ICS 13.020.10 Z04 备案号: XXXXX-20XX



中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4488-2012

硝酸生产企业氧化亚氮(N₂O)排放量计算方法

The calculation method of N_2O emission in nitric acid production (报批稿)

2012-12-28 发布

2013-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 次

前言	Il
引言	. III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 N ₂ O 排放量计算的基本原则	2
5 N ₂ O 排放量计算范围及影响因素	2
5.1 计算范围	2
5.2 影响因素	2
6 N ₂ O 排放量计算方法	2
6.1 计算方法选择	2
6.2 计量法计算 N ₂ O 排放量	2
6.3 特定排放系数法计算 N ₂ O 排放量	3
6.4 缺省排放系数法估算 N ₂ O 排放量	3
6.5 单位排放量	4
7 质量控制	4
7.1 排放量比较法	
7.2 数量级验证法	4
8 编制计算报告	4
附录 A(资料性附录)计算方法应用范例	5

前 言

本标准按照 GB/T1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由中国化工环保协会归口。

本标准起草单位:中国化工集团公司、中国可持续发展工商理事会、沧州大化集团有限责任公司、黑 龙江黑化集团(股份)有限公司等。

本标准主要起草人: 嵇建军、程鹏、张金晓、潘为森、贺秉国等。

本标准为首次发布。

引 言

硝酸生产企业是高耗能企业,也是温室气体排放的主要来源之一。为实现国家温室气体减排目标,促进硝酸生产企业的可持续发展,有必要开展温室气体排放统计、计算与监测等基础研究工作。

为贯彻《中华人民共和国清洁生产促进法》,保护生态环境,应对气候变化,促进硝酸行业的科技进步和可持续发展,制定本标准。本标准遵循 ISO14064-1《温室气体 第 1 部分:组织层次上对温室气体排放和清除的量化报告规范及指南》(Greenhouse gases -- Part 1: Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals)规定的基本原则与规范,结合硝酸行业生产特点,确立了具体的氧化亚氮排放量计算方法,以推动硝酸生产企业氧化亚氮气体排放量计算方法的一致化和标准化。

硝酸生产企业氧化亚氮(N₂0)排放量计算方法

1 范围

本标准规定了硝酸生产企业氧化亚氮排放量的术语和定义、排放量计算的基本原则、范围和方法。本标准适用于硝酸生产全过程氧化亚氮排放量的计算。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。 凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 14064-1 温室气体 第 1 部分:组织层次上对温室气体排放和清除的量化报告规范及指南 (Greenhouse gases -- Part 1: Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3. 1

氧化亚氮(N₂O) nitrous Oxide (N₂O)

一种重要的温室效应气体,能够参与大气对流层和平流层的光化学反应,具有很强的温室效应(约为 同浓度二氧化碳的 296 倍)。

注: 大气中的 N₂O 主要来源于土壤、海洋等天然排放源及氮肥使用、生物物质燃烧、化石燃料燃烧等人为排放源。

3. 2

N₂O 排放 N₂O emission

企业拥有排放源的排放,包括硝酸生产全过程产生的 N₂O 的排放。

3.3

单位排放量 intensity-based emission

在统计周期内,生产单位硝酸产品所产生的 N₂O 排放,单位为 kg/t。

3.4

折合系数 conversion coefficient

 N_2O 折合为 CO_2 的排放的当量值为 296 倍。

3.5

特定排放系数 specific emission coefficient

硝酸生产企业通过计量法得到某周期(如铂网使用周期)的 N_2O 排放量与该周期的硝酸产量的比值(当工厂对生产流程做出会影响 N_2O 排放率的重大变动时,应实施取样分析;否则应维持工厂运转条件的稳定)。

