



Европейская экономическая комиссия

Исполнительный орган по Конвенции
о трансграничном загрязнении воздуха
на большие расстояния

Рабочая группа по стратегиям и обзору

Пятьдесят четвертая сессия

Женева, 13 и 14 декабря 2016 года

Пункт 3 предварительной повестки дня

Ход осуществления плана работы на 2016–2017 годы

Проект руководящих принципов для оценки и измерения выбросов летучих органических соединений*

**Подготовлен Целевой группой по технико-экономическим
вопросам**

Резюме

Принятые в 2012 году поправки к Протоколу о борьбе с подкислением, эвтрофикацией и приземным озоном (Гетеборгский протокол) к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния устанавливают не только обязательства в отношении сокращения Сторонами выбросов летучих органических соединений (ЛОС), но и обязательные предельные значения выбросов (ПЗВ) для различных видов деятельности, указанных в приложениях VI и XI к Протоколу, а также обязывают принять планы регулирования использования растворителей для охваченных приложением VI видов деятельности, в которых используются растворители. В настоящем документе содержатся руководящие принципы измерения выбросов ЛОС, разработки планов регулирования использования растворителей и расчета выбросов. Он соответствует требованию приложения VI к измененному Протоколу, согласно которому «методы расчета будут отражены в руководстве, принятом Исполнительным органом».

* Настоящий документ издается без официального редактирования.



Проект руководящих принципов представляется Рабочей группе в соответствии с мандатом, предусмотренным Исполнительным органом (см. ECE/EB.AIR/135, приложение). Рабочая группа рассмотрела более ранний вариант руководящих принципов на своей тридцать третьей сессии (Женева, 15–17 декабря 2015 года). Впоследствии они были обновлены с учетом замечаний, полученных от Беларуси и специальной редакционной группы, учрежденной по просьбе Рабочей группы на этой сессии. Ожидается, что окончательный проект, включающий любые замечания, сделанные Рабочей группой на ее нынешней сессии, затем будет представлен Исполнительному органу по Конвенции для принятия на его тридцать шестой сессии (Женева, 15–16 декабря 2016 года).

Содержание

Стр.

Список сокращений и акронимов	5
I. Контекст и цель руководящих принципов	7
II. Виды предельных значений выбросов, предусмотренные для летучих органических соединений в приложении VI.....	8
III. Методы измерения летучих органических соединений.....	13
A. Методы измерения общей концентрации летучих органических соединений	13
B. Методы измерения отдельных веществ, относящихся к летучим органическим соединениям	15
C. Преобразование концентраций единичных летучих органических соединений, выраженных в массе летучих органических соединений, в общие концентрации летучих органических соединений, выраженные в массе углерода	17
D. Другие полезные рекомендации	18
IV. План регулирования использования растворителей	19
A. Цель плана регулирования использования растворителей	19
B. Способы оценки различных компонентов баланса	20
C. Определения различных компонентов плана регулирования использования растворителей.....	23
V. Контроль летучих органических соединений по отдельным видам деятельности, охваченным приложением VI.....	25
A. Хранение бензина на терминалах	25
B. Загрузка/выгрузка передвижных цистерн на терминалах (за исключением груза морских судов).....	25
C. Хранение бензина на автозаправочных станциях (этап I)	26
D. Заправка автомобилей на автозаправочных станциях (этап II)	26
VI. Краткая информация о методах измерения для различных видов деятельности, охваченных приложением VI	27
VII. Пример разработки плана регулирования использования растворов	33
Приложения	
I. Содержание углерода в часто используемых растворителях	42
II. Измерение ЛОС в странах Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии и соотнесенные необходимыми дальнейшие изменения	45
III. Справочные материалы	48
IV. Дополнительные источники	50
Таблицы	
1. Краткая информация о единицах и определениях для ЛОС по указанным в приложении VI видам деятельности	10

2.	Дефолтные коэффициенты чувствительности по отдельным соединениям для метода ПИД	14
3.	Методы для оценки соблюдения предельных значений выбросов.....	28
Диаграммы		
1.	Компоненты плана регулирования использования растворителей	20
2.	Схематическое представление системы балансировки паров	26
3.	Схематическое представление системы улавливания паров	27
Вставки		
1.	Пример применения различных определений ПЗВ	31
2.	Пример разработки ПРИР для печатаной деятельности.....	34

Список сокращений и акронимов

АНИ	Американский нефтяной институт
АООС США	Агентство по охране окружающей среды Соединенных Штатов Америки
БРЕФ	Справочник БРЕФ ЕС по НИМ
БТЭК	бензол, толуол, этилбензол и ксилолы
г	грамм
ГХ	газовая хроматография
ЕКС	Европейский комитет по стандартизации
ИКИ	инфракрасное излучение
ИСО	Международная организация по стандартизации
К	кельвин
кг	килограмм
КОНКАВЕ	Европейская ассоциация нефтегазоперерабатывающих предприятий
кПа	килопаскаль
КЧ	коэффициент чувствительности
ЛОС	летучие органические соединения
М	атомная молярная масса в граммах на моль
м ²	квадратный метр
м ³	кубический метр
м ³ н.у.	кубический метр при нормальных условиях
мг	миллиграмм
Мг	мегаграмм
МДВ	максимально допустимые выбросы
НДИКП	недисперсионное инфракрасное поглощение
НДИКИ	недисперсионное инфракрасное излучение
НИМ	наилучшие имеющиеся методы
ОК/КК	обеспечение качества/контроль качества
ОЛОС	общее содержание летучих органических соединений
ООУ	общий органический углерод
ПИД	плазменно-ионизационный детектор
ПИЛПФ	поглощение инфракрасных лучей с преобразованием Фурье
НИОТПГ	Национальный институт по охране труда и промышленной гигиене
ПЗВ	предельное значение выбросов

ПЗВн	предельное значение выбросов для неорганизованных выбросов
ПЗВо	предельное значение выбросов для отходящих газов
ПРИР	План регулирования использования растворителей
СТД	стандартные температура и давление
УТБГТ	Управление по технике безопасности и гигиене труда
УФ	ультрафиолетовый
ФИД	фотоионизационное детектирование
С	углерод
СН ₄	метан
С ₃ Н ₈	пропан
СО ₂	диоксид углерода
mс	масса углерода в ЛОС
О	кислород
ppm	количество частей на миллион

I. Контекст и цель руководящих принципов

1. Принятые в 2012 году поправки к Протоколу о борьбе с подкислением, эвтрофикацией и приземным озоном (Гётеборгский протокол) устанавливают не только обязательства в отношении сокращения Сторонами выбросов летучих органических соединений (ЛОС), но и обязательные предельные значения выбросов (ПЗВ) для различных видов деятельности, указанных в приложениях VI и XI к Протоколу, а также обязывают принять планы регулирования использования растворителей для охваченных приложением VI видов деятельности, в которых используются растворители.

2. Согласно пункту 4 приложения VI должны удовлетворяться следующие требования:

а) во всех случаях должен осуществляться мониторинг выбросов путем измерений или расчетов, произведенных как минимум с такой же точностью. Соблюдение ПЗВ должно проверяться на основе непрерывных или дискретных измерений, типовой апробации или любых других технически рациональных методов. В отношении выбросов отходящих газов в случае непрерывных измерений соблюдение ПЗВ обеспечивается, если подтвержденное среднесуточное значение объема выбросов не превышает ПЗВ. В случае дискретных измерений или других надлежащих процедур учета соблюдение ПЗВ обеспечивается, если среднее значение, полученное в ходе снятия всех показаний или других процедур в рамках одной операции по мониторингу, не превышает предельных значений. Для целей проверки могут учитываться погрешности методов измерения. ПЗВ для неорганизованных выбросов и общие ПЗВ применяются в качестве среднегодовых значений¹;

б) концентрации загрязнителей воздуха в газоотводных каналах должны измеряться с соблюдением принципа репрезентативности. Мониторинг соответствующих загрязняющих веществ и измерения технологических параметров, а также обеспечение качества автоматических систем и эталонные измерения, предназначенные для калибровки этих систем, осуществляются в соответствии с нормами Европейского комитета по стандартизации (ЕКС). В случае отсутствия стандартов ЕКС следует применять нормы Международной организации по стандартизации (ИСО), национальные или международные нормы, которые обеспечивают получение данных эквивалентного научного качества.

3. В настоящем документе содержатся руководящие принципы измерения выбросов ЛОС, разработки плана регулирования использования растворителей и расчета выбросов. Он соответствует требованию приложения VI к Гётеборгскому протоколу с внесенными в него поправками, которое предусматривает, что «во всех случаях должен осуществляться мониторинг выбросов путем измерений или расчетов, произведенных как минимум с такой же точностью», а в сноске к которому отмечено, что «методы расчетов будут отражены в руководстве, принятом Исполнительным органом», в интересах достижения конечной цели, заключающейся в облегчении ратификации и осуществления Гётеборгского протокола с внесенными в него поправками.

¹ Неорганизованные выбросы, а также общие выбросы можно определить с помощью плана регулирования использования растворителей путем вычитания годового выхода растворителей из годового исходного количества. План регулирования использования растворителей осуществляется в течение конкретного года функционирования (см. главу IV).

II. Виды предельных значений выбросов, предусмотренные для летучих органических соединений в приложении VI

4. Выбросы ЛОС могут производиться в атмосферу через дымовые трубы (выбросы отходящих газов) либо не через дымовые трубы (неорганизованные выбросы). В приложении VI² рассмотрены ПЗВ для отходящих газов, содержащих ЛОС, и неорганизованных выбросов ЛОС, а также общие ПЗВ, включающие в себя оба вида выбросов.

5. В приложении VI содержится следующее определение отходящих газов: «**Отходящие газы**» означают окончательный выброс в атмосферу из дымовой трубы или из очистного оборудования газообразной смеси, содержащей ЛОС или другие загрязнители. Объемные скорости потока выражаются в кубических метрах в час ($\text{м}^3/\text{час}$) при стандартных условиях³.

6. Неорганизованные выбросы определены следующим образом: «**Неорганизованный выброс**» означает любой не содержащийся в отходящих газах выброс ЛОС в атмосферу, почву и воду, а также – при отсутствии иных указаний – растворителей, содержащихся в любом продукте; он включает неуправляемые выбросы ЛОС, попадающие во внешнюю среду через окна, двери, вентиляционные и аналогичные отверстия. Неорганизованные выбросы могут рассчитываться на основе плана регулирования использования растворителей.

7. Общий объем выбросов ЛОС предприятия включает в себя выбросы отходящих газов и неорганизованные выбросы, при этом «**общий объем выбросов ЛОС**» означает сумму неорганизованных выбросов ЛОС и выбросов ЛОС в отходящих газах.

