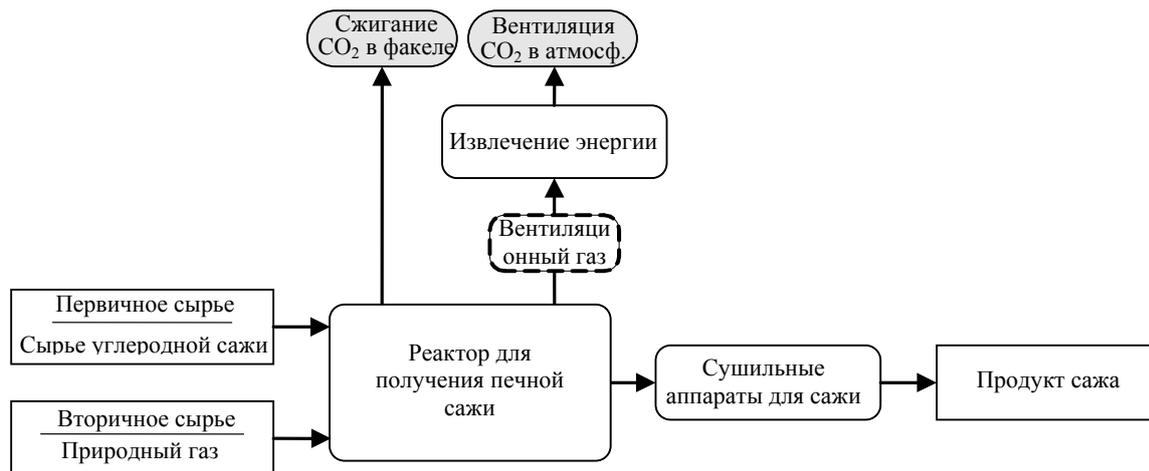


Рисунок 3.15 Диаграмма потоков сырьё-продукт для производства сажи



3.10 ПРОИЗВОДСТВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.10.1 Выбросы ГФУ-23 от производства ГХФУ-22

3.10.1.1 ВВЕДЕНИЕ

Трифторметан (ГФУ-23 или CHF_3) получают как побочный продукт производства хлордифторметана (ГХФУ-22 или CHClF_2).³ Такие вещества, как ГФУ-23 (а также другие ГФУ, ПФУ и SF_6) плохо поглощаются водными (кислыми, нейтральными или щелочными) промывными растворами и выбрасываются в атмосферу. По оценкам, выбросы ГФУ-23 от заводов ГХФУ-22 составили почти 4% от производства ГХФУ-22 в 1990 году при отсутствии мер по снижению выбросов (США. ЕРА, 2001). В мире существует немного заводов по производству ГХФУ-22 и, следовательно, ограниченное число точечных источников выбросов ГФУ-23. Методология, описанная здесь, применима к выбросам любых побочных фторированных парниковых газов, но написана была специально для ГФУ-23. Методика оценки выбросов нефтехимических побочных продуктов в целом и «летучие выбросы» описаны в разделе 3.10.2.

3.10.1.2 ВОПРОСЫ МЕТОДОЛОГИИ

ВЫБОР МЕТОДА

Существует два широких метода оценки выбросов ГФУ-23 от заводов ГХФУ-22. Они были описаны в документах МГЭИК (2000), DEFRA (2002a и 2002b), EFCTC (2003) и ООН (2004) и трансформированы в методы уровня 2 и 3, которые будут рассмотрены ниже. Национальные выбросы, рассчитанные с помощью этих методов, равны сумме выбросов от отдельных предприятий. Методика уровня 1 (по умолчанию) применима к выбросам ГХФУ-22 отдельных заводов или, если не применяются меры по разрушению выбросов, к выбросам ГХФУ-22 всей страны. Учёт выбросов ГФУ-23 не должен быть механистическим – для него требуется информация о промышленных процессах, ответственных за производство и выбросы ГФУ-23, чтобы можно было выбрать наиболее подходящий метод и коэффициенты. Поэтому по правилам *эффективной практики* следует по возможности установить контакты с менеджерами заводов, чтобы получить необходимые данные.

Метод уровня 1 относительно прост и заключается в умножении коэффициента выбросов по умолчанию на количество продукции ГХФУ-22. Этот метод можно применять на уровне завода или на уровне страны. Методы уровня 2 и 3 пригодны только для расчётов на уровне завода, поскольку они основаны на данных, которые можно получить только с заводов. В тех случаях, когда данные для уровня 3 имеются лишь для части заводов, для остальных заводов можно применить уровень 1 или 2, чтобы обеспечить полноту учёта.

В *эффективной практике* принято оценивать национальные выбросы путём суммирования результатов измерений для всех заводов ГХФУ-22 страны. Заводские измерения уровня 3 наиболее точные, за ними следуют измерения уровня 2, основанные на производительности завода. Прямые измерения значительно более точны, чем оценка уровня 1, поскольку они отражают специфические условия на каждом отдельном предприятии. В большинстве случаев данные для расчётов уровня 3 должны быть известны, поскольку хорошо управляемые предприятия проводят регулярный или периодический отбор проб конечных выбросов процесса или внутри самого процесса как часть повседневной работы. Метод уровня 1 (по умолчанию) следует использовать лишь в тех случаях, если нет заводских данных и если данная подкатегория не является значительной подкатегорией *ключевой категории* (см. раздел 4.2 тома 1). Современные заводы, практикующие оптимизацию процесса, должны хранить данные о производстве ГФУ-23 в рамках этой оптимизации, поэтому заводские данные должны быть доступны в большинстве стран в большинстве случаев.

Выбор метода в рамках *эффективной практики* зависит от национальных условий. Схема принятия решений на рисунке 3.16 отражает *эффективную практику* по адаптивному настоящих *Руководящих принципов* к национальным условиям.

³ ГХФУ-22 используется во многих изделиях как хладагент, как компонент для вспенивания и как химическое сырьё для производства синтетических полимеров.

Процедуры снижения выбросов включают разрушение ГФУ-23 в отдельной установке и тогда выбросы имеют место, только если эта установка не работает. Уровневая методология обеспечивает расчёт продукции ГФУ-23 и той доли продукции, которая, в конечном счёте, выбрасывается в атмосферу за период времени, когда оборудование для разрушения выбросов не работает. Для предприятий, использующих технологию снижения выбросов, например разрушение ГФУ-23, проверка эффективности разрушения делается по стандартной методике. В *эффективной практике* уничтоженные выбросы ГФУ-23 вычитают из национальных оценок выбросов, если уничтожение выбросов было подтверждено для каждого завода соответствующими записями.

Уровень 1

В методе уровня 1 используется коэффициент по умолчанию для оценки образования (и потенциальных выбросов) ГФУ-23 на основании данных о суммарном производстве ГХФУ-22 на всех предприятиях (как для потенциального рассеянного использования, согласно Монреальскому протоколу, так и для использования в качестве сырья, которое должно быть учтено отдельно в соответствии с требованиями секретариата по озону). См. уравнение 3.30.

УРАВНЕНИЕ 3.30
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ОТ ПРОИЗВОДСТВА ГХФУ-22 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОЭФФИЦИЕНТА ПО УМОЛЧАНИЮ – УРОВЕНЬ 1

$$E_{\text{ГФУ-23}} = EF_{\text{по умолчанию}} \cdot P_{\text{ГХФУ-22}}$$

Где

$E_{\text{ГФУ-23}}$ = выбросы побочного продукта ГФУ-23, образовавшегося в процессе производства ГХФУ-22, кг

$EF_{\text{по умолчанию}}$ = коэффициент выбросов ГФУ-23 по умолчанию, кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22

$P_{\text{ГХФУ-22}}$ = суммарное производство ГХФУ-22, кг

Эта методика пригодна тогда, когда заводские измерения не доступны, и поэтому применяется допущение по умолчанию о том, что вся рассчитанная продукция ГФУ-23 была выброшена в атмосферу.

Уровень 2

В методе уровня 2 коэффициент выбросов ГФУ-23 выводят на основании выхода основного продукта процесса и для расчёта выбросов используют уравнение 3.31. Это подход, основанный на материальном балансе, сводится к расчёту разницы между ожидаемым и фактическим производством ГХФУ-22, после чего эту разницу относят к потере исходного сырья, потере продукта (ГХФУ-22) и к превращению в побочные продукты, в том числе ГФУ-23. Эти параметры будут отличаться для каждого завода, и поэтому они должны быть оценены по отдельности для каждого завода в рамках национальных данных.

УРАВНЕНИЕ 3.31
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ОТ ПРОИЗВОДСТВА ГХФУ-22 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КОЭФФИЦИЕНТОВ, РАССЧИТАННЫХ НА ОСНОВАНИИ ВЫХОДА ПРОЦЕССА - УРОВЕНЬ 2

$$E_{\text{ГФУ-23}} = EF_{\text{рассчитан.}} \cdot P_{\text{ГХФУ-22}} \cdot F_{\text{без очистки}}$$

Где

$E_{\text{ГФУ-23}}$ = выбросы побочного продукта ГФУ-23, образовавшегося в процессе производства ГХФУ-22, кг

$EF_{\text{рассчитан.}}$ = рассчитанный коэффициент выбросов ГФУ-23, кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22

$P_{\text{ГХФУ-22}}$ = суммарное производство ГХФУ-22, кг

$F_{\text{без очистки}}$ = часть года, в течение которого газовый поток выбрасывали в атмосферу без очистки, дробь

Коэффициент выбросов можно рассчитать на основании выхода основного продукта по углероду (уравнение 3.32) и выхода основного продукта по фтору (уравнение 3.33); значение, используемое в уравнении 3.31, должно быть равно среднему арифметическому этих двух величин, в том случае если нет других более важных соображений (например, намного более низкая неопределённость одного из измерений коэффициентов выходов), которые должны быть адекватно задокументированы. Годовые средние выходы основного продукта по углероду и фтору – это показатели хорошо управляемого завода по выпуску ГХФУ-22 и они обычно известны оператору завода, либо их можно получить при анализе

учётных записей процесса. Аналогично, если имеется система очистки выбросов, то длительность работы очистного оборудования и объём обрабатываемого потока от завода ГХФУ-22 должны быть известны.

