

Утверждено
приказом И.о. Министра
охраны окружающей среды
Республики Казахстан
От 05 «11» 2010 г. № 280-ө

Система нормативных документов по охране окружающей среды
Руководящий нормативный документ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**ПО РАСЧЕТУ ВЫБРОСОВ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ В АТМОСФЕРУ
ОТ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ
(ПР-ВО ЦЕМЕНТА, ИЗВЕСТИ, СТЕКЛА)**

*Исполнитель: РГП «КазНИИЭК» МООС РК
Заказчик: Министерство охраны окружающей
среды Республики Казахстан*

Астана 2010

Содержание:

1. Общие положения	3
2. Характеристика предприятий производства минеральных веществ.....	3
3. Выбор метода оценки	3
4. Расчеты и коэффициенты выбросов ПГ для предприятий производства цемента ...	4
5. Неопределенности при производстве цемента	7
6. Выбросы CO ₂ при производстве извести	8
6.1. Выбор метода оценки	8
6.2. Формулы расчета CO ₂ от производства извести	9
6.3. Полнота данных	11
6.4. Неопределенности при расчете выбросов ПГ от производства извести.....	11
7. Выбросы парниковых газов при производстве стекла.....	12
7.1. Общие положения	12
7.2. Формулы расчета CO ₂ от производства стекла	13
7.3. Выбор коэффициентов	14
7.4. Полнота данных	15
7.5. Неопределенности при расчете выбросов ПГ от производства извести.....	15

1. Общие положения

Настоящая методика является рекомендацией по расчету выбросов парниковых газов (ПГ) в атмосферу для предприятий производства минеральных веществ. Случайные или намеренные высвобождения парниковых газов могут происходить при использовании карбонатного сырья в производстве и от использования различных минеральных материалов.

Данная методика позволит существенно сократить работы по расчету выбросов парниковых газов (ПГ) в атмосферу для действующих и проектируемых объектов и предприятий производства минеральных веществ.

2. Характеристика предприятий производства минеральных веществ

Главное внимание в данной методике будет уделено выбросам от кальцинирования карбонатных материалов. Несмотря на то, что процесс высвобождения выбросов при кальцинировании аналогичен для всех категорий производства минеральных материалов и, можно выделить три категории источника по их относительно большому вкладу в глобальные выбросы. Это категории источников: производство цемента, производство извести и производство стекла.

3. Выбор метода оценки

Рассмотрены методы оценки выбросов диоксида углерода (CO_2) от использования карбонатного сырья в производстве и от использования различных минеральных материалов. Есть два основных способа высвобождения CO_2 из карбонатов: кальцинирование и выделение CO_2 в реакции с кислотой. Главный процесс, приводящий к высвобождению CO_2 – это кальцинирование карбонатов, в ходе которого, при нагревании,

образуется оксид металла. Типичная реакция кальцинирования на примере ископаемого кальцита или карбоната кальция выглядит так:



Методика рассматривает только выбросы, связанные с процессами, и не рассматривают выбросы, связанные с энергией, чтобы не допустить двойного учёта выбросов.

Расчёт выбросов CO₂ от топлива, потреблённого при производстве цемента, следует учитывать как сжигание ископаемого топлива, которое должно быть отнесено к энергетическим выбросам, а не к выбросам связанными с процессами от кальцинирования.

Несмотря на то, что метан (CH₄) и закись азота (N₂O) могут выделяться из тех же категорий производства минеральных материалов, согласно современным научным данным эти выбросы считаются весьма незначительными и поэтому не рассматриваются в данной методике.

Расчеты выбросов CO₂ основаны на оценке потреблённого сырья или произведённого продукта, а также на коэффициентах выбросов, которые показывают количество выделившегося CO₂ на единицу массы.

4. Расчеты и коэффициенты выбросов ПГ для предприятий производства цемента

Выбросы CO₂ происходят при производстве *клинкера*, который является промежуточным компонентом в процессе изготовления цемента. При производстве клинкера известняк, который состоит в основном из карбоната кальция (CaCO₃), нагревается (кальцинируется), образуя известь (CaO) и CO₂ в качестве побочного продукта. Затем CaO реагирует с кремнием, алюминием и окислами железа, содержащимися в сырье, образуя

основные минералы клинкера, но эти реакции не выделяют дополнительного CO_2 .