8. В приложении VI определены три следующих вида ПЗВ:

а) «**предельное значение выбросов**» (ПЗВ)⁴, означающее максимальное количество выбросов ЛОС (за исключением метана) на той или иной установке, которое не должно превышать при нормальной эксплуатации. Для отходящих газов оно выражается в виде отношения массы ЛОС к объему отходящих газов (выражается в миллиграммах углерода (С) на кубический метр ($\text{мг С}/\text{м}^3$), если не указывается иного) при наличии стандартных условий по температуре и давлению сухого газа. Объемы газа, добавляемого к отходящему газу для целей охлаждения или разбавления, при определении массовой концентрации загрязнителя в отходящих газах в расчет не принимаются⁵;

б) **предельные значения выбросов для отходящих газов**, обозначаемые как ПЗВо;

в) **предельные значения выбросов для неорганизованных выбросов**, обозначаемые как ПЗВн;

² На всем протяжении настоящего документа ссылки делаются на Гётеборгский протокол с внесенными в него поправками.

³ Согласно статье 3 1) приложения VI Гётеборгского протокола с внесенными в него поправками «стандартные условия» означают температуру 273,15 К и давление 101,3 кПа.

⁴ Это определение использовано в пункте 3 х) приложения VI Гётеборгского протокола. Существуют специальные методы измерения (см. ниже главу III).

⁵ Иными словами, расчеты невозможны.

d) общее предельное значение выбросов, обозначаемое как **общее ПЗВ**. Общее ПЗВ включает в себя неорганизованные выбросы и выбросы из дымовой трубы.

9. В настоящее время принято несколько способов представления отчетности о ЛОС и выражения ПЗВ:

a) в качестве общего органического углерода (ООУ), который означает концентрацию углерода в газовом потоке и обычно выражается в мг С на кубический метр (м^3) при стандартных температуре и давлении (СТД) (обычно, если не указано иное, в этот показатель не включается метан). Общий объем выбросов ЛОС может быть выражен в процентах (%) от исходного количества растворителя или в граммах (г) ЛОС на единицу деятельности (г ЛОС на квадратный метр (м^2), г ЛОС на килограмм (кг) исходного количества твердого вещества и т.д.) для некоторых видов деятельности, в которых используются растворители, или в процентах (%) пропускной способности бензина для видов деятельности, относящихся к хранению и распределению бензина;

b) по отдельному веществу или сумме отдельных веществ. В приложении VI этот подход используется для ПЗВ, которые касаются одного или нескольких веществ, соотнесенных со следующими определениями риска: «предположительно вызывают рак и/или предположительно вызывают генетические дефекты», «могут вызывать рак», «могут вызывать генетические дефекты», «могут вызывать рак при вдыхании», «могут нанести ущерб плодовитости» или «могут нанести ущерб нерожденному ребенку» – и выражаются в мг веществ на кубический метр (мг ЛОС/м^3) при СТД (пункты 3 z) и 5 приложения VI);

c) в качестве неорганизованного выброса ЛОС, выражаемого, например, в процентах (%) от исходного количества растворителя;

d) в некоторых случаях требуется указывать эффективность сокращения выбросов.

10. В таблице 1 кратко показаны различные виды деятельности, в общих чертах охарактеризованные в приложении VI Гётеборгского протокола с внесенными в него поправками. Указаны номера соответствующих таблиц этого приложения.

Таблица 1

Краткая информация о единицах и определениях для ЛОС по указанным в приложении VI видам деятельности

<i>Деятельность, указанная в приложении VI, и соответствующая таблица Гётеборгского протокола с внесенными поправками</i>	<i>ПЗВо, выраженное в мг ЛОС/м³</i>	<i>Общее ПЗВ, выраженное в % от исходного количества растворителя или пропускной способности</i>	<i>ПЗВо, выраженное в мг С/м³</i>	<i>ПЗВн, выраженное в % от исходного количества растворителя</i>	<i>Общее ПЗВ, выраженное отношением массы ЛОС к единице деятельности</i>	<i>Эффективность</i>
Загрузка и выгрузка передвижных цистерн на терминалах – таблица 1			ПЗВо (включая метан)			
Хранилище на терминалах – таблица 1						%
Автозаправочные станции Хранение – таблица 1		% пропускной способности				
Автозаправочные станции Заправка легковых автомобилей – таблица 2						%
Производство обуви – таблица 3					г/пара обуви	
Прочие технологические операции, связанные с нанесением клейких покрытий – таблица 3		или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Древесные и пластмассовые слоистые материалы – таблица 4					г ЛОС/м ² конечного продукта	
Производство легковых автомобилей – таблица 5					г ЛОС/м ² или г/кузов + г ЛОС/м ² (площадь покрытия методом электрофореза)	
Производство грузовых автомобилей, кабин грузовых автомобилей и автобусов – таблица 5					г ЛОС/м ² (площадь покрытия электрофореза)	

<i>Деятельность, указанная в приложении VI, и соответствующая таблица Гётеборгского протокола с внесенными поправками</i>	<i>ПЗВо, выраженное в мг ЛОС/м³</i>	<i>Общее ПЗВ, выраженное в % от исходного количества растворителя или пропускной способности</i>	<i>ПЗВо, выраженное в мг С/м³</i>	<i>ПЗВн, выраженное в % от исходного количества растворителя</i>	<i>Общее ПЗВ, выраженное отношением массы ЛОС к единице деятельности</i>	<i>Эффективность</i>
Нанесение покрытий на дерево – таблица 6		или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Нанесение покрытий на металлы и пластмассы – таблица 6		или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Нанесение покрытий на текстиль, волоконные материалы, пленку и бумагу – таблица 6		или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Нанесение покрытий на пластмассовые изделия – таблица 6		или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Нанесение покрытий на металлические поверхности – таблица 6		или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Нанесение покрытий на кожу – таблица 7					г ЛОС/м ²	
Нанесение покрытий на обмоточные провода – таблица 7					г ЛОС/кг провода	
Нанесение покрытий на рулонную продукцию – таблица 8		кг ЛОС/кг используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Химическая чистка – таблица 9					г ЛОС/кг очищенного и высушенного продукта	
Производство красок, лаков, типографских красок и клеев – таблица 10		% от исходного количества растворителя	или ПЗВо + ПЗВн			

<i>Деятельность, указанная в приложении VI, и соответствующая таблица Гётеборгского протокола с внесенными поправками</i>	<i>ПЗВо, выраженное в мг ЛОС/м³</i>	<i>Общее ПЗВ, выраженное в % от исходного количества растворителя или пропускной способности</i>	<i>ПЗВо, выраженное в мг С/м³</i>	<i>ПЗВн, выраженное в % от исходного количества растворителя</i>	<i>Общее ПЗВ, выраженное отношением массы ЛОС к единице деятельности</i>	<i>Эффективность</i>
Офсетная термопечать – таблица 11		% от исходного количества растворителя или % от потребления краски	или ПЗВо + ПЗВн			
Издательская продукция глубокой печати – таблица 11		или % от используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Глубокая печать и флексография на упаковочных материалах – таблица 11		или % от используемого твердого компонента	или ПЗВо + ПЗВн			
Производство фармацевтических продуктов – таблица 12		или % от исходного количества растворителя	или ПЗВо + ПЗВн			
Переработка каучука – таблица 13		или % от исходного количества растворителя	или ПЗВо + ПЗВн			
Очистка поверхностей нехлорированными растворителями – таблица 14			ПЗВо + ПЗВн			
Очистка поверхностей хлорированными растворителями – таблица 14	+ ПЗВо суммарной массы отдельных соединений			+ ПЗВн		
Экстракция растительного масла – таблица 15					кг ЛОС/т продукта	
Пропитка древесины – таблица 16			или ПЗВо + ПЗВн		или кг ЛОС/м ³ древесины	

11. Соблюдение ПЗВ для отходящих газов или ПЗВо, выражаемых как масса **общего органического углерода** на м³ или масса **вещества или группы веществ** на м³, может быть проверено только с использованием **специального измерительного оборудования**⁶. Тип измерительного оборудования и используемая методология зависят от выражения концентраций ЛОС (масса ЛОС, выражаемая в виде С для ЛОС, не рассматриваемых в пункте 5 приложения VI; или масса ЛОС, выражаемая в виде массы веществ для тех ЛОС, которые рассматриваются в качестве причиняющих вред здоровью человека и охватываются пунктом 5 приложения VI)⁷.

12. Для видов деятельности, в которых используются растворители, соблюдение ПЗВ для неорганизованных выбросов (ПЗВн) либо общих ПЗВ может проверяться с помощью **плана регулирования использования растворителей** (главным образом посредством расчетов) **и/или путем определения количества выбросов из дымовой трубы**⁸ (с применением измерительного оборудования).

III. Методы измерения летучих органических соединений

A. Методы измерения общей концентрации летучих органических соединений

Пламенно-ионизационный детектор

13. Соединения органического углерода относительно легко подвергаются ионизации в водородном пламени. Соответственно, действие пламенно-ионизационного детектора (ПИД) основано на прохождении газа через измерительную камеру, в которой происходит ионизация ЛОС в пламени. Если говорить более конкретно, то для проведения измерений с помощью анализаторов на базе ПИД используется химическая ионизация органически связанных атомов углерода в водородном пламени.

14. В измерительной камере имеется пара электродов, в промежуток между которыми подается ток. В случае присутствия ионов в камере, ток может проходить между электродами. Измеряемый ПИД ионизационный ток зависит от количества углерод-водородных связей органических соединений, сгорающих в пламени горючего газа, и ионизационной способности этих соединений. Чем больше ионов присутствует в камере, тем большей оказывается сила тока. Способность ПИД измерять концентрации ЛОС объясняется зависимостью количества ионов в камере от концентрации газа. Абсолютная чувствительность к измерению зависит от материала, использованного для изготовления горелки, и геометрической формы детектора.

15. ПИД не позволяет проводить различие между разными соединениями, поскольку он реагирует на углеродные связи, а не на конкретные соединения. Следовательно, получаемый результат указывает на ООУ. Вместе с тем чувствительность прибора зависит от вида связей соответствующего атома углерода. Это означает, что при наличии большого количества соединений, уровень чувствительности к которым у ПИД является низким, их концентрация окажет

⁶ Иными словами, расчеты невозможны.

⁷ Определенные вредные ЛОС приведены в пункте 9 b) настоящего документа.

⁸ При неиспользовании устройства для снижения выбросов можно применять только план регулирования использования растворителей.

ся заниженной в данных измерениях в случае, если эти данные не будут скорректированы с использованием соответствующих коэффициентов чувствительности. Коэффициенты чувствительности для отдельных соединений должны определяться в экспериментальном порядке; имеются также дефолтные значения. В отсутствие указаний производителя относительно значений коэффициентов чувствительности или их экспериментально установленных значений следует использовать дефолтные значения, указанные в таблице 2 [1].

Таблица 2

Дефолтные коэффициенты чувствительности по отдельным соединениям для метода ПИД

	<i>Коэффициент чувствительности</i>
C-C (алифатические)	1
C=C (ароматические)	0,95
C=O (кетоны)	0
C-OH (спирты)	0,3
C-O (эфир)	0,5
C-Cl	1,05

16. Этот метод предусматривает экстракцию пробы газа через нагретую колонку с целью избежания потерь в результате конденсации в ПИД и других проблем. ПИД калибруется по пропану и позволяет непосредственно снимать показания в частях пропанового эквивалента ЛОС на миллион по объему (ppm), которые могут быть преобразованы в данные о массовой концентрации при STD с использованием массы углерода в калибровочном газе и молярного объема, равного 22,4 л при STD.