Суммарное производство ГХФУ-22 используется затем как химическое сырьё, а также продаётся для потенциального рассеянного использования.

УРАВНЕНИЕ 3.32
РАСЧЁТ КОЭФФИЦИЕНТА ВЫБРОСОВ ГФУ-23 НА ОСНОВАНИИ ВЫХОДА ОСНОВНОГО ПРОДУКТА ПО УГЛЕРОДУ

$$EF_{\text{углерод}} = \frac{(100 - CBE)}{100} \cdot F_{\text{потери}} \cdot FCC$$

Где

$EF_{\text{углерод}}$ = коэффициент выбросов ГФУ-23, рассчитанный на основании выхода основного продукта по углероду, кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22

CBE = выход основного продукта по углероду (т.е. отношение массы углерода в продукте HCFC-22 к массе углерода в сырье ГХФУ-22, умноженное на 100%), %

$F_{\text{потери}}$ = коэффициент, который относит потерю выхода основного продукта к количеству ГФУ-23, дробь

FCC = коэффициент для углеродного содержания этого компонента (=0,81), кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22

и

УРАВНЕНИЕ 3.33
РАСЧЁТ КОЭФФИЦИЕНТА ВЫБРОСОВ ГФУ-23 НА ОСНОВАНИИ ВЫХОДА ОСНОВНОГО ПРОДУКТА ПО ФТОРУ

$$EF_{\text{фтор}} = \frac{(100 - FBE)}{100} \cdot F_{\text{потери}} \cdot FFC$$

Где

$EF_{\text{фтор}}$ = коэффициент выбросов ГФУ-23, рассчитанный на основании выхода основного продукта по фтору, кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22

FBE = выход основного продукта по фтору (т.е. отношение массы фтора в продукте HCFC-22 к массе фтора в сырье ГХФУ-22, умноженное на 100%), %

$F_{\text{потери}}$ = коэффициент, который относит потерю выхода основного продукта к ГФУ-23, дробь

FFC = коэффициент для содержания фтора этого компонента (=0,54), кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22

Коэффициент, относящий потерю выхода основного продукта к количеству ГФУ-23, специфичен для каждого завода и, если используется этот метод расчёта, то коэффициент должен устанавливать оператор процесса. По умолчанию, это значение равно 1; это значит, что вся потеря выхода основного продукта происходит благодаря сопутствующему производству ГФУ-23. На практике, как правило, образование ГФУ-23 ответственно за самую значительную часть потери выхода основного продукта, которая намного больше, чем потеря сырья или продуктов.

Коэффициенты содержания углерода и фтора рассчитаны на основании химической формулы ГФУ-23 и ГХФУ-22, они одинаковы для всех заводов по производству ГХФУ-22 и составляют 0,81 для углерода и 0,54 для фтора.

Уровень 3

Методики уровня 3 потенциально самые точные. Методики уровня 3, рассмотренные здесь, дают одинаковый результат, и выбор между ними диктуется наличием информации от отдельных предприятий. В каждом варианте методики 3 национальные выбросы равны сумме выбросов отдельных заводов, которые определяются с использованием метода уровня 3 для оценки состава и скорости газовых потоков, выбрасываемых в атмосферу (либо напрямую и непрерывно – как в уровне 3а, либо при

постоянном мониторинге параметров процесса, имеющих отношение к выбросам – уровень 3b, либо при постоянном мониторинге концентрации ГФУ-23 внутри потока продуктов из реактора – уровень 3с):

УРАВНЕНИЕ 3.34
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ОТ ОТДЕЛЬНЫХ ПОТОКОВ ПРОЦЕССА – УРОВЕНЬ 3а
(ПРЯМОЙ МЕТОД)

$$E_{\text{ГФУ-23}} = \sum_i \sum_j \int_t C_{ij} \cdot f_{ij} \quad [\int_t \text{ означает, что количество должно быть проинтегрировано по времени.}]$$

Где

$E_{\text{ГФУ-23}}$ = суммарные выбросы ГФУ-23, где сумма выбрасываемых массовых потоков f с концентрацией C для всех заводов i , для всех потоков j на каждом заводе, интегрированная во времени t . (См. уравнение 3.37 для расчёта «мгновенных» выбросов ГФУ-23 в отдельном потоке процесса).

или, если используется прокси-метод:

УРАВНЕНИЕ 3.35
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ОТ ОТДЕЛЬНЫХ ПОТОКОВ ПРОЦЕССА – УРОВЕНЬ 3б
(ПРОКСИ-МЕТОД)

$$E_{\text{ГФУ-23}} = \sum_i \sum_j \int_t E_{ij} \quad [\int_t \text{ означает, что количество должно быть проинтегрировано по времени.}]$$

Где

$E_{\text{ГФУ-23}}$ = суммарные выбросы ГФУ-23, где E_{ij} - выбросы от отдельного завода и потока, определяемые прокси-методами. (См. уравнение 3.38 для расчёта выбросов ГФУ-23 в отдельном потоке процесса).

или, если используется концентрация ГФУ-23 в потоке продукта из реактора:

УРАВНЕНИЕ 3.36
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ОТ ОТДЕЛЬНЫХ ПОТОКОВ ПРОЦЕССА – УРОВЕНЬ 3с
(МЕТОД МОНИТОРИНГА ПРОДУКТОВ РЕАКТОРА)

$$E_{\text{ГФУ-23}} = \sum_i \int_t C_i \cdot P_i \quad [\int_t \text{ означает, что количество должно быть проинтегрировано по времени.}]$$

Где

$E_{\text{ГФУ-23}}$ = общие выбросы ГФУ-23, где P_i – поток массы продукта ГХФУ-22 от реактора на заводе i ; C_i – концентрация ГФУ-23 по отношению к продукту ГХФУ-22 на заводе i . (См. уравнение 3.40 для расчёта выбросов ГФУ-23 от отдельного предприятия методом измерений внутри процесса).

Уровень 3а

Метод уровня 3а основан на частом или постоянном измерении концентрации и скорости потока выбросов в атмосферу на отдельном заводе. Количество, выброшенное в атмосферу, можно рассчитать по массовой концентрации компонента в потоке, скорости всего потока (в единицах совместимых с массовой концентрацией) и отрезком времени, в течение которого этот поток имеет место:

УРАВНЕНИЕ 3.37
РАСЧЁТ «МГНОВЕННЫХ» ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ОТ ОТДЕЛЬНОГО ПОТОКА ПРОЦЕССА –
УРОВЕНЬ 3а
(ПРЯМОЙ МЕТОД)

$$E_{ij} = C_{ij} \cdot f_{ij} \cdot t$$

Где

E_{ij} = «мгновенные» выбросы ГФУ-23 от потока j процесса на заводе i , кг

C_{ij} = концентрация ГФУ-23 в газовом потоке, который выбрасывают в атмосферу из технологического потока j на заводе i , кг ГФУ-23/кг газа

f_{ij} = массовый расход газового потока от технологического потока j на заводе i (обычно измеряется объём, который переводят в массовый расход с использованием стандартных методов расчёта), кг газа/час

t = отрезок времени, в течение которого эти параметры были измерены и оставались постоянными, часы

Если какое-то количество ГФУ-23 извлекается из вентиляционного потока с целью использования в качестве химического сырья, т.е. с последующим разрушением (превращением), то это количество следует вычесть из выбросов; материал, который был извлечён для использования, в ходе которого он может быть выброшен в атмосферу, можно вычесть здесь в том случае, если эти выбросы были включены в количество, рассчитанное методами главы 7. Поскольку в уровне 3а выбросы измеряются напрямую, то не надо вводить специальный член уравнения для извлечённого материала, в отличие от уровней 3b и 3c.

Общее количество выбросов ГФУ-23, таким образом, равно годовой сумме измеренных мгновенных выбросов. В этом расчёте не учитывают время обработки выбрасываемого потока в установке разрушения с целью удаления ГФУ-23. Если необходимо оценить количество разрушенного газа на каждом предприятии, то оператор должен это рассчитать на основании разницы между временем работы завода и длительностью выбросов (t , выше).

Уровень 3b

Во многих случаях измерения проводятся не постоянно, а только в период активного исследования процесса или испытания завода. В таком случае результаты испытаний можно использовать в качестве замещения (т.е. прокси-данных) при расчёте выбросов во время нормальной работы завода. В этом случае интенсивность выбросов побочных продуктов связана с параметром, который легче (или точнее) поддаётся измерению, например расход сырья. Испытания должны удовлетворять следующим условиям:

- Не должно быть крупных изменений в проекте, конструкции и работе завода, влияющих на заводские процессы, предшествующие точке измерения, которые могут нарушить соотношение между количеством выбросов и количеством продукции. (См. также блок 3.14).
- Соотношение между выбросами и производительностью завода должно быть установлено во время заводских испытаний, одновременно с установлением неопределённости этого соотношения.

Почти во всех случаях производительность завода является приемлемым замещением, и количество выброшенного ГФУ-23 зависит от текущей производительности завода и времени, в течение которого вентиляционный поток выбрасывается в атмосферу.