3.6

缺省排放系数 default emission coefficient

测得同类型硝酸生产装置特定排放系数的平均值,被定义为该类型硝酸生产装置的缺省排放系数。

3.7

营运边界 operational boundaries

企业进行 N_2O 排放计算时设定的生产边界和计算范围。硝酸生产的营运边界为:从原料(氨)进厂到最终硝酸产品或硝酸加工产品出厂。

4 N₂0 排放量计算的基本原则

4.1 概述

硝酸生产企业 N₂O 排放量计算的基本原则与 ISO 14064-1 相一致。

4.2 相关性

确保 N₂O 排放量计算清单应反映硝酸生产企业 N₂O 排放情况。

4.3 完整性

计算营运边界内所有 N₂O 排放源和活动,特殊情况应给予说明。

4.4 一致性

用统一方法,进行营运边界设定、清单编号、数据收集、计算和报告,对任何其他相关因素的变化应给予说明。

4.5 透明性

具有明确的收集方法和计算过程,并对数据来源和计算方法进行说明。

4.6 准确性

应对 N₂O 气体排放量进行准确计算,尽可能减少不确定性。

5 N₂0 排放量计算范围及影响因素

5.1 计算范围

硝酸生产 N_2O 排放量计算范围为硝酸生产过程中涉及排放的 N_2O 。

5.2 影响因素

硝酸生产过程中 N₂O 的排放与硝酸的产量、工艺设计、氧化炉条件以及后续尾气处理技术有关。

6 N₂0 排放量计算方法

6.1 计算方法选择

硝酸生产企业 N_2O 排放量有三种计算方法: 计量法、特定排放系数法和缺省排放系数法。其中,计量法得到的排放量数据最准确,特定排放系数法次之,缺省排放系数法仅用于缺乏基础实测数据时的快速估算。一般采用报告期数据进行相对应时期内的 N_2O 排放计算,并对年度数据进行汇总,得到年度 N_2O 排放总量。

6.2 计量法计算 N₂0 排放量

测量气流流量和总气流的 N_2O 排放浓度。以该段时间乘以该质量排放速率,可获得该段 Δt 时间的 N_2O 排放量,即:

$$W_{\Delta t} = V \times C_{(N20)} \times \Delta t \times 10^{-9} \tag{1}$$

式中:

 $W_{\Delta t}$ —— Δt 时间内某硝酸生产装置的 N_2O 排放量,单位为吨 (t);

V—— 总气流流量,单位为标准立方米/秒(Nm^3/s);

 Δt — 取样的间隔时间,单位为秒 (s);

 $C_{(N2O)}$ — 取样时 N_2O 的浓度,单位为吨每标准立方米(mg/Nm^3)。

通常情况下,如果能够进行连续监测活动,计算某阶段时间 T 的 N_2O 排放量 W_T ,只需在 T 段时间内进行连续监测相关参数,通过以下公式计算即得 N_2O 排放量的数据;

$$\mathbf{W}_{\mathsf{T}} = \sum \mathbf{W}_{\mathsf{Ati}} (\mathbf{i} = 1, 2, 3, \dots, \mathsf{T}/\Delta t) \tag{2}$$

式中:

 W_T ——报告期 T时间内硝酸生产装置的 N_2O 排放量,单位为吨(t);

 Δt_i —— 监测时间间隔,单位为秒 (s)。

6.3 特定排放系数法计算 N₂O 排放量

6.3.1 特定排放系数

$$R_{\Delta pi} = W_{\Delta pi} / S_{\Delta pi} \tag{3}$$

式中:

 $R_{\Delta pi}$ —— N_2O 特定排放系数,单位为千克 N_2O 每吨硝酸(kg/t)。确定方法是: 采用直接测量法对催化剂完整使用周期的 N_2O 排放情况进行测量(为确保计算数据的精确性,可以视周期长短选择逐日、逐周或逐月作为测量取数的最小时间间隔),再将 N_2O 排放量对时间的变化关系做出曲线回归,从该排放系数曲线中可以查出该装置在 Δp 时间的 N_2O 排放系数,即为 Δp 时间内的 N_2O 特定排放系数。

 $S_{\Delta pi}$ ——在标定排放系数时,完整周期中 Δp 时间内的硝酸产量,单位为吨(t);

 $W_{\Delta pi}$ ——在标定排放系数时,完整周期中 Δp 时间内的 N_2O 排放量,单位为吨 (t)

6.3.2 由特定排放系数计算 N₂O 排放量

$$W_{T} = \sum W_{\Delta t_{i}} (i=1,2,3,\cdots, L/\Delta t) \times (1-J\times K)$$
 (4)

式中:

 W_T — 报告期 T 内的 N₂O 排放量,单位为吨(t);

 W_{Ati} ——以特定排放系数进行实际排放量计算, Δt 时间内的 N_2O 排放量,单位为吨 (t)

J — 硝酸生产装置采用 N_2O 减排技术获得的减排系数(采用非选择催化还原法脱硝技术的 N_2O 减排系数为 $0.8~0.9(\pm 10\%)$,选择性催化还原法脱硝技术的 N_2O 减排系数为 $0.9(\pm 10\%)$,