Наиболее подробный метод состоит в использовании данных о совокупном производстве клинкера и данных о содержании CaO в клинкере, согласно уравнению ниже:

$$E_T = П * CaO * ЦП * 0.785 \quad (2)$$

где: E_T - годовой выброс CO_2 при производстве клинкера (тонн);

П – объем производства клинкера в год (тонн);

CaO – Содержание CaO в клинкере (весовая фракция)

ЦП - коэффициент поправки на Цементную Пыль

Коэффициент (0.785) это соотношение молекулярных весов CO_2 и CaO в сырьевом минеральном кальците ($CaCO_3$), на который приходится большая часть содержания CaO в клинкере.

Среднее содержание CaO в клинкере, как правило, не претерпевает значительных изменений на ежегодной основе в связи с чем, оценки могут проводиться периодически (например, один раз в 5 лет) В случае, если данные о содержании CaO не могут быть получены, то может быть использован устанавливаемый по умолчанию весовой коэффициент величиной 0.65.

Уравнение 2 основано на предположении, что вся CaO в клинкере получена из $CaCO_3$. Известняк и соответствующие карбонатные материалы являются основным источником CaO для клинкера, но на некоторых предприятиях могут использоваться дополнительные источники CaO (например, шлаки черных металлов). Если при загрузке печи в существенных объемах используются другие источники CaO , то общая весовая фракция содержания CaO в клинкере должна быть уменьшена.

Цементная пыль может быть частично или полностью возвращена в печь. Любая ЦП, которая не возвращается в оборот, может считаться

потерянной для системы с точки зрения выбросов CO₂. Количество потерянной CO₂ как правило, будет находиться в диапазоне от 1,5% для современного предприятия до около 8%.

Устанавливаемым по умолчанию коэффициентом поправки на ЦП является 1.02.

При отсутствии данных на предприятии возможно использование значений по умолчанию

Таблица 1 - Коэффициенты для расчета выбросов CO₂ при производстве клинкера на предприятиях Казахстана

Предприятия Казахстана	Содержание СаО в клинкере %			Коэффициент поправки ЦП %
	нижнее	верхнее	среднее	
Central ASIA cement	66,1	66,85	66,47	Не учитывается
ТОО «Цементный завод Семей»	65	68	66,5	0,151 - 0,184
Састобе цемент	62	62	62	2
АО «Шымкент цемент»	64,4	65,5	65,0	1,8 - 2,2
Коэффициент по умолчанию МГЭИК	65	65	65	1,02

Пример: расчета выбросов CO₂ от потенциального предприятия по производству цемента приводится в таблице 2

Таблица 2 Пример расчета выбросов CO₂ от предприятия по производству цемента

Технологические выбросы				
Объем производства клинкера, т	Содержание СаО в клинкере	CO ₂ /СаО,	Коэффициент поправки ЦП	Технологические выбросы CO ₂ , т
1	2	3	4	5
1 000	0,65	0,785	1,02	521

В графе 1 отражается объем произведенной продукции (клинкера) за

период времени (год)

В графе 2 отражается содержание СаО в произведенном клинкере, полученное на основании лабораторных исследований на предприятии или взятое по умолчанию.

В графе 3 отражается соотношение молекулярных весов CO_2 и СаО в сырье (постоянное значение).

В графе 4 отражаются коэффициенты поправки на увеличение выбросов CO_2 с учетом цементной пыли, вышедшей из печи, но содержащей углерод, не учтенный при производстве клинкера. Размер поправки определяется на предприятии. Коэффициент по умолчанию составляет 2% от выбросов CO_2 при производстве клинкера (1,02).

В графе 5 отражаются общие объемы выбросов CO_2 от «технологического процесса». Они определяются путем умножения данных графы 1 на данные граф 2-5.

5. Неопределенности при производстве цемента

Основной источник неопределённости связан с определением содержания СаО в клинкере. Если данные о клинкере доступны, то неопределённость коэффициента выбросов равна неопределённости доли СаО и неопределенности допущения о том, что весь СаО был получен из CaCO_3 .

Неопределённость данных о производстве клинкера составляет около 1-2%. Сбор данных от отдельных производителей (если они полные), в отличие от использования национальных данных, снизит неопределенность оценки, поскольку эти данные будут учитывать изменения на уровне заводов. За исключением ЦП самыми большими источниками неопределённости являются неопределённости, связанные с определением типов карбонатов (1-5%) и веса сырьевых материалов.