УРАВНЕНИЕ 3.38 РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ДЛЯ ОТДЕЛЬНОГО ПОТОКА ПРОЦЕССА – УРОВЕНЬ 3b (ПРОКСИ-МЕТОД)

$$E_{ij} = S_{ij} \cdot F_{ij} \cdot POR_{ij} \cdot t - R_{ij}$$

Где

E_{ij} = масса выбросов ГФУ-23 в вентиляционном потоке j на заводе i , кг

S_{ij} = стандартные выбросы ГФУ-23 в вентиляционном потоке j на заводе i на единицу количества «заместителя», например на единицу мощности процесса (описано в уравнении 3.39 далее), кг/«единицу»

F_{ij} = безразмерный коэффициент, который связывает измеренную стандартную массовую интенсивность выбросов с интенсивностью выбросов при фактической производительности завода. Во многих случаях полученный коэффициент не чувствителен к изменению производительности, и F_{ij} равен единице (т.е. интенсивность выбросов пропорциональна производительности). В других случаях интенсивность выбросов более сложно зависит от производительности. Во всех случаях F_{ij} должен быть выведен во время заводских испытаний методом измерения продукции ГФУ-23 при различных уровнях производительности. Если невозможно найти простую зависимость выбросов от производительности с помощью испытаний, тогда прокси-метод не пригоден, и необходимо проводить непрерывные измерения.

POR_{ij} = текущая производительность процесса, применимая к вентилируемому потоку j на заводе i , усреднённая во времени t в «единицах/час». Единицы этого параметра должны согласовываться со стандартной интенсивностью выбросов, установленной при заводских испытаниях, и оценкой последующих рабочих выбросов (описано в уравнении 3.39 далее).

t = фактическое общее время *выбросов в атмосферу* в часах за год или за период, если процесс не непрерывный. Годовые выбросы равны сумме всех этих периодов за год. Периоды, в течение которых выходной поток подвергался обработке в системе разрушения, не должны учитываться здесь.

R_{ij} = количество ГФУ-23, извлечённого из выбрасываемого потока j на заводе i с целью использования в качестве химического сырья, т.е. с последующим разрушением, кг. Материал, извлечённый для использования, в котором он может быть выброшен в атмосферу, можно учесть здесь, если эти выбросы включены в количество, рассчитанное по методам оценки выбросов заместителей ОРВ в главе 7 этого тома.

УРАВНЕНИЕ 3.39
РАСЧЁТ СТАНДАРТНЫХ ВЫБРОСОВ ДЛЯ ПРОКСИ-МЕТОДА - УРОВЕНЬ 3b

$$S_{T,ij} = C_{T,ij} \cdot f_{T,ij} / POR_{T,ij}$$

Где (для каждого испытания T):

S_{ij} = стандартные выбросы ГФУ-23 в вентиляционном потоке j на заводе i , кг/«единицу» (в «единицах», совместимых с коэффициентами уравнения 3.38, см. $POR_{T,ij}$ далее)

$C_{T,ij}$ = средняя массовая концентрация фракции ГФУ-23 в вентиляционном потоке j на заводе i , во время испытаний, кг/кг

$f_{T,ij}$ = средний массовый расход вентиляционного потока j на заводе i во время испытаний, кг/час

$POR_{T,ij}$ = количество заместителя (например, производительность процесса) на заводе i в течение испытания, «единиц»/час. «Единица» зависит от единицы измерения заместителя, принятого для выбрасываемого потока j на заводе i (например, кг сырья/час или м³ сырья/час).

Уровень 3c

Мониторинг концентрации ГФУ-23 в продукте реакционной системы по отношению к количеству ГХФУ-22 – относительно простая процедура. Она позволяет рассчитывать количество выделившегося ГФУ-23 как функцию наблюдаемой концентрации и массового потока продукта ГХФУ-22. Если выбрасываемые в атмосферу газы не подвергаются очистке, то это простая процедура. Однако если выбросы очищают, то необходимо показать, что обработке фактически подвергаются все потоки, которые могут быть выброшены в атмосферу, включая прямые выбросы вентиляционного газа и выбросы от дегазирования водных потоков. В частности, газы от дегазирования водных потоков могут не проходить через установку разрушения. Если обработке подвергаются не все потенциальные выбрасываемые в атмосферу потоки, то этот метод использовать нельзя.

УРАВНЕНИЕ 3.40
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ОТ ОТДЕЛЬНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ВНУТРИ ПРОЦЕССА – УРОВЕНЬ 3c

$$E_i = C_i \cdot P_j \cdot t_F - R_i$$

Где

E_i = выбросы ГФУ-23 от отдельного завода i , кг

C_i = концентрация ГФУ-23 в продукте реактора на заводе i , кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22

P_i = масса ГХФУ-22, производимого на заводе i в то время, когда эта концентрация применима, кг

t_F = доля времени, в течение которой этот ГФУ-23 был фактически выброшен в атмосферу без разрушения, дробь

R_i = количество ГФУ-23, извлечённого на заводе i с целью использования в качестве химического сырья, т.е. с последующим разрушением, кг
Материал, который был извлечён для использования, если потенциально может быть

выброшен в атмосферу, можно учесть здесь в том случае, если эти выбросы включены в количество, рассчитанное с использованием методов из главы 7 этого тома.

Общее количество выброшенного в атмосферу ГФУ-23 равно сумме количеств, выброшенных за отдельные периоды и от отдельных реакционных систем.

ГФУ-23, который извлекается для использования в качестве химического сырья, следует вычесть из общего количества, рассчитанного здесь.

Суммируя вышесказанное можно отметить, что метод уровня 1 относительно прост и включает применение коэффициента выбросов по умолчанию к количеству произведённого ГХФУ-22. Этот метод можно применять на уровне завода или на уровне страны. Методы уровня 2 и 3 можно использовать только для расчётов на уровне завода. В тех случаях, когда данные для уровня 3 имеются лишь для части заводов, для остальных заводов можно применить уровень 1 или 2, чтобы обеспечить полноту учёта. Неопределённость национальных выбросов рассчитывают с использованием взвешенных неопределённостей производства для отдельных источников, с помощью стандартных статистических методов. Независимо от применяемого метода, выбросы, удалённые с помощью очистки, следует вычесть из общей оценки для каждого завода, чтобы получить нетто-выбросы, а затем суммировать их для получения национальных выбросов.

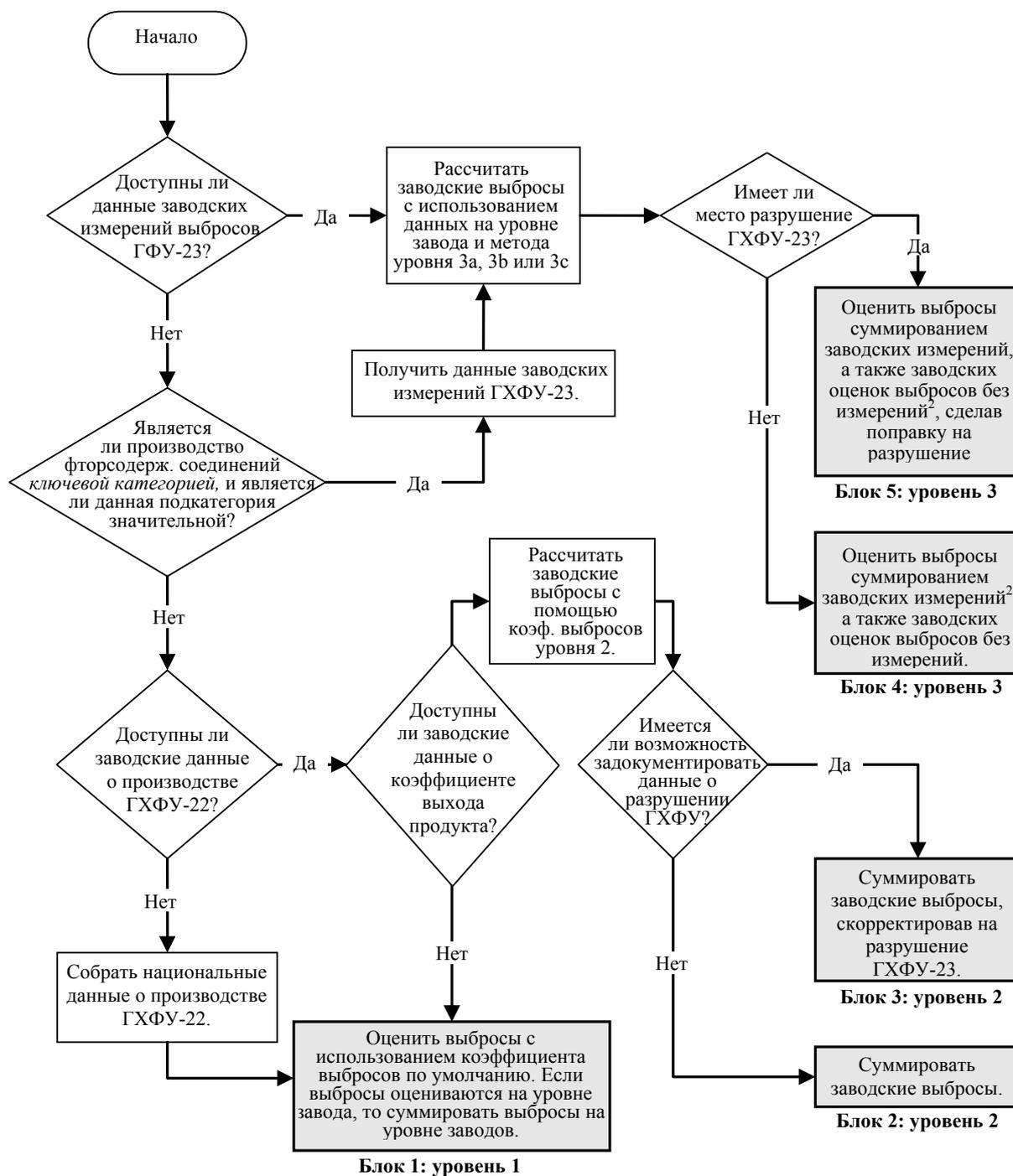
В *эффективной практике* по возможности используют метод уровня 3. Прямые измерения значительно более точны, чем уровень 1, поскольку они отражают специфические условия на каждом конкретном предприятии. В большинстве случаев данные для расчётов уровня 3 должны быть известны, поскольку хорошо управляемые предприятия проводят регулярный или периодический отбор проб конечных выбросов процесса или отбор проб внутри самого процесса как часть повседневной работы. Для предприятий, использующих очистку выбросов (например, разрушение ГФУ-2) проверка эффективности очистки также проводится по стандартной методике. Метод уровня 1 (по умолчанию) следует использовать только в тех редких случаях, когда нет заводских данных и эта подкатегория не является значительной подкатегорией *ключевой категории* (см. раздел 4.2 тома 1).

ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Существует несколько вариантов проведения измерений в методе уровня 3 в зависимости от места и частоты отбора проб. В целом прямое измерение выбросов ГФУ-23 обеспечивает самую высокую точность, однако непрерывное или частое измерение параметров в зоне промышленного процесса может быть более прагматичным и таким же точным. В обоих случаях частота измерений должна быть достаточно высокой, чтобы отражать изменчивость процесса (например, в течение срока использования катализатора). Вопросы, связанные с частотой измерений, рассмотрены в блоке 3.14 (Частота заводских измерений). Общие рекомендации по отбору проб и репрезентативности см. в главе 2 тома 1.

Если нет данных о заводских измерениях или анализе проб и используется метод уровня 1, то следует использовать коэффициент выбросов по умолчанию, что подразумевает отсутствие очистных технологий. Для заводов, введённых в эксплуатацию до 1995 года, коэффициент выбросов по умолчанию равен 0,04 кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22(4%) (IPCC, 1996; USEPA, 2001). Это значение по умолчанию используют, когда измерения не проводятся; оно описывает выход ГФУ-23 на типичном заводе ГХФУ-22 при отсутствии технологии извлечения или разрушения ГФУ-23. Это значение согласуется с атмосферными наблюдениями концентрации ГФУ-23 в период 1978-1995 годов (Oram *et al.*, 1998). Эти наблюдения показали, что усреднённые в мировом масштабе выбросы составили 2% от общего производства ГХФУ-22 при условии, что значительная часть ГФУ-23 была извлечена и превращена в галон 1301 (McCulloch, 1992) и очистка выбросов была обязательной практикой во многих странах с высоким производством ГХФУ-22. Возможно, с помощью оптимизации процесса, можно снизить производство ГФУ-23 до 0,014 - 0,03 кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22 (от 1,4 до 3%), но полностью устранить выбросы ГФУ-23 этим способом невозможно (IPCC, 2000). Кроме того, глубина такого сокращения выбросов сильно зависит от типа процесса и экономической ситуации (меры по снижению выбросов ГФУ-23 часто могут приводить к снижению выхода процесса). В рамках оптимизированного процесса производство и выбросы ГФУ-23 несомненно будут измеряться; невозможно оптимизировать производство без таких измерений, поэтому значения по умолчанию теряют смысл в этом контексте для отдельных заводов. Однако современная технология продвинулась до такого уровня оптимизации, что эти технологии будут включены в проекты новейших заводов, что означает, что коэффициент выбросов по умолчанию равен 0,03 кг ГФУ-23/кг ГХФУ-22 (3%). Эти коэффициенты по умолчанию характеризуются высокой неопределённостью (около 50%). Для более точных оценок необходимо определить фактические выбросы по методике уровня 2 или 3 и, при необходимости, оценить предыдущие годы с помощью руководства в главе 7 этого тома.

Рисунок 3.16 Схема принятия решений по оценке выбросов ГФУ-23 от производства ГХФУ-22 (или для аналогичных выбросов побочных продуктов от производства фторсодержащих соединений)



Примечания:

1. О *ключевых категориях* и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).
2. Если для некоторых заводов имеются данные для уровня 3, то к остальным заводам можно применить методы уровня 1 или 2, чтобы обеспечить полноту учета.

ТАБЛИЦА 3.28
КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЫБРОСОВ ГФУ-23 ПО УМОЛЧАНИЮ

Технология	Коэффициент выбросов (кг ГФУ-23/кг продукции ГХФУ-22)
Старые неоптимизированные заводы (например, начиная 1940-х до 1990/1995 годов)	0,04
Заводы по современным проектам, не подвергшиеся целенаправленной оптимизации	0,03
Средние мировые выбросы (1978 - 1995) ⁴	0,02
<i>Для сравнения:</i>	
<i>Оптимизированный крупный завод, где измерение ГФУ-23 обязательно (уровень 3)</i>	<i>до 0,014</i>
<i>Завод с эффективным улавливанием и разрушением ГФУ-23 (уровень 3)</i>	<i>до нуля</i>

Блок 3.14
ЧАСТОТА ЗАВОДСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Точность и погрешность оценок годовых выбросов ГФУ-23 зависит от числа проб (от частоты отбора проб) и от точности измерения скорости потока и того, насколько дискретные измерения потока могут отражать общее количество, выброшенное в атмосферу. Процесс производства не является абсолютно неизменным, поэтому, чем чаще происходят изменения, тем чаще должны производиться замеры. Как правило, отбор проб и анализ должны проводиться каждый раз, когда процесс производства претерпевает значительные изменения. Перед тем как выбрать частоту измерений, завод должен задать целевую точность и с помощью статистических инструментов определить размер пробы для достижения заданной цели. Например, исследования производителей ГХФУ-22 показывает, что отбор проб один раз в сутки достаточен для получения годовой оценки очень высокой точности. Эта заданная точность должна быть затем, при необходимости, проверена, чтобы учесть имеющиеся источники. (RTI, Cadmus, 1998).

ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

При использовании метода уровня 1 необходимо собирать данные о производстве прямо от производителей. Для производителей существует несколько способов определения объема производства, в том числе по весу отгружаемого товара, а также по объему, времени и плотности, определяемых с помощью расходомеров. Эти данные должны учитывать всё производство ГХФУ-22 за год - для продажи и для внутреннего использования в качестве сырья; и производители должны описать, каким образом была определена производительность ГХФУ-22. В некоторых условиях производители могут считать данные об объемах производства завода конфиденциальными. В Монреальском протоколе зафиксировано требование о предоставлении информации о производстве ГХФУ-22 для сбора данных о деятельности на национальном уровне.

ПОЛНОТА

Получение полных данных о пробах не должно представлять затруднений, поскольку в каждой стране имеется лишь небольшое число заводов ГХФУ-22, и обычно каждый оператор завода проводит мониторинг эффективности процесса и, следовательно, потерь ГФУ-23, что необходимо для методики уровня 2. Эффективность разрушения на установках термического окисления, применяемых для очистки от ГФУ-23, обычно высокая (> 99%), но важно также установить состав выбрасываемого газа, чтобы гарантировать, что выбросы фторсодержащих парниковых газов с этой точки были учтены.

⁴ Средние мировые выбросы рассчитаны по изменению концентрации ГФУ-23 в атмосфере. Они не отражают различия между заводскими выбросами, которые варьируются от нуля до более 4% от производства ГХФУ-22.

РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Выбросы ГФУ-23 от производства ГХФУ-22 следует рассчитывать с использованием того же метода, который применялся для всего временного ряда, и соответствующих коэффициентов выбросов. Если нет данных для уровня 3 за какие-либо годы временного ряда, то эти пропуски следует заполнить в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.10.1.3 ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЕЙ

УРОВЕНЬ 1

В отличие от других уровней, когда неопределённости основаны на измерениях и статистике, неопределённости уровня 1 оценивают, полагаясь на мнение экспертов; для уровня 1 может рассматриваться ошибка около 50% на основании данных о разнице выбросов различных заводов. Ошибка этого значения полностью перевешивает неопределённость данных о деятельности.

УРОВЕНЬ 2

Неопределённость результатов уровня 2 рассчитывают по среднеквадратичной неопределённости отдельных неопределённостей количества (массы) продукции и коэффициентов выхода при допущении, что неопределённости по углероду и фтору одинаковы. Если неопределённости для выхода основного продукта по углероду и по фтору значительно различаются (в такой степени, чтобы дать материальную разницу в расчёте выбросов), то значение с более низкой неопределённостью должно использоваться в расчётах от начала до конца. Неопределённость значения, полученного методом уровня 2, намного выше, чем можно ожидать для уровня 3, но и она поддаётся оценке. Обычно для завода, производящего около 4% ГФУ-23, выход основного продукта по углероду составляет примерно 95%, а выход основного продукта по фтору – 92%. Если эти выходы можно измерить в пределах 1%, тогда ошибка оценки ГФУ-23 уровня 2 будет менее 20%. Расчёт выходов до такой степени точности потребует строгих процедур учёта, при этом все сырьевые материалы и продукты на продажу должны быть взвешены внутри или вне предприятия. Такой порядок задаёт ожидаемую точность оценки данных о деятельности в целом (для уровня 1 и 2); если проводится правильный учёт и измерение взвешиванием, то можно снизить ошибку данных о деятельности до уровня ниже 1%.

УРОВЕНЬ 3

Для ГФУ-23 метод уровня 3 намного более точен, чем метод уровня 2 с измерениями или метод уровня 1 по умолчанию. Регулярный отбор проб (для уровня 3) выбрасываемого в атмосферу потока позволяет достичь точности 1-2% при 95%-ном доверительном уровне для выбросов ГФУ-23, и неопределённость уровня 3 (прокси-метод) может быть такой же. В обоих случаях неопределённость можно рассчитать статистически, исходя из неопределённостей входных параметров и, поскольку эти методы не используют коэффициенты выбросов или данные о деятельности, концепция подразделения неопределённостей не применима.

Неопределённость оценки выражается в виде коэффициента вариации (%); для каждого из этих потоков должна быть выведена неопределённость как результат неопределённостей измерения концентрации и скорости потока и неопределённости длительности потока. Общую неопределённость можно определить аналитически, с использованием стандартной методики, описанной в главе 3 тома 1.