K — 硝酸生产装置的 N_2O 减排系统运行率(在测量期 T 时间内减排系统运行时间与硝酸装置运行时间的比值;如,某硝酸装置运行时间为 1000 小时,减排系统运行时间为 950 小时,那么, K 为 0.95)。

6.3.3 当装置的操作参数或工艺条件发生变化时,应当对完整周期的排放系数曲线进行重新标定。

6.4 缺省排放系数法估算 N₂O 排放量

6.4.1 缺省排放系数

一般地,常压生产装置的缺省排放系数 R_i = 4.0~5.0 (kg N_2O/t HNO₃),中压生产装置(系统压力<0.6MPa) 的缺省排放系数 R_i = 6.0~8.0 (kg N_2O/t HNO₃),高压生产装置(系统压力>0.7MPa)的缺省排放系数 R_i =9.0 (kg N_2O/t HNO₃)。

6.4.2 由缺省排放系数计算 N₂O 排放量

$$N = \sum (R_i \times M_i) / \sum M_i \tag{5}$$

式中:

N — 该硝酸生产企业的缺省排放系数,单位为千克 N_2O 每吨硝酸 (kg/t);

 R_i — 某硝酸生产装置的缺省排放系数,单位为千克 N_2O 每吨硝酸 (kg/t);

M_i — 某硝酸生产装置的产能,单位为吨(t)。

$$\mathbf{W}_{\mathsf{T}} = \mathbf{N} \times \mathbf{S}_{\mathsf{T}} \tag{6}$$

式中:

 W_T —— 报告期 T 时间内硝酸生产企业的 N_2O 排放量,单位为吨 (t);

 S_T ——报告期T时间内硝酸生产企业的硝酸产量,单位为吨(t)。

6.5 单位排放量

单位排放量按同期硝酸生产企业 N₂O 总排放量除以同期硝酸产量计算。

$$R_1 = W_T / M \tag{7}$$

式中:

 R_1 — 报告期内硝酸生产企业的单位排放量,单位为千克/吨 (kg/t);

 W_T —— 报告期 T 时间内硝酸生产企业的 N_2O 排放量,单位为千克 (kg);

M — 报告期 T 时间内硝酸产量,单位为吨(t)。

7 质量控制

为保证计算出的排放量数据的质量,宜采用以下两种方法识别计算误差和遗漏。

7.1 排放量比较法

将计算出的排放量数据与同一工厂前几年计算的排放量数据进行对比。若本年度的计算数据与前几年的计算数据存在差异,且该差异无法用工艺、技术或运行条件的变化来解释,则出现计算误差的可能性较大。

7.2 数量级验证法

如果采用了计量法或特定排放系数法来计算排放量,可再采用缺省排放系数法来验证前两者的结果是 否在合理范围之内。

8 编制计算报告

- 8.1 硝酸生产企业的 N_2O 排放量计算报告编制应满足相关性、完整性、一致性、透明性和准确性的基本原则,要清楚设定营运边界;指明具体的统计报告期;列出不同的排放源排放数量并进行相关分析与说明。
- 8.2 硝酸生产企业的 N_2O 排放量计算报告至少包括:统计报告期(月度、年度)的 N_2O 排放量及有关排放系数,然后再用 N_2O 量的 296 倍计算出硝酸生产企业对应的 CO_2 量。计算报告范例见附录 A。

附录 A (资料性附录) 计算方法应用范例

A.1 企业简介

某硝酸生产企业拥有一套年产 5.5 万吨合成氨加工成 13 万吨硝酸铵装置,工艺流程如图 A.1 所示。

硝酸生产装置以上游 80 万吨/年焦炉所产焦炉气为原料,通过中温变换、拷胶脱硫、碱法脱碳等净化工艺过程,可生产合成氨 6.5 万吨/年(1992 年合成氨生产装置进行扩产改造),合成氨与空气在铂系催化剂的作用下再进行氨氧化反应,生成的二氧化氮经水吸收生产浓度为 53%左右的稀硝酸,硝酸再与氨反应制得硝酸铵产品。

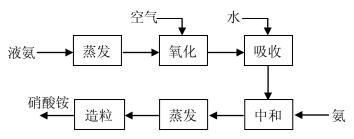


图 A.1 某企业硝酸铵生产工艺流程图

A.2 氧化亚氮排放情况

目前,该企业氧化亚氮排放主要来自硝酸铵装置制取硝酸时,进行氨氧化过程中的副反应。在氨氧化过程中以铂系贵金属为催化剂,在 840°C左右的高温下,发生氨氧化为一氧化氮的氧化反应,一氧化氮在吸收塔被进一步氧化为二氧化氮,并被水吸收生产硝酸,反应过程是:

$NH_3 + 2O_2 \longrightarrow$	HNO ₃ + H ₂ O	(全部主反应)
$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow$	$4NO + 6H_2O$	(在氨氧化过程中主反应)
$2NO + O_2 \longrightarrow$	$2NO_2$	(在 NO 氧化过程中主反应)
$3NO_2 + H_2O \rightarrow$	$2HNO_3 + NO$	(在 NO ₂ 吸收过程中主反应)
$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow$	$2N_2 + 6H_2O$	(在氨氧化过程中副反应)
$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow$	$2N_2O + 6H_2O$	(在氨氧化过程中副反应)
$2NH_3 + 8NO \rightarrow$	$5N_2O + 3H_2O$	(在氨氧化过程中副反应)

从上述反应式中可以看出,氨氧化过程是产生氧化亚氮的主要过程,而且在催化剂的活性降低后,氧 化亚氮的生产量将进一步升高,氧化亚氮的生成与氨氧化的压力、温度等生产也有直接关系,一般的氧化 亚氮在工艺气内的浓度为 800~3000 mg/m³左右。

A.3 2008 年氧化亚氮排放量估算

对该企业硝酸装置排放氧化亚氮量进行估算,结果如下:

A.3.1 计量法

计量法是采用对硝酸铵生产过程中氧化亚氮的排放量进行直接测量,并计算得到氧化亚氮的排放量。 A.3.1.1 测量方法描述

通过在稀硝酸生产装置的尾气出口管道安装一台在线氧化亚氮分析仪和尾气流量计,分别测量氧化亚氮浓度与尾气流量的实时数据,将测得的数据通过传输至数据收集装置,再将数据传送至计算机,由计算机将该数据以每 2 秒一次的频率进行采集,并把采集获得的原始数据进行计算、整理,从而获得 2008 年硝酸铵生产装置氧化亚氮排放量。(如图 A.2 所示)

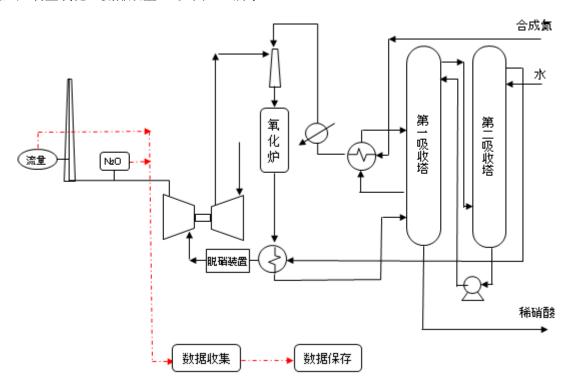


图 A.2 某企业稀硝酸生产装置氧化亚氮测量系统图

A.3.1.2 计算过程

$$W_T = \sum W_{\Delta ti}$$
 ($i = 1, 2, 3, \dots, T/\Delta t$)

式中:

 W_T —— 2008 年全年氧化亚氮排放量 (kg);

W_{Ati} — 每 2 秒测得的氧化亚氮排放量(kg)。

2008年,该企业硝酸铵产量为 105544.8 t,推算 2008年硝酸产量为 83380.40 t,按照上述计算方法计

算得到 2008 年全年氧化亚氮排放量为 805796.4 kg,全年的单位排放量为 9.66 kg N_2 O/t HNO₃。 2008 年各月份计算数据如表 A.1 所示。

月份	硝酸铵产量 (t)	硝酸产量 (t)	氧化亚氮排放量 (kg)	单位排放量 (kg /t)
1月	9762.0	7711.98	101798.14	13.2
2月	8757.0	6918.03	93946.85	13.58
3月	8490.3	6707.36	82232.34	12.26
4月	9171.0	7245.09	58322.97	8.05
5月	9135.0	7216.65	59898.20	8.3
6月	8910.5	7039.27	59904.20	8.51
7月	8501.0	6715.79	58091.58	8.65
8月	8478.0	6697.62	59742.77	8.92
9月	8179.0	6461.41	40965.34	6.34
10 月	9773.0	7720.67	61070.50	7.91
11月	7701.0	6083.79	58039.36	9.54
12 月	8687.0	6862.73	71784.16	10.46