Каталитическое окисление и недисперсионное инфракрасное поглощение

17. Этот метод предусматривает использование камеры с катализатором. Содержащийся в ЛОС углерод окисляется до диоксида углерода (CO₂). Концентрации CO₂ измеряются путем детектирования инфракрасного поглощения. Присутствие в отходящих газах некоторых компонентов может привести к отравлению катализатора, и окисление до CO₂ в этом случае не будет полностью эффективным [2]. В основе работы газоанализаторов лежит принцип измерения поглощения инфракрасного излучения (ИКИ). Общая массовая концентрация ЛОС при стандартных условиях является отношением массы общего объема ЛОС к объему сухого газа при STD. Работа анализаторов основана на методе недисперсионного ИКИ (НДИКИ), а избирательность измерений обеспечивается детектором излучений, который заполняется подлежащим измерению компонентом. Принципиальное значение имеет отсутствие в пробе пыли; присутствие в пробе газа влаги может явиться причиной помех[2]. Могут возникнуть проблемы при измерении газовых смесей сложного состава.

Фотоионизационное детектирование (ФИД)

18. Органические углеродные соединения ионизируются источником ионизации, который является не пламенем, как в случае ПИД, а интенсивным ультрафиолетовым (УФ) излучением. ФИД менее эффективно по сравнению с ПИД

вследствие того, что коэффициенты чувствительности в этом случае имеют значительно больший разброс, чем в случае применения ПИД. Фактором, ограничивающим его использование, может быть также кондиционирование проб [2].

Стандартные эталонные методы ЕКС для измерения общих ЛОС

19. Метод с применением ПИД рассмотрен в двух стандартах КЕС для измерения ЛОС:

а) принятом в июне 1999 года стандарте EN 12619 «Стационарные источники выбросов – определение массовой концентрации общего газообразного органического углерода при его содержании в низких концентрациях в отходящих газах – метод с применением детектора непрерывной пламенной ионизации». Стандарт был утвержден для измерения концентраций в диапазоне от 0 до 20 мг/м³ н.у. Этот метод позволяет измерять ЛОС, включая метан;

б) принятом в ноябре 2001 года стандарте EN 13526 «Стационарные источники выбросов – определение массовой концентрации общего газообразного органического углерода в отходящих газах растворителей, используемых в процессах – метод с использованием детектора непрерывной ионизации пламени». Стандарт был утвержден для измерения выбросов с концентрациями до 500 мг/м³ н.у., хотя ПИД может использоваться и для измерения более высоких концентраций. Этот метод позволяет измерять ЛОС, включая метан [2].

20. Еще одним стандартом является ISO 13199:2012 «Стационарные источники выбросов – определение общего содержания летучих органических соединений (ОЛОС) в отходящих газах процессов, не связанных с горением – не-дисперсионный инфракрасный анализатор, снабженный каталитическим преобразователем». В этом стандарте определены принцип, основные критерии производительности и процедуры обеспечения качества/контроля качества (ОК/КК) автоматического измерения ОЛОС в отходящих из стационарных источников газах с использованием анализатора НДИКИ, снабженного каталитическим преобразователем, позволяющим окислять ЛОС до диоксида углерода. Этот метод пригоден для измерения ОЛОС в выбросах от процессов, не связанных со сжиганием. Он позволяет проводить непрерывный мониторинг с использованием стационарных систем измерения, а также периодические измерения ОЛОС в выбросах. Этот метод был испытан в условиях производственных процессов покраски и изготовления печатной продукции, в которых общие концентрации ЛОС в отходящих газах колеблются в пределах от 70 мг/м³ до 600 мг/м³ [3].

В. Методы измерения отдельных веществ, относящихся к летучим органическим соединениям

21. Ниже описано несколько существующих методов; хотя этот перечень не является исчерпывающим.

Пробоотбор и газовая хроматография

22. ЛОС могут адсорбироваться твердыми адсорбентами. Универсального адсорбента для отбора проб не существует. Он должен отбираться с учетом контролируемых ЛОС.

а) Можно использовать органические полимерные сорбенты. Они обладают гидрофобным свойством. Это свойство позволяет адсорбировать ЛОС, присутствующие в крайне малых концентрациях. Высоклетучие соединения,

а также вещества с полярными молекулярными связями, в частности кетоны и спирты, на смолах этого типа адсорбируются с большим трудом.

б) Неорганические сорбенты способны адсорбировать вещества с полярными молекулярными связями вместе с водой, что может вызвать проблемы.

с) Сорбенты на базе активированного угля также находят применение, поскольку они способны поглощать самые разнообразные ЛОС.

23. Также находят применение методы термальной десорбции или экстрагирования растворителей. Концентрации ЛОС устанавливаются с помощью газовой хроматографии и анализа с использованием ПИД либо масс-спектро스코пии. ЛОС также могут адсорбироваться жидкими средами. Их анализ может проводиться после их сепарирования с помощью газовой хроматографии.

Недисперсионная инфракрасная спектроскопия

24. ЛОС могут поглощать инфракрасное излучение. Каждое ЛОС имеет свой электронный отпечаток или спектр. Это свойство используется в спектроскопии по методу НДИКИ. Выбираемая длина волны совпадает с характерным для проверяемого ЛОС пиковым значением поглощения. В случае смеси газов может иметь место наложение различных спектров. Этот метод хорошо подходит для мониторинга одного соединения.

Поглощение инфракрасных лучей с преобразованием Фурье

25. Избегать наложения спектров путем разделения луча на две части позволяет метод ПИЛФП. Один луч отражается от зафиксированного зеркала, в то время как другой – от движущегося зеркала. При определенной схеме создается новый спектр. С целью идентификации конкретного соединения используется специальное программное обеспечение для проведения расчетов по методу Фурье.

26. Большинство ЛОС поглощают ИКИ и могут быть обнаружены с помощью метода ПИЛФП. Этот метод можно использовать для обнаружения и мониторинга сразу нескольких соединений, присутствующих в отходящем газе. Он позволяет дать непосредственное указание на общий объем ЛОС и индивидуальные соединения.

Европейские стандартные эталонные методы измерения отдельных ЛОС и другие стандарты

27. Методы измерения отдельных ЛОС описаны в следующих документах КЕС или стандартах Соединенных Штатов:

а) EN 13649 от 2014 года (заменяющий вариант 2002 года) «Стационарные источники выбросов – определение массовой концентрации отдельных газовых органических соединений: активированный уголь и метод десорбции растворителя». Эта техническая спецификация описывает процедуры отбора проб, подготовки и проведения анализа присутствующих в отходящих газах отдельных ЛОС, в частности в отходящих газах, образующихся в процессах с использованием растворителей. Отбор проб ведется путем адсорбции на сорбенты, подготовка – посредством экстрагирования растворителя или его термодесорбции, а анализ – с использованием газовой хроматографии. В справочных документах о наилучших имеющихся методах (НИМ) в соответствующих секторах промышленности (БРЕФ) приводятся примеры по отдельным ЛОС. Полученные результаты представляются как массовая концентрация ($\text{мг}/\text{м}^3$) от-

дельных газообразных органических соединений. Этим документом можно руководствоваться при измерении отдельных ЛОС в зависимости от соединений и методов испытания. Данная техническая спецификация может использоваться для выполнения требований к мониторингу, предъявляемых в Директиве о промышленных выбросах Европейского союза⁹ и связанных с ней вспомогательных документах. Эта техническая спецификация не пригодна для измерения ООУ. Отбор проб является решающим этапом применения этой методологии;

б) в Европе также широко применяются аналитические методы НИОТПГ и УТБГТ.

С. Преобразование концентраций единичных летучих органических соединений, выраженных в массе летучих органических соединений, в общие концентрации летучих органических соединений, выраженные в массе углерода

28. Для преобразования величины концентрации, выраженной в массе ЛОС, в массу углерода необходимо знать молярную массу и химический состав ЛОС.

Для единичного органического соединения i формула (1) имеет следующий вид:

$$(1) \text{CONC}_i(\text{mass of C eq}) = \text{CONC}_i(\text{mass of VOC}_i) \times \frac{m_{C_i}}{M_i}, \text{ где}$$

$\text{CONC}_i(\text{mass of C eq})$ – концентрация органического соединения i , выраженная в массе углерода,

$\text{CONC}_i(\text{mass of VOC})$ – концентрация органического соединения i , выраженная в массе химического вещества,

m_{C_i} – масса углерода в органическом соединении i (12 x количество атомов углерода в соединении),

M_i – молярная масса органического соединения i .

В случае, когда в смеси присутствует нескольких органических соединений и известны их соответствующие доли, формула (2) имеет следующий вид:

$$(2) \text{CONC}_{\text{VOC}}(\text{mass of C eq}) = \text{CONC}_{\text{VOC}}(\text{mass of VOC}) \times \sum_i \frac{m_{C_i}}{M_i} \times P_i, \text{ где}$$

$\text{CONC}_{\text{VOC}}(\text{mass of C eq})$ – концентрация смеси ЛОС, выраженная в массе углерода,

$\text{CONC}_i(\text{mass of VOC})$ – концентрация органического соединения i , выраженная в массе химического вещества,

P_i – доля органического соединения i в смеси, выраженная как массовая доля.

29. Если состав смеси соединений точно не известен, то приведенная выше формула неприменима. В этом случае нельзя оценить ни общую концентрацию органических соединений, ни концентрацию, выражаемую через углерод.

⁹ Директива 2010/75/EU Европейского парламента и Совета от 24 ноября 2010 года о промышленных выбросах (комплексное предотвращение и ограничение загрязнения).

30. Далее приводится соответствующий пример. Концентрация смеси органических соединений, образуемых этанолом с массовой долей 35% (масс.%) и этилацетата с массовой долей 65%¹⁰, составляет 300 мг ЛОС/м³. Концентрация ЛОС, выраженная через углерод или эк.С, будет следующей:

Этанол. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ или 2 атома С, 6 – водорода (Н) и 1 – кислорода (О); молярная масса $M_{\text{Ethanol}} = 46 (2 \times 12 + 6 \times 1 + 16)$ г/моль; $m_{\text{C Ethanol}} = 24 (2 \times 12)$ г; $P_{\text{Ethanol}} = 35\%$

Этилацетат: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_3$ или 4 атома С, 8 – Н и 2 – О; молярная масса $M_{\text{Ethyl acetate}} = 88 (4 \times 12 + 8 \times 1 + 2 \times 16)$ г/моль; $m_{\text{C Ethyl acetate}} = 48 (4 \times 12)$ г; $P_{\text{Ethyl acetate}} = 65\%$

$$\text{CONC}_{\text{VOC}}(\text{mass of C eq}) = \left(0,35 \times \frac{24}{46} + 0,65 \times \frac{48}{88}\right) \times 300 = 161,1 \text{ mg C eq .}$$

D. Другие полезные рекомендации

Исключение разбавляющего воздуха для определения концентрации летучих органических соединений

31. В пункте 3 х) приложения VI Гётеборгского протокола, объемы газа, которые добавляются к отходящему газу для целей охлаждения или разбавления, не принимаются в расчет при определении массовой концентрации загрязнителя в отходящих газах. Для того чтобы исключить разбавляющий или охлаждающий воздух, требуется определить расход потока разбавляющего воздуха. Если измерить концентрацию перед впуском разбавляющего воздуха невозможно, то можно использовать следующее уравнение:

$$C_{\text{real}} \times D_{\text{process}} = C_{\text{measured}} \times D_{\text{stack}}, \text{ где}$$

C_{real} – концентрация, которую необходимо знать;

D – расход потока отходящих газов;

$$D_{\text{stack}} = D_{\text{process}} + D_{\text{dilution}}, \text{ где}$$

D_{stack} – расход потока отходящих газов, измеренный в дымовой трубе с включением технологического и разбавляющего воздуха;

D_{process} – расход потока отходящих газов самого процесса;

D_{dilution} – расход потока разбавляющего воздуха;

C_{measured} – измеренная концентрация отходящих газов в дымовой трубе с включением разбавляющего воздуха;

$$C_{\text{real}} = C_{\text{measured}} \times D_{\text{stack}} / D_{\text{process}};$$

$$C_{\text{real}} = C_{\text{measured}} \times D_{\text{stack}} / (D_{\text{stack}} - D_{\text{dilution}}).$$

¹⁰ Эту информацию могут предоставить изготовители препаратов. В случае непредоставления информации определить концентрации можно посредством газовой хроматографии в сочетании с методами, описанными в разделе В главы III.