3.10.1.4 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА (ОК/КК), ОТЧЁТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят на основании требований, изложенных в главе 6 тома 1, и мнения экспертов о полученных оценках выбросов. Дополнительный контроль качества согласно описанию в главе 6 тома 1 и процедуры по обеспечению качества также могут быть применимы, особенно если для определения выбросов в этой категории источников используются методы более высокого уровня. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК, согласно определению в главе 4 тома 1.

В дополнение к руководству в томе 1 далее будут рассмотрены методики, относящиеся к этой подкатегории источников.

Сравнение оценок выбросов, полученных разными методами

Составители кадастра должны сравнить заводские оценки выбросов с выбросами, рассчитанными с использованием коэффициента по умолчанию для уровня 1 и данных о производстве. Если известны только национальные данные о производстве, то следует сравнить сумму заводских выбросов с национальной оценкой по умолчанию. Если такое сравнение выявит значительные расхождения, то составители кадастра должны дать ответы на следующие вопросы:

1. Связаны ли расхождения с какими-либо отдельными заводскими оценками (например, сильный разброс может быть обусловлен завышенной оценкой выбросов)?
2. Намного ли отличаются коэффициенты выбросов разных заводов?
3. Сходятся ли показатели производительности отдельных заводов с опубликованной производительностью в национальном масштабе?
4. Имеются ли другие объяснения значительных различий (например, меры по снижению выбросов, способ представления данных о производстве или допущения, которые не были задокументированы)?

Проверка прямых измерений выбросов

- Составители кадастра должны подтвердить, что были использованы международно-признанные, стандартные методы. Если измерения не соответствуют этим критериям, то составители кадастра должны проанализировать возможность применения таких данных о выбросах. Там где применялись высокие стандарты измерения и ОК/КК, неопределённость оценок выбросов можно пересмотреть в сторону понижения.
- Все заводские мероприятия по ОК/КК должны быть оценены для того, чтобы определить правильное число проб и частоту отбора проб в соответствии с изменчивостью процесса производства.
- По возможности составители кадастра должны проверять все измеренные и рассчитанные данные путём сравнения с другими системами измерения и расчёта. Например, измерения выбросов в рамках процесса можно периодически проверять путём измерения показателей потока, выбрасываемого в атмосферу. Составители кадастра должны проверить, используется ли система очистки выбросов и её эффективность.
- С помощью периодического внешнего аудита методов и результатов заводских измерений можно также сравнить ожидаемые коэффициенты выбросов по всем заводам и выявить основные различия.

ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации, необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1.

Некоторые примеры документов и отчётов, относящихся к этой категории источников, перечислены ниже:

- Для того чтобы обеспечить полную прозрачность отчётности, выбросы ГФУ-23 от производства ГХФУ-22 должны быть представлены в виде отдельной записи и не должны быть объединены с выбросами других ГФУ.
- Документация должна также включать:
 - (i) описание методики;
 - (ii) число заводов по выпуску ГХФУ-22;
 - (iii) производство ГХФУ-22 (если производителей несколько);
 - (iv) наличие технологии очистки выбросов;
 - (v) описание процесса, рабочие параметры; и
 - (vi) соответствующие коэффициенты выбросов;

Конфиденциальность

Использование методов уровня 2 и 3 означает, что заводские выбросы ГФУ-23 публикуются отдельно от показателей производства ГХФУ-22. Если разделить данные о выбросах ГФУ-23 и производстве ГХФУ-22, тогда данные о выбросах ГФУ-23 не будут рассматриваться как коммерческая тайна, поскольку они не будут показывать объёмы производства ГХФУ-22 при отсутствии специальной и конфиденциальной информации о конкретном предприятии.

Применение метода уровня 1 к общему национальному производству ГХФУ-22 позволяет рассчитать национальное производство ГХФУ-22 на основании опубликованных выбросов ГФУ-23; если число заводов менее трёх, такие данные могут считаться коммерческой тайной. В таких случаях следует принять меры для защиты конфиденциальности, например методом группирования всех выбросов ГФУ. По соображениям прозрачности, если такое группирование имело место, следует дать неколичественное описание производства ГХФУ-22.

Если национальные выбросы рассчитывают как сумму выбросов от отдельных предприятий, а выбросы от отдельных предприятий рассчитаны по разным методикам, тогда невозможно рассчитать производство ГХФУ-22 на основании только этих данных, и поэтому не должно возникать проблем, связанных с конфиденциальностью.

3.10.2 Выбросы от производства других фторсодержащих соединений

3.10.2.1 ВВЕДЕНИЕ

Большое число фторсодержащих парниковых газов может образоваться и улететь в атмосферу в виде побочных продуктов производства фторированных соединений. Например, в одном из последних национальных кадастров было показано, что заводом по производству фторированных соединений было выброшено в атмосферу значительное количество побочных продуктов SF_6 , CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , C_5F_{12} и C_6F_{14} (UNFCCC, 2005). Другой пример – выбросы побочного продукта CF_4 от производства ХФУ-11 и 12 или выбросы SF_6 от производства гексафторида урана в ядерном топливном цикле. Выбросы химических веществ происходят в процессе их производства и разрушения или в виде побочных продуктов при производстве родственных химических соединений (выбросы ГФУ-23 от производства ГХФУ-22 отдельно рассмотрены в разделе 3.10.1 выше). Улетать в атмосферу может также целевой продукт производства – вместе с так называемыми «летучими выбросами». Выбросы побочных продуктов и летучие выбросы рассчитывают одним и тем же способом. В этом разделе выбросы, связанные с использованием, не рассматриваются отдельно, поскольку они учитываются вместе с выбросами, связанными с потреблением (см. главы 4, 5, 6, 7 и 8 этого тома). Фторсодержащие соединения могут выделяться из очень многих химических процессов⁵:

- процесс теломеризации, используемый для производства фторсодержащих жидкостей и полимеров;
- фотоокисление тетрафторэтилена с образованием жидких фторсодержащих веществ;
- прямое фторирование, которое часто используют для производства SF_6 ;
- процесс обмена галогеном с целью получения низкокипящих ПФУ, таких как C_2F_6 и CF_4 , ГФУ 134a и 245fa;
- производство NF_3 методом прямого фторирования;
- производство гексафторида урана;
- производство фторсодержащих мономеров, например тетрафторэтилена или гексафторпропилена;
- производство фторсодержащих агрохимикатов;
- производство фторсодержащих анестетиков.

Процесс обмена галогеном широко применяется для производства ГФУ, в то время как для производства большинства ПФУ и SF_6 требуется элементарный фтор, получаемый электрохимическим способом. В процессе электрохимического фторирования фтор не выделяется, при этом целевой продукт образуется в электрохимической ячейке. В других процессах фтор выделяют и затем используют либо в виде

⁵ Список иллюстративный.

газообразного элементарного фтора, либо в качестве компонента системы-носителя, например в виде CoF_3 . Каждый процесс порождает свой собственный спектр выбросов как по химической природе, так и по количеству, и поэтому не имеет смысла определять общий для всех процессов коэффициент выбросов по умолчанию. Важно определить наличие в стране заводов, которые могут давать выбросы - это первый шаг в схеме принятия решения (рисунок 3.17). Общий фактор для этих заводов – это использование безводного фтористого водорода, который является источником фтора в процессе обмена галогеном и в процессах, использующих элементарный фтор. Следовательно, производство и ввоз фтористого водорода может послужить средством отслеживания крупных производителей фторированных соединений. Дальнейшие запросы (см. рисунок 3.17) должны выявить, имеют ли место значительные выбросы фторсодержащих парниковых газов.

3.10.2.2 ВОПРОСЫ МЕТОДОЛОГИИ

ВЫБОР МЕТОДА

По правилам *эффективной практики* метод выбирают с помощью схемы принятия решений на рисунке 3.17. Если категория 2B9 «Производство фторсодержащих соединений» была определена как *ключевая* и данная подкатегория оценивается как значительная, то составители кадастра должны выяснить, являются ли доминирующими выбросы от производства конкретных химических соединений, и обратить особое внимание на сбор более детализированных данных об их производстве. Число основных производителей таких фторсодержащих парниковых газов невелико: например, в мире всего около 6 компаний, которые владеют примерно 10 заводами по выпуску SF_6 (Preisegger, 1999). Число более мелких производителей может вырасти в ближайшем будущем, особенно в развивающихся экономиках. Однако выявление национальных производителей не должно вызывать трудностей.

Уровень 1

В методе уровня 1 коэффициент выбросов по умолчанию или подобную характеристику, выведенную для конкретной страны, можно использовать для расчёта национальных выбросов от производства отдельных фторированных парниковых газов - ГФУ, ПФУ, SF_6 и других.

УРАВНЕНИЕ 3.41
РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ, СВЯЗАННЫХ С ПРОИЗВОДСТВОМ – УРОВЕНЬ 1

$$E_k = EF_{\text{по умолчанию},k} \cdot P_k$$

Где

E_k = выбросы парникового газа k , рассчитанные на основании объёмов производства, кг

$EF_{\text{по умолчанию},k}$ = коэффициент выбросов по умолчанию, кг/кг

P_k = суммарное производство фторированного парникового газа k , кг

Проблемы конфиденциальности, возникающие при передаче данных об отдельных веществах, можно обойти, давая единую оценку общих национальных выбросов для каждого из газов – ГФУ, ПФУ и SF_6 . Этому может способствовать сбор данных третьей стороной и опубликование только суммарного значения.