Хотя выбросы от ЦП намного меньше, чем выбросы от карбонатов,

может присутствовать значительная неопределённость, связанная с оценкой выбросов от ЦП если заводы не взвешивают ЦП, возвращаемую в обжиговую печь или если на заводах не хватает уловителей ЦП. Если вес и состав ЦП не известен на уровне заводов, то неопределённость будет выше.

6. Выбросы CO₂ при производстве извести

6.1. Выбор метода оценки

Оксид кальция (CaO или негашёная известь) образуется при нагревании известняка с разложением карбонатов. Этот процесс обычно проводят в шахтных или вращающихся печах при высоких температурах; процесс протекает с выделением CO₂.

Основной химической формулой процесса получения CO₂ является уравнение представленное ниже



где:

CaCO₃ (известняк высокой чистоты)

CaO (негашёная известь)

Производство извести состоит из нескольких стадий, включая добычу сырьевых материалов, дробление и сортировку по размеру, кальцинирование сырья с целью получения извести и (при необходимости) гидратирование извести для получения гидроксида кальция.

Имеется три базовых оценки выбросов при производстве извести: метод, основанный на объёме выпуска с использованием значений по

умолчанию;

метод, основанный на объеме выпуска, в котором оцениваются выбросы от производства CaO и CaO*MgO и национальная информация для расчёта поправочных коэффициентов;

метод, основанный на загрузке карбонатов. В отличие от предыдущих методов, где требуется оценка на уровне завода, здесь можно использовать либо национальные, либо (по возможности) заводские данные статистики.

6.2. Формулы расчета CO₂ от производства извести

Данная методика включает оценку доступных национальных статистических данных их полноту, а также информацию по соотношению известняка к доломиту, которые используются при производстве извести. При этом некоторые отрасли промышленности производят нетоварные известковые реагенты для собственных нужд (например, в сталелитейной промышленности для использования в качестве шлакообразователя). Однако, всё производство извести (независимо от того, будет она продана или нет) согласно методики должно быть учтено в процессе производства извести.

Если национальные данные о типах производимой извести доступны, то оценку выбросов проводят с использованием уравнения (4).

$$\text{Выбросы CO}_2 = EF_{\text{lime},i} * M_{\text{известь},i} * CF_{\text{ИП},i} * C_{\text{гаш},I} \quad (4),$$

где:

Выбросы CO₂ - выбросы CO₂ от производства извести, тонны

EF_{lime,i} - коэффициент выбросов для извести типа *i*, тонны CO₂/тонну извести (см. уравнение 5)

M_{известь,i} - производство извести типа *i*, тонн год

$CF_{ип,i}$ - поправочный коэффициент на ИП (известковая пыль)
для извести типа i , относительные единицы.

$C_{гаш,i}$ - поправочный коэффициент на гашёную известь типа i ,
относительные единицы

i - любой тип извести, из перечисленных в таблице 4

Расчет коэффициент выбросов для извести EF по умолчанию
представлен в уравнении 5

$$EF_{\text{известь}} = 0.85 * EF_{\text{известь с выс. сод. кальция}} + 0.15 * EF_{\text{доломит. известь}} \quad (5),$$

где:

$EF_{\text{известь с выс. сод. кальция}}$ (представлены в таблице 4)

EF по умолчанию для доломитовой извести может быть 0,86 или 0,77,
в зависимости от применяемой технологии производства извести.

Таблица 4 Параметры для расчета коэффициентов выбросов от
производства извести по умолчанию¹

Тип извести	Стехиометрическое отношение [тонны CO ₂ на тонну CaO или CaO*MgO] (1)	Диапазон содержания CaO [%]	Диапазон содержания MgO [%]	Значение по умолчанию для содержания CaO или CaO*MgO [дробь] (2)	Коэффициент выбросов по умолчанию [тонны CO ₂ на тонну извести] (1) • (2)
Известь с большим содержанием кальция	0,785	93-98	0,3-2,5	0,95	0,75
Доломитовая известь	0,913	55-57	38-41	0,95 или 0,85	0,86 или 0,85
Гидравлическая известь	0,785	65-92	нет данных	0,75	0,59

-известь с высоким содержанием кальция (CaO + примеси);

- доломитовая известь (CaO*MgO + примеси);

-гидравлическая известь (CaO + гидравлические силикаты кальция), которая представляет собой промежуточный материал между известью и цементом.