Исключение метана при определении концентрации летучих органических соединений

32. При осуществлении деятельности с использованием растворителей, охваченной приложением VI к Гётеборгскому протоколу, концентрация CH_4 является весьма низкой. При использовании оксидатора или сушильного прибора CH_4 может испаряться. Например, при использовании ПИД данные об общем объеме ЛОС/объеме ЛОС за вычетом отделенного метана можно получить с помощью устройства, которое устраняет все ЛОС, за исключением CH_4 . При использовании каталитического фильтра CH_4 обычно является термически более стабильным.

IV. План регулирования использования растворителей

A. Цель плана регулирования использования растворителей

33. План регулирования использования растворителей (ПРИР) является адекватным инструментом для определения потребления и выбросов растворителей, особенно неорганизованных выбросов ЛОС. ПРИР служит для проверки соблюдения Протокола на установке, использующей растворители, для которой ПЗВ, применяемое ко всему объему выбросов ЛОС, выражается в % от исходного количества растворителя, в % от используемого твердого компонента, в виде общей массы ЛОС на единицу деятельности либо для которой ПЗВ применительно к неорганизованным выбросам ЛОС выражается в % от исходного количества растворителя.

34. ПРИР является инструментом для оценки выбросов ЛОС на основе исходных количеств растворителей и выхода растворителей, определяемых по следующему принципу: Σ исходного количества растворителя = Σ выхода растворителя (включая выбросы в атмосферу).

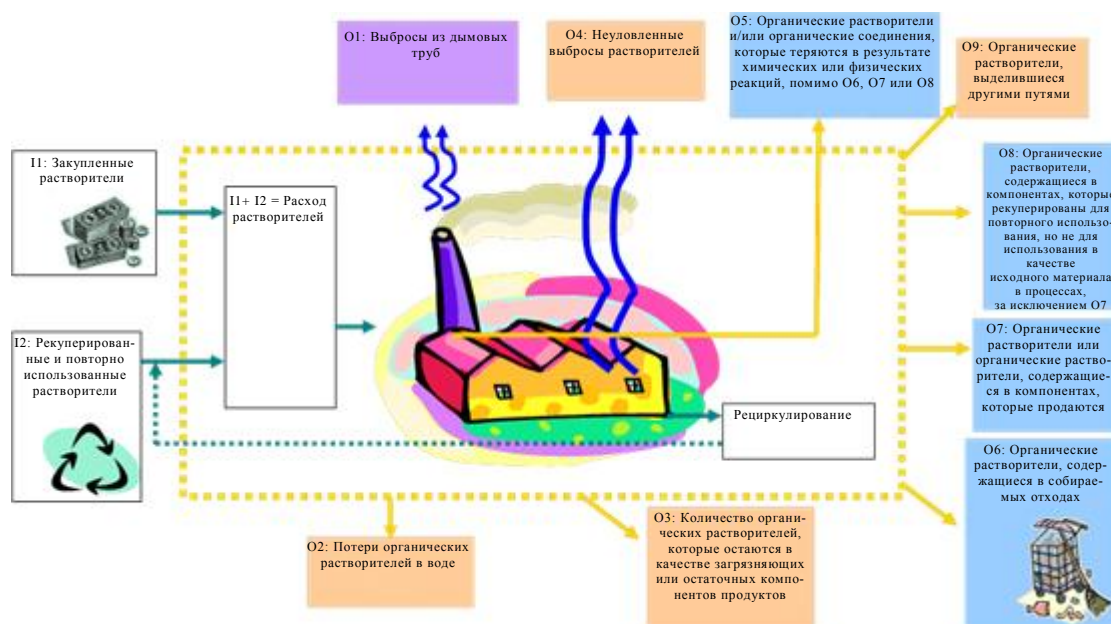
а) Чтобы получить уравновешенный баланс, необходимо использовать для характеристики исходных количеств и выхода растворителей одинаковые единицы измерения. Баланс выводится по массе растворителя или ЛОС.

б) Баланс может быть достигнут, если исходные растворители и растворители на выходе имеют одинаковую химическую природу и могут быть выражены в одних и тех же единицах измерения (масса растворителя). Нередко данные об исходных растворителях можно узнать легко. Напротив, оценка выхода растворителей, за исключением некоторых, сопряжена с трудностями.

в) Как правило, ПРИР выполняются на ежегодной основе, и расчеты для контроля за прогрессом в сокращении выбросов ЛОС проводятся каждый год.

35. На нижеследующей диаграмме представлены различные компоненты плана регулирования использования растворителей, которые определены в добавлении к приложению VI Гётеборгского протокола с внесенными в него поправками.

Диаграмма 1
Компоненты плана регулирования использования растворителей



В. Способы оценки различных компонентов баланса

Исходные количества органических растворителей

36. I1 на диаграмме 1 означает количество органических растворителей или их количество вкупаемых препаратах, которые используются в качестве расходного материала в данном процессе в течение периода, за который рассчитывается баланс масс.

37. Необходимо составить исчерпывающий список всех содержащих растворители препаратов, которые используются на установке и включаются в баланс. Необходимо определить их соответствующие количества, а также массовые концентрации растворителей. О содержании растворителей в препаратах, указываемом в массовой доле, можно узнать из информации на этикетках и/или из инструкции по безопасному обращению с этими препаратами. Кроме того, источником информации могут являться поставщики препаратов/продуктов. Необходимо обращать внимание на используемые единицы измерения и не путать единицы объема и веса (для преобразования объема в массу используется плотность).

Количество используемого растворителя = приобретенное количество – запасов года n + запас года $n-1$.

38. I2 – количество органических растворителей или их количество в препаратах, которые рекуперированы или повторно используются в качестве расходного растворителя в данном процессе (Рециркулируемый растворитель учитывается каждый раз, когда он используется в процессе деятельности).

39. Слова «повторно используются» следует понимать как означающие «рекуперированы на объекте после, например, конкретной операции по регенери-

рованию внутри объекта при повторном использовании растворителя в технологическом процессе в качестве расходного материала». Рециркулируемые в этом процессе растворители должны отвечать конкретным требованиям по качеству. Определение количества таких рециркулируемых растворителей не должно быть сопряжено ни с какими трудностями. Должна быть создана система, обеспечивающая последующий тщательный контроль. Рециркулированные растворители зачастую относятся к категории очищающих растворителей. Использованное количество необходимо регистрировать.

Выход органических растворителей

40. O1 означает выбросы в отходящих газах.
41. К этой группе нужно относить только организованные выбросы. Необходимость демонстрации соблюдения требует проведения мониторинга концентраций ЛОС в отходящих газах. Проводить мониторинг концентраций ЛОС рекомендуется в течение репрезентативного периода работы. С учетом используемых методов измерения результаты измерения, выражаемые в С, должны быть преобразованы в ЛОС.
42. O5 означает органические растворители и/или органические соединения, которые теряются в результате химических или физических реакций (включая, например, те из них, которые разрушаются, в частности при их сжигании или при других операциях по очистке отходящих газов или сточных вод, или улавливаются, например методом адсорбции, если только они не учитываются в категориях O6, O7 или O8).
43. Для определения эффективности уничтожения необходимо проводить мониторинг концентраций на входе процесса и по его завершении, а также скорости расхода потока. Мониторинг отходящих газов является действенным только в том случае, если длина газохода является достаточной в сравнении с его диаметром. В стандарте ИСО 16911-1:2013 и стандарте ИСО 16911-2:2013 описан порядок измерения объема отходящих газов в газоходах и определения скорости отходящих газов [5] [6].
44. ЛОС могут измеряться с помощью одного из методов, описанных в главе III. В случае использования какого-либо метода, позволяющего получить данные об общей концентрации ЛОС в углеродном эквиваленте (эк.С), их необходимо преобразовывать в массу ЛОС. Это можно сделать в случае, если известен состав ЛОС в отходящих газах, а также конкретные коэффициенты чувствительности ПИД. В большинстве случаев принимается допущение, согласно которому состав не меняется в зависимости от исходного потока, как показано в формуле (3):

$$CONC_{VOC} = \frac{CONC_{monitored}}{\sum_i \left(P_i \cdot FR_i \cdot \frac{m_{C_i}}{M_i} \right)},$$

где

$CONC_{monitored}$ – концентрация измеренного растворителя (или ЛОС), выраженная в эк.С/м³;

$CONC_{VOC}$ – реальная концентрация растворителя в отходящих газах, выраженная в массе ЛОС на м³;

i – тип использованного растворителя;

P_i – доля растворителя i в отходящих газах (% от массы);

m_{ci} – масса углерода в растворителе i ($12 \times$ количество атомов углерода);

FR_i – коэффициент чувствительности к растворителю i ;

M_i – молярная масса растворителя i .

Чтобы обеспечить точность, для определения O5 измерения на входе и по окончании процесса следует проводить параллельно.

45. O2 означает потери органических растворителей, определенные в соответствующих случаях с учетом очистки сточных вод в расчетах по категории O5.

46. Определение концентрации ЛОС в сточных водах целесообразно при наличии системы для снижения выбросов. Выбор измерительного устройства зависит от используемых растворителей и возможности их присутствия в сточных водах. (Определение O2 требует знания средней концентрации ЛОС и объема сточных вод.)

47. В ходе работы по мониторингу, не имеющей специальной направленности, можно проводить измерение всей совокупности углеводородов или бензола, толуола, этилбензола и ксилолов (БТЭК). К параметрам, с помощью которых определяют эффективность снижения выбросов, относятся химическая потребность в кислороде и общий органический углерод. Периодичность измерений зависит от значимости выбросов и вариативности результатов.

48. O3 означает количество органических растворителей, которые остаются в качестве загрязняющих или остаточных компонентов в продуктах, получаемых в результате процесса.

49. Речь идет о выходных параметрах неорганизованных выбросов. Может существовать необходимость проведения какого-то химического анализа. Например, к O3 могут относиться растворители, оставшиеся в бумаге после нанесения печати при недостаточной сушке.