Уровень 2

Метод, основанный на коэффициенте выхода процесса, который используется для оценки выбросов ГФУ-23 от производства ГХФУ-22, имеет меньшее значение для других типов заводов. Частично это происходит благодаря ожидаемому более низкому образованию выбросов других побочных продуктов; неопределённость измерения выходов, по-видимому, намного выше, чем неопределённость коэффициента выбросов побочного продукта. Кроме того, разнообразие побочных продуктов может быть ответственно за снижение выхода основного продукта процесса (в отличие от ГХФУ-22, у которого только один доминирующий побочный продукт). Однако для каждого процесса должны существовать данные о выходе основного продукта; количество выбросов, рассчитанное на основании снижения выхода основного продукта (в отсутствие более строгого расчёта), может быть использовано для принятия квалифицирующего решения о том, являются или нет эти выбросы значительной подкатегорией *ключевой категории* (для этого случая предназначена методика уровня 3).

Уровень 3

Методика уровня 3 потенциально более точная и сводится к сумме заводских коэффициентов выбросов для *каждого* побочного фторсодержащего парникового газа, который определяют с помощью стандартных методов определения состава и скорости газового потока, фактически выбрасываемого в атмосферу после (возможной) очистки. В этом случае:

УРАВНЕНИЕ 3.42

ПРЯМОЙ РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ, СВЯЗАННЫХ С ПРОИЗВОДСТВОМ – УРОВЕНЬ 3

$$E_k = \sum_i \sum_j \int_t C_{ijk} \cdot f_{ijk} \quad [\int_t \text{ означает, что количество должно быть проинтегрировано по времени.}]$$

Где

E_k = общие выбросы парникового газа k , рассчитанные на основании объёмов производства: сумма выбрасываемых массовых потоков f с концентрацией C для всех заводов i , для всех потоков j на каждом заводе, интегрированная во времени t .

или, если используется прокси-метод, например, если интенсивность выбросов побочного продукта была стандартизована по параметру, который можно проще (или точнее) измерить (например, скорость потока сырья), как описано в уравнении 3.35 в разделе 3.10.1:

УРАВНЕНИЕ 3.43

РАСЧЁТ ВЫБРОСОВ, СВЯЗАННЫХ С ПРОИЗВОДСТВОМ (ПРОКСИ-МЕТОД) – УРОВЕНЬ 3

$$E_k = \sum_i \sum_j \int_t E_{ijk} \quad [\int_t \text{ означает, что количество должно быть проинтегрировано по времени.}]$$

Где

E_k = общие выбросы парникового газа k , рассчитанные на основании объёмов производства: E_{ijk} - выбросы фторсодержащего парникового газа k от каждого завода и потока, определяемого прокси-методом по уравнению 3.38 и 3.39 в разделе 3.10.1

Обратите внимание, что измеряется объём потоков, который следует перевести в массовый расход (кг/час) на основании закона идеального газа, температуры, давления и состава; аналогично, концентрацию следует перевести в совместимые единицы (например, кг/кг).

В этом случае скорости потоков, концентрации и длительность следует рассчитать отдельно для периодов, когда применялась и не применялась очистка газов; и только те периоды, когда фактически происходили выбросы, следует суммировать и вставить в отчёт.

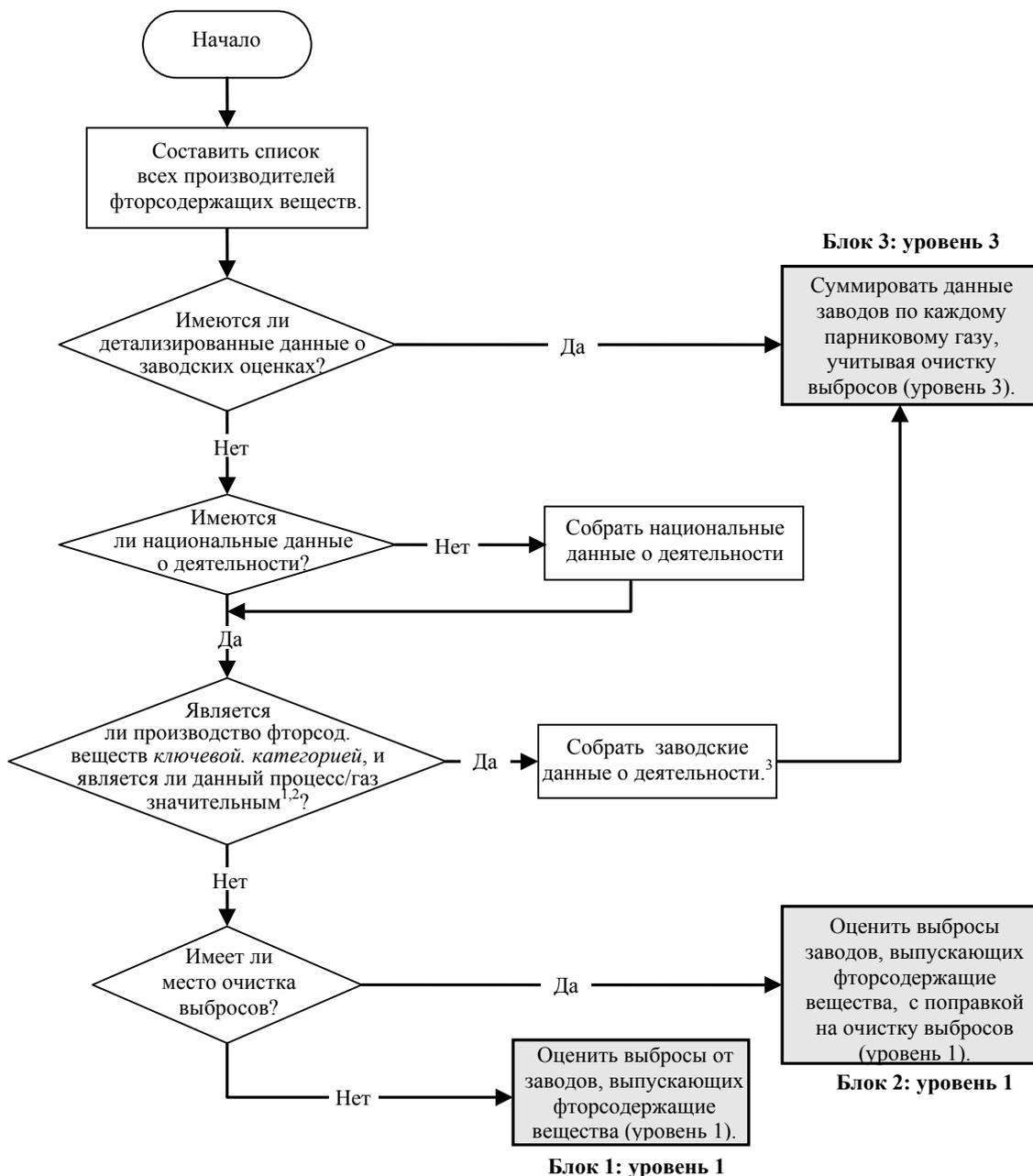
ВЫБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЫБРОСОВ

Уровень 3 основан на измерениях количеств отдельных веществ, которые выбрасываются в атмосферу. Ни уровень 2, ни уровень 3 не включают коэффициенты выбросов. Для уровня 1, при отсутствии мер по очистке выбросов, для ГФУ и ПФУ рекомендуется коэффициент выбросов по умолчанию 0,5% от производства, который не учитывает потери при транспортировке или перемещении веществ и выведен на основании данных AFEAS (2004). Очень широкая гамма веществ может быть выброшена в атмосферу. Однако данные AFEAS показывают, что компоненты, которые были потеряны при производстве конкретного фторсодержащего соединения, имели в целом такие же свойства радиационного форсинга, что и целевые фторсодержащие соединения. Следовательно, для источников, которые не являются значительными подкатегориями *ключевой категории*, летучие выбросы и выбросы побочных продуктов одинаковы и входят в коэффициент выбросов 0,5%.

Что касается SF_6 , то на основании опыта Германии рекомендуется использовать коэффициент выбросов по умолчанию 0,2% от общего количества произведённого SF_6 для тех стран, в которых основное использование SF_6 не требует его высокой очистки (например, электрооборудование, теплоизоляционные окна) (Preisegger, 1999). На основании опыта Японии, в странах, где используется в основном высокоочищенный SF_6 (например, в полупроводниковой промышленности), значение по умолчанию должно быть 8% из-за потерь в процессе удаления остаточного газа в отходы (т.е. той части газа, которая не используется и не регенерируется) в возвратных цилиндрах (Suizu, 1999). Если известны национальные данные, то их следует использовать, в том числе для других веществ, не перечисленных здесь. Коэффициенты выбросов по умолчанию не учитывают применение технологий очистки выбросов.

Если количество газа, выбрасываемого в атмосферу, снижается например с помощью термического окисления вентиляционного потока, то количество выбросов должно быть скорректировано с учётом коэффициента эффективности окислительной установки и длительности её работы. На основании опытов по разрушению ГФУ-23 был предложен коэффициент эффективности разрушения по умолчанию 100%, при этом продолжительность работы окислительной установки будет иметь большее влияние на выбросы и она должна быть отражена в отчёте.

Рисунок 3.17 Схема принятия решений по оценке выбросов фторсодержащих парниковых газов от промышленных процессов, применяемая к летучим выбросам и к выбросам от побочных продуктов



Примечания:

1. О ключевых категориях и об использовании схемы принятия решений см. главу 4 тома 1 (Методологический выбор и определение ключевых категорий) (комментарий в разделе 4.1.2 об ограниченных источниках).
2. В этом месте можно использовать метод уровня 2 для того, чтобы выяснить, является ли данная категория ключевой. Однако, как отмечалось в разделе 3.10.2.2, это единственный случай применения уровня 2.
3. Для защиты конфиденциальности данные для страны могут быть собраны третьей стороной.

ВЫБОР ДАННЫХ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

И вновь данные о деятельности не играют роли для оценок уровня 2 и 3, основанных на измерениях. Для уровня 1 данные о деятельности – это масса целевого фторсодержащего соединения, выпущенного за год.