¹ При расчетах необходимо использовать коэффициенты, используемые для предприятий Казахстана

Основной причиной необходимости различать три типа негидратированной извести является то, что два первых типа имеют различные коэффициенты выбросов. Важно также сделать поправку на процент гидратированной извести в общем производстве извести.

Количества ИП зависят от типа обжиговой печи и характеристик применяемых карбонатов. Согласно международным исследованиям средняя вращающаяся печь производит 9-10% ИП на произведённую тонну извести, или 16-18% от загрузки сырья.

6.3. Полнота данных

Для расчета необходима полнота данных о деятельности (т.е. о производстве извести). При этом предусматривается расчёт выбросов от производства извести с использованием одного и того же метода для каждого года временного ряда, основанный на загрузке карбонатов при производстве извести.

6.4. Неопределённости при расчете выбросов ПГ от производства извести

Основные оценки неопределённостей для производства извести вытекают в основном из неопределённостей, связанных с данными о деятельности, и в меньшей степени из неопределённостей, связанных с коэффициентом выбросов.

Неопределённость для данных о деятельности, вероятно, намного выше, чем для коэффициентов выбросов, пропуски в учёте нетоварного производства извести может дать заниженную на порядок оценку выбросов. Поправка на гашёную известь обычно приводит к дополнительной неопределённости.

Также как и для производства цемента, имеется незначительная

неопределённость, связанная с коэффициентом выбросов. Неопределённость коэффициента выбросов – это неопределённость состава извести, особенно неопределённость доли гидравлической извести (неопределённость коэффициента выбросов для гидравлической извести равна 15%, а неопределённость для других типов извести – 2%). Имеется неопределённость, связанная с определением содержания CO_2 и/или содержания $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ в составе производимой извести.

7. Выбросы парниковых газов при производстве стекла

7.1. Общие положения

Многие виды стеклянных изделий и составов используются в промышленных масштабах, при этом стекольная промышленность подразделяется на четыре основных категории - тарное стекло, листовое (оконное) стекло, стекловолокно и стекло специального назначения. Огромное количество промышленного стекла относится к первым двум категориям. Эти две категории используют почти исключительно известково-натриевое стекло, которое состоит из оксида кремния (SiO_2), соды (Na_2O) и извести (CaO) с небольшим количеством оксида алюминия (Al_2O_3) и оксидов других щелочных и щелочноземельных элементов, а также других ингредиентов в меньших количествах.

Наибольшую часть стекольного сырья, которое выделяет CO_2 в процессе плавки, составляют известняк (CaCO_3), доломит $\text{Ca, Mg} (\text{CO}_3)_2$ и кальцинированная сода (Na_2CO_3). Если эти материалы добываются как карбонатные ископаемые для стекольной промышленности, то они представляют первичное производство CO_2 и должны быть включены в оценку выбросов.

Если карбонатные материалы производятся методом карбонизации гидроксида, то они не приводят к чистым выбросам CO_2 и

не должны включаться в оценку выбросов.

7.2. Формулы расчета CO₂ от производства стекла

Упрощенная формула расчета выбросов CO₂ от производства стекла основанная на данных о производстве стекла без учета различных технологий или данных о карбонатах, использованных при производстве стекла представлена в уравнении 6.

$$\text{Выбросы CO}_2 = Mg * EF * (1 - CR) \quad (6),$$

Где:

Выбросы CO₂ - выбросы CO₂ от производства стекла, тонны

Mg - масса произведённого стекла, тонны

EF - коэффициент выбросов по умолчанию для производства стекла, тонны CO₂/тонну стекла

CR - доля стеклобоя, использованного в процессе (среднее значение по стране либо по предприятию), дробь

Методика расчета выбросов ПГ основанная на учёте загрузки карбонатов в стеклоплавильную печь представлена в уравнении 7.

$$\text{Выбросы CO}_2 = EF * M * F \quad (7)$$

Выбросы CO₂ = выбросы CO₂ от производства стекла, тонны

EF = коэффициент выбросов для карбоната, тонны CO₂/тонну карбоната (таблица 5)

M = вес или масса израсходованного (добытого) карбоната, тонны

F = степень кальцинирования, достигнутая для карбоната, дробь

Если степень кальцинирования, достигнутая для конкретного карбоната

не известна, то можно сделать допущение о том, что степень кальцинирования равна 1,00.