表 A.1 2008 年硝酸装置氧化亚氮排放量计算表

A.3.2 特定排放系数法

特定排放系数法是采用对硝酸铵生产过程中某一生产周期的氧化亚氮排放量进行直接计量,计算得到该生产周期氧化亚氮的特定排放系数,并以该排放系数推算其他未测量时间硝酸铵装置的排放量。

A.3.2.1 测量方法描述

与 A.3.1.1 描述测量方式相同,计算出某一硝酸铵生产周期的氧化亚氮排放量,并计算出该周期氧化 亚氮排放系数,即为该装置的特定排放系数。用该特定排放系数计算出 2008 年硝酸铵生产装置的氧化亚 氮排放量。

A.3.2.2 计算过程

$$R_{L} = W_{L} / S_{L}$$

$$W_{L} = \sum W_{\Delta ti} (i=1,2,3,\dots, L/\Delta t) \times (1-J \times K)$$

式中:

 W_L —为测量周期的 N_2O 排放量 (kg);

J——为硝酸生产装置采用 N₂O 减排技术获得的减排系数;

K——为硝酸生产装置的 N₂O 减排系统运行率;

 S_L —为 L 时间内的硝酸产量(t);

 R_L —为 N_2O 特定排放系数(kg/t)

以该企业 2008 年 3 月 18 日至 9 月 10 日硝酸铵生产装置周期计,该生产周期硝酸铵产量为 50367.57 吨,折合硝酸 (100%) 为 39790.38 吨,汇总得到本周期氧化亚氮排放量为 337710.85 kg 计算得到本周期 吨硝酸排放氧化亚氮的加权平均排放基数为 8.40 kg 氧化亚氮/吨硝酸 (如表 A.2)。

因此, 计算得到 2008 年该企业硝酸装置氧化亚氮的排放量为 700395.36 kg。

月份	硝酸铵产量 (t)	硝酸产量 (t)	氧化亚氮排放量 (kg)	单位排放量 (kg /t)
3 月	3571.3	2821.36	19636.67	6.96
4月	9171.0	7245.09	58322.97	8.05
5 月	9135.0	7216.65	59898.20	8.30
6月	8910.5	7039.27	59904.20	8.51
7月	8501.0	6715.79	58091.58	8.65
8月	8478.0	6697.62	59742.77	8.92
9月	3100.0	2449.00	22114.47	9.03

表 A.2 2008 年硝酸装置氧化亚氮排放计算表

A.3.3 缺省排放系数法

缺省排放系数法是采用《硝酸生产企业氧化亚氮(N_2O)排放量计算方法》给定的缺省排放系数,从而估算出硝酸生产企业氧化亚氮排放量。

A.3.3.1 测量方法描述

该方法主要是采用确定硝酸铵生产过程中氧化亚氮排放量的平均值,将该值作为硝酸铵生产装置的排放系数,通过统计不同工艺方法的生产装置获得相应的缺省排放系数,并以该系数估算 2008 年硝酸铵生产氧化亚氮排放量。

A.3.3.2 计算过程

$$W_{T} = N \times S_{T}$$

$$N = \sum (R_{i} \times M_{i}) / \sum M_{i}$$
(5)

式中:

N — 该硝酸生产企业的缺省排放系数,单位为千克 N_2O 每吨硝酸 (kg/t);

 R_i — 某硝酸生产装置的缺省排放系数,单位为千克 N_2O 每吨硝酸 (kg/t);

 M_i —— 某硝酸生产装置的产能,单位为吨 (t)。

 W_T —— 报告期 T 时间内硝酸生产企业的 N_2O 排放量,单位为吨 (t);

 S_T ——报告期T时间内硝酸生产企业的硝酸产量,单位为吨(t)。

该企业硝酸铵生产装置采用的系统压力为 0.3MPa,属于中压法硝酸生产装置。根据《硝酸生产企业氧化亚氮(N_2 O)排放量计算方法》,该类型装置的缺省氧化亚氮排放系数可取 7.0 kg N_2 O/t 。因该企业 2008 年硝酸铵产量为 105544.8 吨,所以,该企业 2008 年硝酸装置氧化亚氮的排放量为 583662.74 kg。

参考文献

- [1] GB/T 15587-2008 工业企业能源管理导则
- [2] GB/T15316-2009 节能监测技术通则
- [3] 美国石油学会 油气工业温室气体排放方法学纲要