Повторное использование

Отработанный газ могут повторно использовать производители нового газа или другие предприятия, специализирующиеся на утилизации. Выбросы могут иметь место при погрузочно-разгрузочных работах, при очистке старого газа и при погрузке регенерированного газа. Специальных коэффициентов выбросов нет. Поэтому в *эффективной практике* используют те же коэффициенты выбросов, что и для производства нового газа.

ПОЛНОТА

В некоторых случаях выявление мелких производителей и особенно фирм по регенерации газа может оказаться трудной задачей. Тем не менее, начальные оценки, основанные на национальном массовом балансе этих фторсодержащих парниковых газов должны показывать, дают ли такие предприятия значительный вклад в общие национальные выбросы.

РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННОГО ВРЕМЕННОГО РЯДА

Выбросы побочных продуктов и летучие выбросы фторсодержащих соединений от промышленных процессов следует рассчитывать с использованием того метода, который применялся для всего временного ряда, и соответствующих коэффициентов выбросов. Если нет данных для уровня 3 за какие-либо годы временного ряда, то эти пропуски следует заполнить в соответствии с руководством в главе 5 тома 1.

3.10.2.3 ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЁННОСТЕЙ

Для уровня 1 необходимо определить неопределённость данных о деятельности для страны и статистически объединить с неопределённостью коэффициента выбросов по умолчанию. Обычно на хорошо управляемых предприятиях неопределённость по умолчанию для данных о деятельности должна составлять около 1% при условии, что ведётся строгая отчётность и продукцию учитывают взвешиванием. Фактический коэффициент выбросов может меняться от значительного превышения коэффициента по умолчанию до нуля. Таким образом, неопределённость по умолчанию для коэффициентов выбросов по умолчанию была установлена на уровне 100%, например $0,5 \pm 0,5$ (%).

Для выбросов уровня 3 неопределённость измерений следует определять индивидуально и затем объединять (с использованием стандартных статистических методов), чтобы получить общую неопределённость оценки. Методика та же, что описана для выбросов ГФУ-23 от производства ГХФУ-22. В методологии уровня 2 следует оценивать неопределённость измерений коэффициентов выходов отдельных веществ и неопределённость оценки потерь отдельных веществ. Поскольку это порождает гораздо более высокую неопределённость, чем в уровне 3, то использование уровня 2, по-видимому, ограничено лишь оценкой того, образуют ли побочные фторированные продукты значительную подкатегорию *ключевой категории*.

3.10.2.4 ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА (ОК/КК), ОТЧЁТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА/КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

В *эффективной практике* контроль качества проводят на основании требований, изложенных в главе 6 тома 1, и мнения экспертов о полученных оценках выбросов. Дополнительный контроль качества согласно описанию в главе 6 тома 1 и процедуры по обеспечению качества также могут быть применимы, особенно если для определения выбросов в этой категории источников используются методы высокого уровня. Для *ключевых категорий* рекомендуется использовать самый высокий уровень ОК/КК в соответствии с определением в главе 4 тома 1.

Сравнение оценок выбросов, полученных разными методами

Составители кадастра должны сравнить оценку, основанную на группировании данных на уровне производителей, с оценками, полученными исходя из национальных данных о производстве и рекомендованных коэффициентов выбросов по умолчанию. Они должны исследовать значительные

отклонения в сотрудничестве с производителями и выявить, имеются ли отклонения, которые не имеют объяснения.

ОТЧЕТНОСТЬ И ДОКУМЕНТАЦИЯ

Вопросы конфиденциальности могут возникать тогда, когда имеется ограниченное число производителей. В этих случаях может потребоваться группирование данных общих национальных выбросов. Если ответы, полученные от производителей, невозможно представить как публичную информацию, то может потребоваться экспертиза данных опроса третьей стороной для проверки достоверности данных.

Эффективная практика предусматривает документирование и архивирование всей информации, необходимой для проведения кадастровых оценок национальных выбросов в соответствии с инструкцией в разделе 6.11 тома 1. Нецелесообразно включать всю документацию в национальный кадастровый отчет. При этом кадастр должен включать резюме используемых методов и ссылки на источники данных в таком виде, чтобы оценки выбросов были прозрачными и можно было воспроизвести все расчеты.

Ссылки

РАЗДЕЛЫ 3.2 - 3.8

- Ashford, R.D. (1994). *Ashford's Dictionary of Industrial Chemicals*, Wavelength Publications Ltd, London England.
- Austin, G.T. (1984). *Shreve's Chemical Process Industries*, Fifth Edition, McGraw-Hill, Inc., USA.
- Babusiaux, P. (2005). Note on production of Glyoxal and Glyoxylic acid, Clariant, Lamotte, France.
- Bockman, O. and Granli, T. (1994). 'Nitrous oxide from agriculture'. *Norwegian Journal of Agricultural Sciences*, Supplement No. 12. Norsk Hydro Research Centre, Porsgrunn, Norway.
- Bouwman, A.F., van der Hoek, K.W. and Olivier, J.G.J. (1995). 'Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide'. *Journal of Geophysical Research*, 100:D2, pp. 2785-2800, February 20, 1995.
- Burtscher, K. (1999). Personal communication between Kurt Burtscher of Federal Environment Agency of Austria and plant operator of chemical industry in Linz, Austria, 1999.
- Chemlink (1997). Website <http://www.chemlink.com.au/titanium.htm>. Chemlink Pty Ltd ACN 007 034 022. Publications 1997.
- Choe J.S., Gook, P.J. and Petrocelli, F.P. (1993). Developing N₂O abatement technology for the nitric acid industry. Paper presented at the 1993 ANPSG Conference, Destin, Florida, USA, 6 October, 1993.
- Cook, P. (1999). Personal communication between Phillip Cook of Air Products and Chemicals, Inc., USA, and Heike Mainhardt of ICF, Inc., USA. March 5, 1999.
- Cotton, F.A. and Wilkinson, G. (1988). *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Edition, ISBN 0-471-84997-9. Wiley, New York, USA.
- de Beer, J., Phylipsen, D. and Bates, J. (2001). Economic Evaluation of Sectoral Emission Reduction Objectives for Climate Change: Economic Evaluation of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Emission Reductions in Industry in the EU – Bottom-up Analysis, Contribution to a Study for DG Environment, European Commission by Ecofys Energy and Environment, AEA Technology Environment and National Technical University of Athens.
- Environment Canada (1987). Review of the Canadian Fertiliser Industry and Evaluation of Control Technology, Conservation and Protection Report EPS 2/AG/1.
- EFMA (2000a). European Fertilizer Manufacturers' Association, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry: Production of Ammonia, Booklet No. 1 of 8, European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels.
- EFMA (2000b). European Fertilizer Manufacturers' Association, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry: Production of Nitric Acid, Booklet No. 2 of 8, European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels.
- EFMA (2000c). European Fertilizer Manufacturers' Association, Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry: Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate, Booklet No. 5 of 8, European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels.

- EIPPCB (2004a). European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers Industries, Draft March 2004, European Commission Directorate General JRC, Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, Spain.
- EIPPCB (2004b). European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals-Solid and Others Industry, Draft August 2004, European Commission Directorate General JRC, Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies, Spain.
- Hocking, M. B. (1998). Handbook of Chemical Technology and Pollution Control, Academic Press USA.
- IPCC (1997). Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Inventories. Houghton J.T., Meira Filho L.G., Lim B., Tréanton K., Mamaty I., Bonduki Y., Griggs D.J. Callander B.A. (Eds). Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), IPCC/OECD/IEA, Paris, France.
- Japan Environment Agency (1995). Study of Emission Factors for N₂O from Stationary Sources.
- Kirk-Othmer (1999). Concise Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc. USA.
- Lowenheim, F.A. and Moran, M.K. (1975). Faith, Keyes, and Clark's Industrial Chemicals, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc. USA.
- Olivier, J. (1999). Personal communication between Jos Olivier of National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), The Netherlands and Heike Mainhardt of ICF, Inc., USA. February 2, 1999.
- Olsen, S.E. (1991). Kalsiumkarbid og CO₂, STF34 A91142. SINTEF.
- Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Shoffel, K. and Moulijn, J. A. (2003). 'Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today?', *Applied Catalysis B: Environmental* 44, pp.117-131, Elsevier Science B.V.
- Raanes, O. (1991). Silisiumkarbid og CO₂, STF34 A91134. SINTEF 1991.
- Reimer, R.A., Slaten, C.S., Seapan, M., Koch, T.A. and Triner, V.G. (1999). 'Implementation of Technologies for Abatement of N₂O Emissions Associated with Adipic Acid Manufacture. Proceedings of the 2nd Symposium on Non-CO₂ Greenhouse Gases (NCGG-2), Noordwijkerhout, The Netherlands, 8-10 Sept. 1999, Ed. J. van Ham *et al.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 347-358.
- Reimer, R., (1999a). Personal communication between Ron Reimer of DuPont, USA and Heike Mainhardt of ICF, Inc., USA. February 8, 1999.
- Reimer, R., (1999b). Personal communication between Ron Reimer of DuPont, USA and Heike Mainhardt of ICF, Inc., USA. May 19, 1999.
- Reimschuessel, H. K. (1977). 'Nylon 6 Chemistry and Mechanisms', *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, Vol. 12, 65-139, John Wiley & Sons, Inc.
- Scott, A. (1998). 'The winners and losers of N₂O emission control'. *Chemical Week*, February 18, 1998.
- Thiemens, M.H. and Trogler, W.C. (1991). 'Nylon production; an unknown source of atmospheric nitrous oxide'. *Science*, 251, pp. 932-934.
- U.S. EPA (1985). Criteria Pollutant Emissions Factors. Volume 1, Stationary Point and Area Sources. AP-42 4th Edition (and Supplements A and B). U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, USA.
- van Balken, J.A.M. (2005). Personal communication from J.A.M. van Balken (European Fertilizer Manufacturers Association).