Таблица 5 Молекулярные веса и содержание диоксида углерода для основных видов карбонатов

Карбонат	Название минерала	Молекулярный вес	Коэффициент выброса (тонны CO ₂ /тонну карбоната)*
CaCO ₃	Кальцит** или арагонит	100,0869	0,43971
MgCO ₃	Магнезит	84,3139	0,52197
CaMg(CO ₃) ₂	Доломит**	184,4008	0,47732
FeCO ₃	Сидерит	115,8539	0,37987
Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	Анкерит***	185,0225–215,6160	0,40822–0,47572
MnCO ₃	Родохрозит	114,9470	0,38286
Na ₂ CO ₃	Карбонат натрия или кальцинированная сода	106,0685	0,41492

* Доля выделившегося в атмосферу CO₂ при условии 100%-ного кальцинирования, т.е. 1 тонна кальцита при полном кальцинировании даёт 0,43971 тонны CO₂.

** Кальцит – основной минерал в составе известняка. Такие термины, как высокомагнезиальный известняк или доломитовый известняк, относятся к относительно небольшим количествам замещения Ca на Mg в обычно применяемой формуле известняка CaCO₃.

*** Интервал молекулярного веса, показанный для анкерита, предполагает присутствие Fe, Mg и Mn в количествах не менее 1,0 процента.

7.3. Выбор коэффициентов

В случае если используются данные по национальному производству стекла, то применяется коэффициент выбросов по умолчанию, который основан на «типовой» сырьевой смеси. Типовая содово-известковая загрузка состоит из песка (56,2 вес.%), шпата (5,3 вес.%), доломита (9,8 вес.%), известняка (8,6 вес.%) и кальцинированной соды (20,0 вес.%)². Исходя из этого состава, на одну тонну сырья производится около 0,84 тонны стекла, при этом теряется около 16,7% веса в виде летучих веществ (в данном случае

² Для предприятий РК необходимо использовать свои коэффициенты, рассчитываемые лабораториями предприятий.

летучие вещества почти полностью состоят из CO₂).

Ниже приведены формула расчета коэффициентов выбросов и коэффициенты выбросов по умолчанию (уравнение 8, таблица 6)

$$EF=0,167/0,84 =0,20 \text{ тонн CO}_2/\text{тонну стекла} \quad (8),$$

Таблица 6. Коэффициенты выбросов CO₂ при производстве стекла по умолчанию

Тип стекла	Коэффициент выбросов CO ₂ (кг CO ₂ /кг стекла)	Доля стеклобоя (типичный диапазон)
Листовое	0,21	10% - 25%
Тарное (бесцветное)	0,21	30% - 60%
Тарное (жёлтое/зелёное)	0,21	30% - 80%

7.4. Полнота данных

Для расчета необходимы данные о количестве стекла, сделанного по различным технологиям, на уровне страны. Данные о стекле часто приводятся в разных единицах (например, в тоннах, бутылках, квадратных метрах и т.д.); эти единицы должны быть переведены в тонны. Если возможно, следует собирать данные на уровне заводов для того, чтобы сгруппировать их до уровня страны. Несмотря на то, данная методика предусматривает для стеклобоя коэффициенты по умолчанию, если имеются данные о пропорции стеклобоя для заводов, то рекомендуется использовать эти данные.

7.5. Неопределенности при расчете выбросов ПГ от производства извести

Аналогично цементу и извести, если выбросы от производства стекла оцениваются по загрузке карбоната, то неопределённость коэффициента выбросов составляет (1-3%) т.е. относительно низкая, потому что

коэффициент выбросов основан на стехиометрическом отношении. Может также присутствовать некоторая неопределённость (1 %), которая связана с допущением о том, что степень кальцинирования загрузки карбонатов равна 100%.

В случае если оценка выбросов проводится по количеству стекла, выплавленного по каждой технологии, и по коэффициентам выбросов по умолчанию, то неопределённость будет выше, т.к коэффициенты выбросов будут иметь неопределённость +/- 10%.

Данные о производстве стекла обычно бывают достаточно точно измерены (+/-5%), неопределённость, связанная с взвешиванием или с пропорциями сырьевых материалов обычно составляет около 1-3%. Некоторое количество карбонатного сырья, доставленное на предприятие, может быть потеряно в виде пыли (т.е. в некальцинированном виде), однако это количество потери считается ничтожным.