50. O4 означает неуловленные выбросы органических растворителей в атмосферу. К этой категории относятся выбросы в результате общей вентиляции помещений, из которых воздух поступает в наружную окружающую среду через окна, двери, вентиляционные и аналогичные отверстия.

51. Их выход определяется по балансу растворителей как разница между известными исходными и итоговыми количествами. Также могут быть использованы другие разнообразные методы [7].

52. O6 означает органические растворители, содержащиеся в собираемых отходах.

53. Источниками растворителей в отходах являются смеси использованных растворителей, растворители в остатках продуктов, остатки растворителей в упаковках и т.д. Для оценки растворителей в отходах требуется специализированная система обращения с отходами. Отходы, обрабатываемые внешними компаниями, хорошо известны, поскольку зачастую с ними необходимо проводить финансовые транзакции. В некоторых случаях требуется химический анализ. Во избежание выбросов в результате утечек отходы растворителей должны храниться в закрытых контейнерах.

54. O7 означает органические растворители или органические растворители, содержащиеся в препаратах, которые продаются или предназначены для продажи в качестве коммерчески ценного продукта.

55. При продаже препаратов, например в сфере производства лакокрасочных изделий, типографских красок и клеев, содержание растворителей в продуктах известно, поскольку такие продукты должны соответствовать конкретным требованиям. В зависимости от деятельности препараты, содержащие растворители, хранятся в закрытых контейнерах.

56. O8 означает органические растворители, содержащиеся в препаратах, которые рекуперированы для повторного использования, но не для использования в процессе в качестве исходного материала, если только они не учитываются в категории O7.

57. Речь идет о рекуперированных растворителях, предназначенных для рециклизации после специальной обработки или без обработки. В случае обработки расход потока известен.

58. O9 означает органические растворители, выделившиеся другими путями.

С. Определения различных компонентов плана регулирования использования растворителей

59. При наличии плана регулирования использования растворителей потребление растворителей (С) и выбросы ЛОС (Е) можно определить по указанному ниже уравнению:

$$C = I1 - O8, \text{ где}$$

С – годовое потребление растворителя. Масса ЛОС в год.

Определения I1 и O8 приведены выше.

60. В приложении VI Гётеборгского протокола с внесенными в него поправками пороговые значения для применения ПЗВ основаны на потреблении растворителей. Общий объем выбросов ЛОС (Е) определяется следующим образом:

$$E = F + O1$$

или

$$E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8, \text{ где}$$

Е – общий объем выбросов ЛОС, выраженный в массе ЛОС в год;

F – неорганизованные выбросы ЛОС, выраженные в массе ЛОС в год.

61. Если O1 определено с использованием измерительного устройства, показывающего концентрацию в углеродном эквиваленте, эта масса в углеродном эквиваленте должна быть преобразована в массу ЛОС с учетом состава ЛОС в отходящих газах и коэффициентов чувствительности измерительного прибора к различным ЛОС (см. главу III).

62. F – неорганизованный выброс, определяемый, как показано ниже:

$$F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8$$

или

$$F = O2 + O3 + O4 + O9, \text{ где}$$

F – неорганизованные выбросы ЛОС, выраженные в массе ЛОС в год.

63. Это количество может определяться путем прямого измерения разных количеств по представленным выше формулам. С другой стороны, эквивалентный расчет может производиться другими способами, например путем использования параметра достигаемой в процессе эффективности улавливания.

64. Величина неорганизованных выбросов, а также общий объем выбросов могут выражаться как доля исходного количества I , которое рассчитывается по следующему уравнению:

$$I = I_1 + I_2, \text{ где}$$

I – исходное количество растворителя, выраженное в массе ЛОС в год.

65. ПРИР может готовиться на регулярной основе, например ежегодно, в целях контроля за достигнутым прогрессом, принятия необходимых мер в случае выявления отклонений и создания возможностей для оценки соблюдения ПЗВ на установке.

66. Упрощенный ПРИР может готовиться в случае, когда применяются только общие ПЗВ. Если применяются ПЗВо для отходящих газов и ПЗВн для неорганизованных выбросов, необходим полный план регулирования [4]. В целом приложение VI открывает возможности гибкого подхода к ПЗВ для большинства видов деятельности, в которых используются растворители. В большинстве случаев можно выбирать между общими ПЗВ и ПЗВо + ПЗВн.

67. В случае упрощенного ПРИР определять C , I и общий объем выбросов требуется с помощью следующих уравнений:

$$C = I_1 - O_8$$

$$I = I_1 + I_2, \text{ где}$$

C – ежегодное потребление растворителя. Масса ЛОС/год;

I – исходное количество растворителя, выраженное в массе ЛОС в год.

В том случае, если предельные значения общего объема выбросов выражаются как выбросы растворителя на единицу продукции, определение I_2 является излишним:

$$E = I_1 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8, \text{ где}$$

E – общий объем выбросов ЛОС, выраженный в массе ЛОС в год.

68. При полном ПРИР требуется определять C , I , а также организованные и неорганизованные выбросы по следующим уравнениям:

$$C = I_1 - O_8;$$

$$I = I_1 + I_2;$$

$$E = I_1 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8 = F + O_1, \text{ где}$$

E – общий объем выбросов ЛОС, выраженный в массе ЛОС в год;

F – неорганизованные выбросы ЛОС, выраженные в массе ЛОС в год;

O_1 – организованные выбросы ЛОС, выраженные в массе ЛОС в год;

Неорганизованные выбросы $F = I_1 - O_1 - O_5 - O_6 - O_7 - O_8 = O_2 + O_3 + O_4 + O_9$.

В том случае, если предельные значения общего объема выбросов выражаются как выбросы растворителя на единицу продукции, определение I2 является излишним.

69. При полном ПРИР требуется проводить измерение концентраций ЛОС в отходящих газах и расхода потока (для O1 и O5). Также может возникнуть необходимость в мониторинге O2. В случае упрощенного ПРИР проводить измерение ЛОС нужно не всегда, а только тогда, когда для сокращения выбросов используется такое устройство, как оксидатор.

V. Контроль летучих органических соединений по отдельным видам деятельности, охваченным приложением VI

A. Хранение бензина на терминалах

70. Существует две причины выбросов ЛОС из резервуаров-хранилищ: потери в процессе эксплуатации, связанные с вытеснением паров в процессе заполнения; и потери от испарения при хранении, связанные с воздействием изменений температуры и давления на объем паров в резервуаре. Для ограничения выбросов ЛОС при хранении бензина используются различные типы устройств, например внешние и внутренние плавающие крыши.

71. Выполнение ПЗВ выражается как эффективность устройства по сокращению выбросов (резервуара, снабженного внешней или внутренней плавающей крышей) в сравнении с резервуаром со стационарной крышей.

72. Агентство по охране окружающей среды США (АООС США) разработало программное обеспечение TANK для оценки выбросов ЛОС из резервуаров для хранения органических жидкостей. В нем имеется подробное описание типичных вариантов конструкции таких резервуаров, включая резервуары с горизонтальной, вертикальной и подземной стационарной крышей, а также резервуары с внутренней и внешней плавающей крышей.

73. Приводимые в настоящем документе формулы расчета выбросов разработаны Американским нефтяным институтом (АНИ), который сохраняет свое юридическое право на эти формулы. ЛОС являются основными загрязнителями, вызывающими озабоченность. В разработанных алгоритмах учтены различные виды хранения и его характеристики (герметичность уплотнений плавающей крыши, цвет и т.д.).

74. Программное обеспечение для расчета выбросов предоставляет АООС США [10]. Один из отделов Европейской ассоциации нефтегазоперерабатывающих предприятий (КОНКАВЕ) также разработал простой метод для оценки выбросов ЛОС из резервуаров-хранилищ различных типов [11].

B. Загрузка/выгрузка передвижных цистерн на терминалах (за исключением груза морских судов)

75. Выбросы при загрузке и выгрузке передвижных цистерн на терминалах могут оцениваться с помощью уравнений, разработанных АНИ, которые были включены в несколько руководств, подготовленных, в частности, КОНКАВЕ [11] и АООС США [12].

76. Для выполнения ПЗВ требуется проводить измерения на выходе вентиляционной системы наливной и сливной эстакады. При наличии устройства для рекуперации паров измерительные приборы должны устанавливаться на вентиляционном выходе этого устройства для рекуперации паров.

С. Хранение бензина на автозаправочных станциях (этап I)

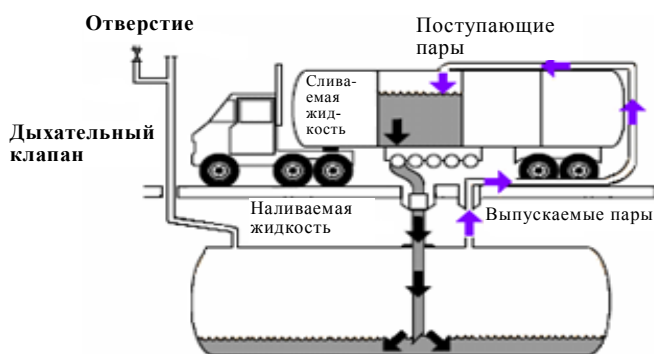
77. Во время наполнения подземного резервуара для бензина из незаполненной части резервуара над уровнем бензина происходит вытеснение паров ЛОС, которые выбрасываются в атмосферу через вентиляционное устройство в случае отсутствия системы балансировки паров. Эта схема известна как «этап I». Система является полной только в случае наличия на терминале устройства по улавливанию паров, предназначенного для рекуперации выбросов ЛОС.

78. При наличии устройства балансировки паров для обеспечения соблюдения ПЗВ, предусмотренных в приложении VI Гётеборгского протокола с внесенными в него поправками, измерения выбросов не требуется. Покидающие резервуар пары ЛОС по возвратной магистрали поступают в передвижную цистерну.

79. На приводимой ниже диаграмме 2 представлена система балансировки паров [13].

Диаграмма 2

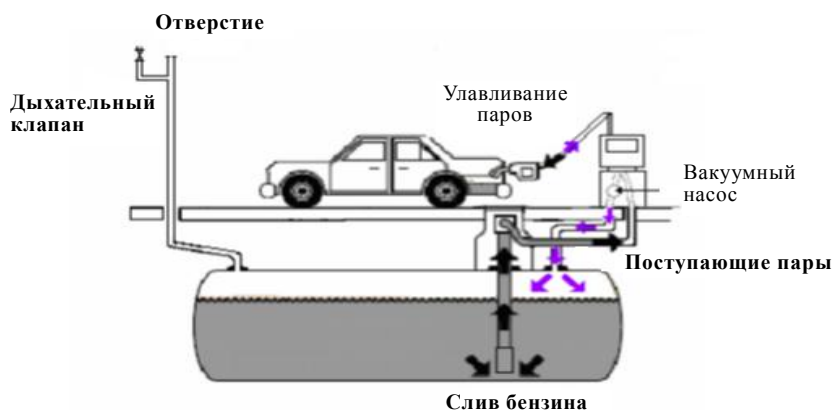
Схематическое представление системы балансировки паров



Д. Заправка автомобилей на автозаправочных станциях (этап II)

80. Система улавливания паров бензина на этапе II представлена оборудованием для рекуперации его паров, вытесняемых из бензобака транспортного средства в процессе заправки на автозаправочной станции, через которое пары бензина подаются в резервуар автозаправочной станции или назад в заправочный пистолет для повторной закачки. На диаграмме ниже приводится схема такой системы [13].