РАЗДЕЛ 3.9

- AGO (2005). Australian Methodology for the Estimation of Greenhouse Gas Emissions and Sinks 2003: Industrial Processes, Australian Government, Department of the Environment and Heritage, Australian Greenhouse Gas Office, 2005, Table 4, Page 18.
- BASF (2006). Personal Communication from Silke Schmidt, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Germany to Robert Lanza, ICF Consulting, Inc., Washington, DC, USA, January 9, 2006.
- Boustead, I. (1999). Eco-Profiles of Plastics and Related Intermediates, published by APME, Brussels, 1999.

- Boustead, I. (2003a). Eco-Profiles of the European Plastics Industry: Olefins. A Report for the European Association of Plastics Manufacturers (APME), Brussels, July 2003, Table 7, Page 9. http://www.apme.org/dashboard/business_layer/template.asp?url=http://www.apme.org/media/public_documents/20030820_114355/olefinsreport_july2003.pdf&title=Microsoft+Word+%2D+olefins%2Edoc&k euze1=&keuze2=&keuze3=&invulstrook=olefin+AND+eco%2Dprofile
- Boustead, I. (2003b). Eco-Profiles of the European Plastics Industry, Methodology: A Report for APME, Brussels, July 2003. http://www.apme.org/media/public_documents/20010817_141031/method.pdf
- Boustead, I. (2005). ETHYLENE DICHLORIDE: A report by I Boustead for The European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM) & PlasticsEurope, March 2005.
- DOE (2000). Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry, U.S. Department of Energy Office of Industrial Technologies, May 2000, Section 3.1.4, Page 92.
- DSM (2002). DSM Responsible Care Progress Report 2001; Safety, Health and Environmental Management at DSM, 2002
- EEA (2005). EMEP/CORINAIR. Emission Inventory Guidebook – 2005, European Environment Agency, Technical report No 30. Copenhagen, Denmark, (December 2005). Available from web site see: <http://reports.eea.eu.int/EMEP/CORINAIR4/en>
- European IPPC Bureau (2005). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Inorganic Chemicals (LVIC) – Solid and Others Industry, EK/EIPPCB/LVIC-S_Draft_2, Draft, June 2005. <http://eippcb.jrc.es/pages/FAactivities.htm>
- European IPPC Bureau (2003). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical (LVOC) Industry, February 2003. <http://eippcb.jrc.es/pages/FAactivities.htm>
- FgH-ISI (1999). Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung. C-Ströme Abschätzung der Material –Energie und CO₂ Ströme für Modellsysteme in Zusammenhang mit dem nichergetischen Verbrauch, orientiert am Lebensweg – Stand und Szenarienbetrachtung, Karlsruhe, 1999. Cited in Neelis, M; Patel, M; de Feber, M; 2003. Improvement of CO₂ Emissions Estimates from the Non-energy Use of Fossil Fuels in the Netherlands. Report Number NW&S-E-2003-10, Copernicus Institute, Department of Science, Technology, and Society, Utrecht, The Netherlands, April 2003
- Hinderink, *et al.* (1996). Exergy Analysis with Flowsheeting Simulator – II Application Synthesis Gas Production from Natural Gas, Chemical Engineering Science, Volume 51, No. 20, Page 4701-4715, 1996. Cited in Neelis, M; Patel, M; de Feber, M; 2003. Improvement of CO₂ Emissions Estimates from the Non-energy Use of Fossil Fuels in the Netherlands. Report Number NW&S-E-2003-10, Copernicus Institute, Department of Science, Technology, and Society, Utrecht, The Netherlands, April 2003
- Houdek, J.M., Andersen, J. (2005). “On Purpose“ Propylene – Technology Developments, UOP LLC. Presented at the ARTC 8th Annual Meeting, Kuala Lumpur, April 29, 2005, Figure 1, Page 3 and Page 4.
- Kirk Othmer (1992). Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Volume 4, 1992. Carbon Black. Page 1054.
- Lurgi (2004a). Lurgi Mega Methanol. Lurgi Oel-Gas-Chemie
- Lurgi (2004b). Integrated Low Pressure Methanol Process: Synthesis Gas Production by Combined Reforming of Natural Gas or Oil Associated Gas. Lurgi Oel-Gas-Chemie. http://www.lurgi-oel.de/lurgi_oel/english/nbsp/main/info/methanol_combined_reforming.pdf
- Lurgi (2004c). Integrated Low Pressure Methanol Process: Synthesis Gas Production by Conventional Steam Reforming of Natural Gas or Oil Associated Gas. Lurgi Oel-Gas-Chemie. http://www.lurgi-oel.de/lurgi_oel/english/nbsp/main/info/methanol_conventional_reforming.pdf
- Methanex (1996). Methanex Corporation Climate Change Voluntary Challenge and Registry Program Action Plan, September 1996. <http://www.vcr-mvr.ca/registry/out/C969-METHANEX-W52.PDF>
- Methanex (2003). Global Environmental Excellence Report 2002, Methanex Corporation, 2003
- Neelis, M., Patel, M. and de Feber, M. (2003). Improvement of CO₂ Emissions Estimates from the Non-energy Use of Fossil Fuels in the Netherlands, Report Number NW&S-E-2003-10, Copernicus Institute, Department of Science, Technology, and Society, Utrecht, The Netherlands, April 2003.
- Qenos (2003). Annual Report on Manufacturing Operations at Qenos Olefins, Plastics, Resins, and Elastomers Sites to Altona Complex Neighborhood Consultative Group, April 2003, Qenos Pty. Ltd.

- Qenos (2005). 2004 Annual Report on Manufacturing Operations at Qenos Olefins, Plastics, Resins, and Elastomers Sites to Altona Complex Neighborhood Consultative Group, April 2005, Qenos Pty. Ltd.
- SFT (2003a). Self-reporting of emissions to the Norwegian Pollution Control Authority based on direct measurements at Statoil Tjeldbergodden Methanol Plant. (In Norwegian).
- SFT (2003b). Self-reporting of emissions to the Norwegian Pollution Control Authority based on direct measurements at Nordetyl ethylene Plant. (In Norwegian).
- Struker, A. and Blok, K. (1995). Sectorstudie organische chemie, National Energy Efficiency Data Informatie Systeem (NEEDIS), Patten, December 1995. Cited in Neelis, M; Patel, M; de Feber, M; 2003. Improvement of CO2 Emissions Estimates from the Non-energy Use of Fossil Fuels in the Netherlands, Report Number NW&S-E-2003-10, Copernicus Institute, Department of Science, Technology, and Society, Utrecht, The Netherlands, April 2003

РАЗДЕЛ 3.10.1

- Defra (2002a). Protocol C1: Measurement of HFCs and PFCs from the Manufacture of HF, CTF, HCFC-22, HFC-125 and HFC-134a, in *Guidelines for the Measurement and Reporting of Emissions by Direct Participants in the UK Emissions Trading Scheme*, UK Department for Environment, Food and Rural Affairs, Report No. UKETS(01)05rev1, Defra, London, 2002.
- Defra (2002b). Protocol C9: Measurement of HFCs and PFCs from Chemical Process Operations, UK Department for Environment, Food and Rural Affairs, *as above*, London, 2002.
- EFCTC (2003). *Protocol for the Measurement of HFC and PFC Greenhouse Gas Emissions from Chemical Process Operations*, Standard Methodology, European Fluorocarbon Technical Committee, Cefic, Brussels, 2003.
- IPCC (1997). Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Inventories. Houghton J.T., Meira Filho L.G., Lim B., Tréanton K., Mamaty I., Bonduki Y., Griggs D.J. Callander B.A. (Eds). Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), IPCC/OECD/IEA, Paris, France.
- IPCC (2000). Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories. Penman J., Kruger D., Galbally I., Hiraishi T., Nyenzi B., Emmanuel S., Buendia L., Hoppaus R., Martinsen T., Meijer J., Miwa K., Tanabe K. (Eds). Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), IPCC/OECD/IEA/IGES, Hayama, Japan.
- McCulloch A. (1992). Global Production and Emissions of Bromochlorodifluoromethane and Bromotrifluoromethane (Halons 1211 and 1301), *Atmos. Environ.*, 26A(7), 1325-1329.
- Oram D.E., Sturges, W.T., Penkett, S.A., McCulloch, A. and Fraser, P.J. (1998). Growth of fluoroform (CHF₃, HFC-23) in the background atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 25(1), 35-38.
- RTI, Cadmus, (1998). 'Performance Standards for Determining Emissions of HFC-23 from the Production of HCFC-22', draft final report prepared for USEPA, February 1998.
- UN (2004). Approved baseline methodology, 'Incineration of HFC 23 waste streams', AM0001/Version 02, CDM – Executive Board, United Nations Framework Convention on Climate Change, 7 April 2004
- U.S. EPA (2001). Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. United States Environmental Protection Agency, Report No. EPA 236-R-01-001, Washington, U.S.A., 2001.

РАЗДЕЛ 3.10.2

- AFEAS (2004). *Production, Sales and Estimated Atmospheric Emissions of CFCs, HCFCs and HFCs*, Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study, Arlington, U.S.A., 2004. Available at www.afeas.org.
- Preisegger, E. (1999). Statement on experiences of Solvay Fluor und Derivate GmbH, Hannover, Germany regarding an emission factor at the IPCC expert group meeting on *Good practice* in Inventory Preparation, Washington D.C. Jan, 1999.
- Suizu, T. (1999). Partnership activities for SF₆ gas emission reduction from gas insulated electrical equipment in Japan. *Proc. Joint IPCC/TEAP Expert Meeting on Options for the Limitation of Emissions of HFCs and PFCs*, Petten, Netherlands, 26-28 May 1999. ECN, Petten.

UNFCCC (2005). Belgium's Greenhouse Gas Inventory (1990-2003), National Inventory Report 2005, submitted under the United Nations Framework Convention on Climate Change, April 2005. http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/national_inventories_submissions/items/2761.php.