Диаграмма 3
Схематическое представление системы улавливания паров



81. Эффективность улавливания паров бензина на этапе II функционирования системы должна составлять не менее 85% (процентная доля по весу) при соотношении пары/бензин не менее 0,95%, но не более 1,05% (объем к объему). (Эффективность улавливания должна быть сертифицирована изготовителем согласно соответствующим европейским техническим стандартам или процедурам типовой апробации, упомянутым в пункте 8 приложения VI, либо, при отсутствии таких стандартов или процедур, согласно любому соответствующему национальному стандарту.)

82. ЕКС принял два стандарта по определению эффективности рекуперации паров бензина для нового оборудования по рекуперации паров бензина на этапе II, а также по определению эксплуатационных характеристик такого оборудования после его установки на автозаправочных станциях (Мандат М/456 для ЕКС) [8] [9]. В первом стандарте регламентированы методы измерения и испытаний для оценки эффективности систем рекуперации паров бензина на автозаправочных станциях (этап I). Во втором стандарте определены методы испытаний для проверки систем улавливания паров на автозаправочных станциях (этап II). В этом последнем стандарте не указан метод испытаний для проверки герметичности по воздуху и парам систем рекуперации паров на автозаправочных станциях.

VI. Краткая информация о методах измерения для различных видов деятельности, охваченных приложением VI

83. Краткая информация о методах, которые можно использовать для оценки соблюдения ПЗВ, приводится ниже в таблице.

Таблица 3
Методы для оценки соблюдения предельных значений выбросов

<i>Вид деятельности согласно приложению VI</i>	<i>Вид ПЗВ</i>	<i>Система измерения</i>
Загрузка и выгрузка передвижных цистерн на терминалах – таблица 1	ПЗВо (включая метан)	Методы расчета и измерения на выходе вентиляционной системы (см. раздел H)
Хранилища в терминалах – таблица 1	%	Методы расчета (см. раздел G)
Автозаправочные станции Хранение – таблица 1	% пропускной способности	Измерение не требуется при наличии системы балансировки паров (см. раздел I)
Автозаправочные станции Заправка легковых автомобилей – таблица 2	%	Методы измерения согласно описанию в разделе J
Производство обуви – таблица 3	г/пара обуви	План регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42 глав III и IV)
Прочие технологические операции, связанные с нанесением клейких покрытий, – таблица 3	Или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента, или ПЗВо + ПЗВн	Первый вариант: план регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42) Второй вариант: план регулирования использования растворителей и измерение концентраций выбросов из дымовой трубы (см. главы III и IV)
Производство древесных и пластмассовых слоистых материалов – таблица 4	г ЛОС/м ² конечного продукта	План регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42 глав III и IV)
Производство легковых автомобилей – таблица 5	г ЛОС/м ² или г/кузов + г ЛОС/м ² (площадь покрытия методом электрофореза)	
Производство грузовых автомобилей, кабин грузовых автомобилей и автобусов – таблица 5	г ЛОС/м ² (площадь покрытия методом электрофореза)	

<i>Вид деятельности согласно приложению VI</i>	<i>Вид ПЗВ</i>	<i>Система измерения</i>
Нанесение покрытий на дерево – таблица 6	Или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента, или ПЗВо + ПЗВн	Первый вариант: план регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42)
Нанесение покрытий на металлы и пластмассы – таблица 6	Или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента, или ПЗВо + ПЗВн	Второй вариант: план регулирования использования растворителей и измерение концентраций выбросов из дымовой трубы
Нанесение покрытий на текстиль, волоконные материалы, пленку и бумагу – таблица 6	Или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента, или ПЗВо + ПЗВн	Главы III и IV
Нанесение покрытий на пластмассовые изделия – таблица 6	или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента, или ПЗВо + ПЗВн	
Нанесение покрытий на металлические поверхности – таблица 6	Или кг ЛОС/кг используемого твердого компонента, или ПЗВо + ПЗВн	
Нанесение покрытий на кожу – таблица 7	г ЛОС/м ²	План регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42 глав III и IV)
Нанесение покрытий на обмоточные провода – таблица 7	г ЛОС/кг обмоточных проводов	
Нанесение покрытий на рулонную продукцию – таблица 8	кг ЛОС/кг используемого твердого компонента или ПЗВо + ПЗВн	Первый вариант: план регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42) Второй вариант: план регулирования использования растворителей и измерение концентраций выбросов из дымовой трубы (см. главы III и IV)
Химическая чистка – таблица 9	г ЛОС/кг очищенного и высушенного продукта	План регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42) (см. главы III и IV)

<i>Вид деятельности согласно приложению VI</i>	<i>Вид ПЗВ</i>	<i>Система измерения</i>
Производство красок, лаков, типографских красок и клеев – таблица 10	% от исходного количества растворителя по весу или ПЗВо + ПЗВн	Первый вариант: план регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42)
Офсетная термомпечать – таблица 11	% от исходного количества растворителя по весу, или % потребления типографской краски, или ПЗВо + ПЗВн	Второй вариант: план регулирования использования растворителей и измерение концентраций выбросов из дымовой трубы
Издательская продукция глубокой печати – таблица 11	Или % от использованного твердого вещества, или ПЗВо + ПЗВн	(см. главы III и IV)
Глубокая печать и флексография на упаковочных материалах – таблица 11	Или % от используемого твердого компонента, или ПЗВо + ПЗВн	
Производство фармацевтических продуктов – таблица 12	Или % от используемого твердого компонента, или ПЗВо + ПЗВн	
Переработка каучука – таблица 13	Или % от исходного количества растворителя по весу, или ПЗВо + ПЗВн	
Очистка поверхностей нехлорированными растворителями – таблица 14	ПЗВо + ПЗВн	План регулирования использования растворителей и измерение концентраций выбросов из дымовой трубы ¹¹ (см. главы III и IV)
Очистка поверхностей хлорированными растворителями – таблица 14	ПЗВо как суммарная масса отдельных соединений + ПЗВн	План регулирования использования растворителей и измерение концентраций выбросов из дымовой трубы (см. главы III и IV)
Экстракция растительного масла – таблица 15	кг ЛОС/т продукта	План регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42) (см. главы III и IV)

¹¹ Вместе с тем имеются некоторые исключения (см. таблицу 14 в приложении VI Гётеборгского протокола с внесенными в него поправками).

<i>Вид деятельности согласно приложению VI</i>	<i>Вид ПЗВ</i>	<i>Система измерения</i>
Пропитка древесины – таблица 16	или кг ЛОС/м ³ древесины, или ПЗВо + ПЗВн	Первый вариант: план регулирования использования растворителей с возможностью измерения концентраций в дымовой трубе в случаях определения эффективности системы снижения выбросов (см. пункты 40–42) Второй вариант: план регулирования использования растворителей и измерение концентраций выбросов из дымовой трубы ¹² (см. главы III и IV)

84. Приложение VI к Гётеборгскому протоколу с внесенными поправками предусматривает возможность гибкого подхода благодаря установлению различных видов ПЗВ для некоторых видов деятельности, в которых используются растворители: можно применять либо «общее ПЗВ», либо «ПЗВо + ПЗВн». Необходимо отметить, что, когда речь идет о каком-то одном конкретном виде деятельности, охваченной в приложении VI, эти два вида ПЗВ в плане достижения требуемого сокращения эквивалентны. Это позволяет оператору установки оптимизировать выбор программ сокращения, которые будут осуществляться в целях обеспечения соблюдения ПЗВ.

85. Для охваченных приложением VI видов использования растворителей требуется регламентация неорганизованных выбросов. На некоторых установках на неорганизованные выбросы может приходиться 100% выбросов ЛОС. Наиболее эффективным инструментом для оценки выбросов на таких установках является ПРИР. Вместе с тем на большинстве установок выбросы улавливаются, и на долю неорганизованных выбросов может приходиться от 0% до 100% от исходного количества растворителя.

86. Для демонстрации возможности применения гибкого подхода за счет использования двух типов ПЗВ – или «общее ПЗВ», или «ПЗВо + ПЗВн» – был подготовлен следующий пример.

Вставка I

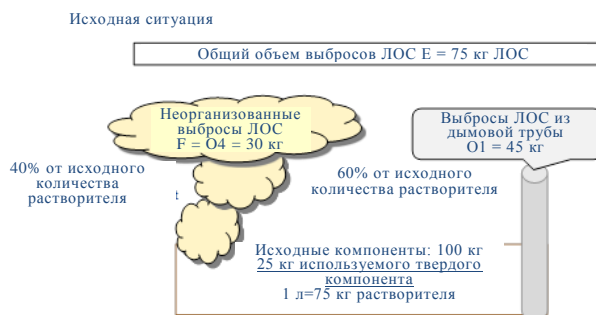
Пример применения различных определений ПЗВ

Описываемый далее пример касается установки с использованием растворителя, содержащегося в препарате. Для процесса необходимо 25 кг исходного твердого компонента. Этот твердый компонент применяется с растворителем. В трех проиллюстрированных случаях количество твердого компонента не меняется и всегда может быть применено для процесса, однако на выходе количество выбросов ЛОС меняется.

Исходная ситуация. В исходной ситуации, представленной ниже на диаграмме, 25 кг твердого компонента используется совместно с 75 кг растворителя (И1 = 75 кг ЛОС). Это исходное количество растворителя является источником 75 кг выбросов ЛОС (общий объем выбросов ЛОС, E), поскольку на установке

¹² Вместе с тем имеются некоторые исключения (см. таблицу 16 в приложении VI Гётеборгского протокола с внесенными в него поправками).

не реализуется план по сокращению выбросов ЛОС. На неорганизованные выбросы приходится 30 кг (F или O4), а на выбросы в отходящих газах – 45 кг (O1). Общий объем выбросов ЛОС составляет 3 кг ЛОС/кг используемого твердого компонента.



Первый вариант сокращения выбросов ЛОС. Первый вариант разработан в целях обеспечения соблюдения ПЗВо и ПЗВн. Первый вариант заключается в сокращении неорганизованных выбросов за счет усовершенствования системы улавливания, а также системы термического окисления в целях сокращения концентраций ЛОС в отходящих газах до уровня ниже ПЗВо. Неорганизованные выбросы сохраняются на уровне 25% от исходного количества растворителя по весу (75 кг), а концентрации в отходящих газах – ниже ПЗВо. П1 остается без изменений, как и используемый в исходной ситуации твердый компонент. Общие выбросы ЛОС снижаются до 30 кг. Неорганизованные выбросы составляют 18,75 кг, а выбросы в отходящих газах – 11,25 кг.

Общий объем выбросов ЛОС составляет 1,2 кг ЛОС/кг используемого твердого компонента.

Первый вариант:



Второй вариант сокращения выбросов ЛОС. Второй вариант разработан в целях обеспечения соблюдения общего ПЗВ. Решение состоит в сокращении исходного количества растворителя по весу за счет использования препаратов с более высоким содержанием сухого экстракта (более низкая концентрация ЛОС) и обработки отходящих газов методом, аналогичным скрубберному. Общий объем выбросов ЛОС равен 30 кг. Неорганизованные выбросы составляют 9 кг, а выбросы в отходящих газах – 21 кг. П1 было сокращено при сохранении того же количества используемого твердого компонента, как и в исходной ситуации. Общий объем выбросов ЛОС составляет 1,2 кг/кг используемого твердого компонента.



87. Между секторами существуют различия в плане вариантов сокращения количества используемых растворителей, которые рассмотрены в приложении VI, но их можно классифицировать в качестве первичных и вторичных мер. К первичным мерам относятся такие меры, как использование препаратов с высоким содержанием твердого вещества (более низкая концентрация растворителя), препаратов на основе воды (вода заменяет растворители), порошковых препаратов (растворители не применяются), применение высокоэффективных методов использования и т.д. К вторичным мерам относится использование систем очистки отходящих газов (термальное окисление, адсорбция активированным углем, скрубберная очистка и т.д.). Цель установления предельного значения общего объема выбросов не состоит в ограничении выбора вариантов сокращения, в отличие от случая ПЗВо и ПЗВн, которые предполагают жесткую регламентацию. При использовании лимитов на общий объем выбросов ЛОС решения могут быть столь же или даже более эффективными. Информация об этих первичных и вторичных мерах в разбивке по видам деятельности содержится в Руководящем документе по Гётеборгскому протоколу [14]. Наиболее эффективным вариантом проверки соблюдения на установках является ПРИР, предусматривающий или не предусматривающий проведение измерений выбросов из дымовой трубы.

88. Принципы ПРИР применимы ко всем видам деятельности с использованием растворителей. К большинству случаев могут быть адаптированы измерения общих выбросов ЛОС с помощью такого относительно «простого» метода, как метод ПИД, который позволяет сделать разумными затраты на их проведение по сравнению со специальными методами. За исключением случая веществ, признанных в качестве оказывающих вредное воздействие на здоровье человека, этот метод может применяться для ограничения выбросов ЛОС из дымовой трубы.

VII. Пример разработки плана регулирования использования растворов

89. Подготовлен пример ПРИР для установки, используемой в печатной деятельности (см. вставку 2).

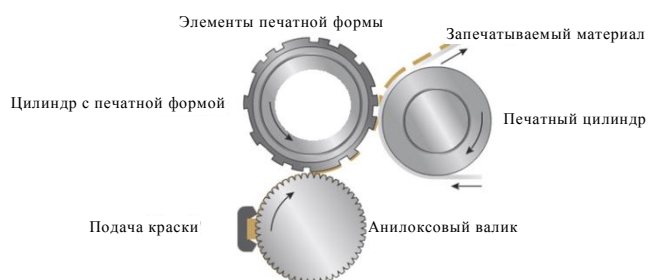
Вставка 2

Пример разработки ПРИР для печатной деятельности

Информация и данные об установке

Установка SPRINT имеет линию для печати CASSIOPEE. Методом печати является флексография. Печать наносится на пластмассовые поверхности.

Флексография является методом печати с использованием печатной формы, на которую наносится краска для печати и которая выступает над пробельными элементами; при этом используется текучая краска, быстро закрепляющаяся благодаря испарению.



Ежегодно закупается следующее количество продуктов:

Линия для печати	Продукт	Количество закупаемого продукта, кг/год
CASSIOPEE	Краска для печати	9 850
	Flexo APF Red	
	Растворитель для разведения краски и очищающий растворитель	19 540
	Этоксипропанол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)	

Имеется нижеследующая информация.

- Изменений запасов типографских красок не наблюдалось. По этоксипропанолу уменьшение товарных запасов составляет 500 кг/год.
- Согласно отчетности об удалении отходов в качестве отходов теряется 493 кг закупленных красок в год.
- Вне установки регенерируется 4 000 кг этоксипропанола в год.
- Доля твердого вещества в краске составляет 31%.
- Содержание ЛОС в красках указывает производитель краски.

Краска	Содержание ЛОС (масс.%)	
	Flexo APF Red	45%
24%		Этилацетат

Линия для печати CASSIOPEE снабжена выводной трубой для улавливания отходящих газов и их выпуска в атмосферу. Один раз в год на трубе проводится измерение концентраций ЛОС. Данные измерений:

Линия для печати	Концентрация ЛОС мг С/м ³ н.у.	Скорость потока м ³ н.у./час
CASSIOPEE	74	5 000

В ходе мониторинга было установлено количество использованных продуктов, что позволило использовать данные измерений в ПРИР; кампания по мониторингу была организована соответствующим образом. Крайне важно суметь увязать концентрацию и массовую скорость потока с уровнем активности, который, как правило, характеризуется переменными значениями. Уровень активности в процессе кампании по мониторингу должен быть как можно более репрезентативным. Ниже показано потребление продуктов.

Продукт	Количество продуктов, использованных в ходе мониторинга, кг/час
Flexo APF Red	1,9
Этоксипропанол (для разведения)	1,2

Для измерения ЛОС был использован ПИД. Изготовитель ПИД указал следующие коэффициенты чувствительности ПИД:

- 0,82 по этанолу,
- 0,70 по этилацетату,
- 0,76 по этоксипропанолу.

Разработка плана регулирования использования растворителей:

ПРИР может быть разработан, как поясняется далее, с целью проверки соблюдения на установке ПЗВ, указанных в приложении VI Гетеборгского протокола с внесенными поправками. В качестве первого шага определяются ПЗВ для установки.

Для флексографии указанные в приложении VI ПЗВ приводятся в нижеследующей таблице.

Пороговое значение	ПЗВ для ЛОС (суточное ПЗВо, годовое ПЗВн и общее ПЗВ)
Глубокая печать и флексография на упаковочных материалах (потребление растворителей 15–25 Мг/год)	ПЗВо = 100 мг С/м ³ ПЗВн = не более 25% от исходного количества растворителя по весу Общее ПЗВ = не более 1,2 кг ЛОС на кг используемого твердого компонента

<p>Глубокая печать и флексография на упаковочных материалах (потребление растворителей 25 Мг/год – 200 Мг/год) и ротационная трафаретная печать (потребление растворителей > 30 Мг/год)</p>	<p>ПЗВо = 100 мг С/м³ ПЗВн = не более 20% от исходного количества растворителя по весу Общее ПЗВ = не более 1,0 кг ЛОС на кг используемого твердого компонента</p>
<p>Глубокая печать и флексография на упаковочных материалах (потребление растворителей > 200 Мг/год)</p>	<p>Для предприятий, все машины которых подсоединены к установке окисления: Общее ПЗВ = 0,5 кг ЛОС на кг используемого твердого компонента Для предприятий, все машины которых подсоединены к установке адсорбции углерода: Общее ПЗВ – 0,6 кг ЛОС на кг используемого твердого компонента</p> <p>Для существующих предприятий смешанного типа, на которых некоторые из существующих машин могут быть не подсоединены к установке сжигания или рекуперации растворителей: Выбросы машин, подсоединенных к установкам окисления или адсорбции углерода, ниже предельных значений выбросов, составляющих соответственно 0,5 или 0,6 кг ЛОС на кг используемого твердого компонента</p> <p>Для машин, не подсоединенных к установке очистки газов: используются продукты с низким содержанием растворителей или без растворителей; обеспечивается подсоединение к установке очистки отходящих газов.</p> <p>Имеются свободные мощности, при этом работы, требующие применения продуктов с высоким содержанием растворителей, желательно выполнять на машинах, подсоединенных к установке очистки отходящих газов. Общие выбросы менее 1,0 кг ЛОС на кг используемого твердого компонента</p>

Для установления применимых на предприятии ПЗВ проводится оценка потребления растворителей, которое сравнивается с указанным в приложении VI пороговым значением.

Определение потребления растворителей (С)

Потребление растворителей рассчитывается по формуле $C = I1 - O8$.

Значение I1 рассчитывается следующим образом:

Линия для печатания	Продукт	Количество закупленного продукта, кг/год	Изменение товарных запасов (товарные запасы в году n-1 – товарные запасы в году n), кг/год	Содержание ЛОС, % от массы	I1 кг/год	Используемый твердый компонент, кг/год
CASSIOPEE	Типографская краска					
	Flexo APF Red	9 850	0	69% (45% + 24%)	6 797	3 054
	Растворитель для разведения и очистки					
	Этоксипропанол	19 540	500	100%	20 040	–
	ВСЕГО					26 837

O8 (Органические растворители, содержащиеся в препаратах, которые рекуперированы для повторного использования, но не для использования в процессе в качестве исходного материала, если только они не учитываются в категории O7):

Такие выходные параметры органического растворителя соответствуют количеству этоксипропанола, регенерированного вне установки, или 4 000 кг/год.

Ежегодное потребление растворителей ($C = I1 - O8$) равно $26\ 837 - 4\ 000 = 22\ 837$ кг/год.

Достижимые ПЗВ для установки SPRINT

Согласно данным о потреблении растворителей установка SPRINT относится к первому случаю, проиллюстрированному выше в таблице (потребление растворителей 15–25 Мг/год), со следующими ПЗВ:

$$ПЗВ_0 = 100 \text{ Мг С/м}^3$$

ПЗВ_н = не более 25% от исходного количества растворителя по весу

Общее ПЗВ не более 1,2 кг ЛОС на кг используемого твердого компонента

ПЗВ₀ (выбросы из дымовой трубы) может быть проверено только с использованием измерительного устройства. На установке SPRINT измерения проведены на выходе из газоотводной трубы. ПЗВ_н (неорганизованные выбросы) может быть проверено с помощью полного ПРИР. Общее ПЗВ может быть проверено с помощью ПРИР. С учетом отсутствия на установке SPRINT оборудования по сокращению выбросов для оценки общих выбросов ЛОС нет необходимости в проведении кампании по мониторингу.

Для проверки соблюдения на установке SPRINT ПЗВ₀ и ПЗВ_н необходимы полный ПРИР и проведение мониторинга.

Для проверки соблюдения общего ПЗВ может быть разработан упрощенный ПРИР.

Разработка упрощенного плана регулирования использования растворителей

Цель упрощенного ПРИР состоит в проведении оценки различных компонентов следующего уравнения:

Общие выбросы $E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8$

Исходное количество органических растворителей

Рассчитанный ранее I1:

26 837 кг/год

Для установки SPRINT параметр I2 не имеет значения. На ней не осуществляется внутренняя рекуперация растворителей и их повторное использование.

Выход органических растворителей

К установке SPRINT не относятся следующие выходные данные по органическим растворителям:

- O2 (потери органического растворителя в воде отсутствуют);
- O3 (органические растворители не остаются в качестве загрязняющих или остаточных компонентов в продуктах, получаемых в результате процесса);
- O5 (органические растворители не теряются в результате химических или физических реакций, в особенности по причине присутствия окисляющего вещества);
- O7 (органические растворители не содержатся в проданных препаратах);
- O9 (органический растворитель не выделяется другими путями).

O8 (Органические растворители, содержащиеся в препаратах, которые рекуперированы для повторного использования, но не для использования в процессе в качестве исходного материала, если только они не учитываются в категории O7) был рассчитан ранее и составляет

4 000 кг/год

O6 (Органические растворители, содержащиеся в собираемых отходах): 493 кг закупленной краски теряется в качестве отходов.

Типографская краска	Количество типографской краски, утерянной в отходах, кг/год	Содержание ЛОС, %	O6, кг/год
Flexo APF Red	493	69% (45% + 24%)	340

Общие выбросы = $I1 - O5 - O6 - O7 - O8 = 26\ 837 - 0 - 340 - 0 - 4\ 000 = 22\ 497$ кг ЛОС/год

Общий объем выбросов E оценивается равным 22 497 кг ЛОС/год.

Это эквивалентно 7,4 кг ЛОС/кг исходного количества твердого вещества (22 497/3 054). Поскольку общий объем выбросов на установке SPRINT выше общего ПЗВ (не более 1,2 кг ЛОС на кг исходного количества твердого вещества), на ней общее ПЗВ не соблюдалось бы.

Разработка полного ПРИР

Цель полного ПРИР заключается в оценке разных компонентов следующих уравнений:

$$I = I1 + I2$$

$$\text{Общие выбросы } E = I1 - O5 - O6 - O7 - O8 = F + O1$$

$$\text{Неорганизованные выбросы } F = I1 - O1 - O5 - O6 - O7 - O8 = O2 + O3 + O4 + O9$$

Все компоненты, за исключением O1 и O4, были оценены в предыдущих пунктах.

Выход растворителя O1 (выбросы ЛОС из дымовой трубы) и неорганизованные выбросы

Определение выбросов из дымовой трубы основано на данных ежегодного измерения, проводимого на линии для печатания CASSIOPEE.

Использованы следующие результаты:

- Характеристика массы растворителей, использованных на линии для печати в ходе кампании по мониторингу.

Использованные продукты	Количество продукта, использованного во время измерения, кг/ч	Содержание ЛОС, %		Количество ЛОС, кг/ч
Flexo APF Red	1,9	45%	Этанол	0,86
		24%	Этилацетат	0,46
Этоксипропанол	1,2	100%	Этоксипропанол	1,20
ВСЕГО				2,51

- Определение необходимых параметров для преобразования эк.С в эк.ЛОС (молярная масса, химические формулы, масса углерода, коэффициенты чувствительности ПИД).

ЛОС	Доля ЛОС в смеси (Pi)	Химическая формула	Молярная масса (Mi), г/моль	Масса углерода (mci), г/моль	Коэффициенты чувствительности ПИД	Корректирующий коэффициент (преобразование эк. С в эк. ЛОС)
Этанол	34,1% (0,86/2,51)	C ₂ H ₆ O	46 (2x12+6x1+16)	24 (2x12)	0,82	0,42
Этилацетат	18,2% (0,46/2,51)	C ₄ H ₈ O ₂	88 (4x12+8x1+2x16)	48 (4x12)	0,70	
Этоксипропанол	47,8% (1,20/2,51)	C ₅ H ₁₂ O ₂	104 (5x12+12x1+2x16)	60 (5x12)	0,76	

- Определение часовой скорости потока растворителя, выбрасываемого из дымовой трубы.

Концентрация ЛОС мг эк.С/м ³ н.у.	Поправочный коэффициент (преобразование эк.С в эк.ЛОС)	Концентрация ЛОС мг эк.ЛОС/м ³ н.у.	Скорость потока м ³ н.у./час	Часовая скорость потока растворителя кг растворителя/час
74	0,42	174,3	5 000	0,87 74,3/1 000 000x5 000

- Определение долей неорганизованных и организованных выбросов в сравнении с количеством растворителя, использованного на линии во время измерения.
- В период проведения измерения исходное количество органических растворителей на линии CASSIOPEE составляет 2,51 кг/ч. На долю организованных выбросов приходится 0,87/2,51, или **34,7%** от общего объема выбросов, и, следовательно, доля неорганизованных выбросов составляет **65,3%** от общего объема выбросов.
- Определение годовых организованных и неорганизованных выбросов путем умножения долей организованных и неорганизованных выбросов на годовое потребление на линии для печати.

CASSIOPEE	П кг ЛОС/год	Об и О8 кг ЛОС/год	Общие выбросы кг ЛОС/год	Организованные выбросы О1 кг ЛОС/год	Неорганизованные выбросы О4 кг ЛОС/год
Flexo APF Red	6 797	340	6 457	7 808 (34,7%x22 947)	14 689 (65,3%x22 947)
Этоксипропанол	20 040	4 000	16 040		
ВСЕГО	26 837	4 340	22 497		

О4 (Неуловленные выбросы органических растворителей в атмосферу. К ним относятся выбросы в результате общей вентиляции помещений, из которых воздух поступает в наружную окружающую среду через окна, двери, вентиляционные и аналогичные отверстия.)

Согласно расчетам О4 оценивается равным **14 689 кг/год**.

Краткая информация по ПРИР:

Расход и выход согласно ПРИР (кг)	
П1	26 837
П2	не относится
О1	7 808
О2	не относится
О3	не относится
О4	14 689
О5	не относится
О6	340

O7	<i>не относится</i>
O8	4 000
O9	<i>не относится</i>
Потребление растворителей (С)	22 837
Используемый твердый компонент	3 054
Общие выбросы E	22 497
Неорганизованные выбросы F	14 689

Соблюдение ПЗВ

ПЗВо можно проверить только с использованием измерительного устройства. На установке SPRINT проведено измерение организованных выбросов. Измеренная концентрация ЛОС (74 мг С/м³ н.у.) ниже ПЗВо, составляющего 100 мг С/м³ н.у. На установке обеспечено соблюдение ПЗВо.

Неорганизованные выбросы оцениваются в **14 689 кг/год**. На них приходится **54,7% исходного количества растворителя** (14 689 кг/26 897 кг). Неорганизованные выбросы на установке SPRINT превышают ПЗВн (25% от исходного количества растворителя). На установке не обеспечено соблюдение ПЗВн.

На установке не обеспечено соблюдение предусмотренных в приложении VI ПЗВ для флексографии (необходимо обеспечивать соблюдение как ПЗВо, так и ПЗВн).

Примечание. Подходящий метод для оценки организованных выбросов зависит от специфики установки или деятельности. Рекомендуется организовывать и планировать проведение кампании по измерению в течение репрезентативного периода производства. При проведении измерений должны быть известны и должны фиксироваться такие параметры процесса, как потребление краски в период измерения, типы используемой краски и химический состав используемых растворителей (определение исходного количества растворителя).

Пример представляет собой идеальную ситуацию. В некоторых случаях методология может не позволить получить надежные данные о выбросах, особенно из-за сложности количественного определения уловленных выбросов (умножение параметров воздушного потока, концентрации растворителя и времени). Воздушный поток и концентрация с течением времени меняются, и ни то ни другое не может быть измерено точно. В результате величина ошибки может превысить 20% [15].

Приложение I

Содержание углерода в часто используемых растворителях

<i>Семейство</i>	<i>Растворители</i>	<i>Номер КАС</i>	<i>Содержание углерода, % от веса</i>
Спирты	Метанол	67-56-1	37,5
	Этанол/Промышленные метилированные спирты (ПМС) /денатурированный этанол	64-17-5	52,1
	н-Пропанол	71-23-8	60,0
	Изопропанол	67-63-0	60,0
	н-Бутанол	71-36-3	64,8
	2-Бутанол	78-92-2	64,8
	Изобутанол	78-83-1	64,8
	трет-Бутанол	75-65-0	64,8
	Амиловый спирт	71-41-0	68,1
	Изоамиловый спирт	123-51-3	68,1
	Метилизобутилкарбинол	108-11-2	70,5
	Диацетоновый спирт	123-42-2	62,0
	Гексиленгликоль	107-41-5	61,0
	Сложные эфиры	Метилацетат	79-20-9
Этилацетат		141-78-6	54,5
н-Пропилацетат		109-60-4	58,8
Изопропилацетат		108-21-4	58,8
н-Бутилацетат		123-86-4	62,0
Изобутилацетат		110-19-0	62,0
Амилацетат		628-63-7	64,6
н-Бутилпропионат		590-01-2	64,6
Этиленгликольдиацетат		111-55-7	49,3
Этил-3-этоксипропионат		763-69-9	57,5
Эфиры	2,2,4-Триметил-1,3-пентандиолизобутират	25265-77-4	66,6
	Тетрагидрофуран	109-99-9	66,6
	Диэтиловый эфир	60-29-7	64,8
Эфиры гликолей	Диизопропиловый эфир	108-20-3	70,5
	Моноизопропиловый эфир этиленгликоля	109-59-1	57,7
	Монобутиловый эфир этиленгликоля	111-76-2	61,0
	Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	111-90-0	53,7
	Монобутиловый эфир диэтиленгликоля	112-34-5	59,2
Монометиловый эфир пропиленгликоля	107-98-2	53,3	

<i>Семейство</i>	<i>Растворители</i>	<i>Номер КАС</i>	<i>Содержание углерода, % от веса</i>
	Моноэтиловый эфир пропиленгликоля	1569-02-4	57,7
	Моно- n-пропиловый эфир пропиленгликоля	30136-13-1	61,0
	Монобутиловый эфир пропиленгликоля	29387-86-8	63,6
	Монометиловый эфир дипропиленгликоля	34590-94-8	56,7
	Моноэтиловый эфир дипропиленгликоля	30025-38-8	59,2
	Монобутиловый эфир дипропиленгликоля	29911-28-2	63,1
	Ацетат монометилового эфира пропиленгликоля	108-65-6	54,5
Сложные эфиры эфиров гликолей	Ацетат моноэтилового эфира пропиленгликоля	54839-24-6	57,5
	Ацетат монобутилового эфира этиленгликоля	112-07-2	60,0
	Ацетат моноэтилового эфира диэтиленгликоля	112-15-2	54,5
	Ацетат монобутилового эфира диэтиленгликоля	124-17-4	58,8
Кетоны	Ацетон	67-64-1	62,0
	Метилэтилкетон	78-93-3	66,6
	Метил n-пропил кетон	107-87-9	69,7
	Метилизобутилкетон	108-10-1	72,0
	Метиламилкетон	110-43-0	73,6
	Метилизоамилкетон	110-12-3	73,6
	Диэтилкетон	96-22-0	69,7
	Диизобутилкетон	108-83-8	76,0
	Циклогексанон	108-94-1	73,4
	Гамма-бутиролактон	96-48-0	55,8
	Ацетилацетон	123-54-6	60,0
	Изофорон	78-59-1	78,2
Циклопарафины	Циклопентан	287-92-3	85,6
	Циклогексан	110-82-7	85,6
	Метилциклогексан	108-87-2	85,6
Алифатические соединения	Пентан blend (смеси n- и изо-пентанов)	109-66-0 / 78-78-4	83,3
	Гексан (технический сорт)		84
	Изогексан (технический сорт)		84
	Гептан (технический сорт, деароматизированный)		84
	Деароматизированный алифатический растворитель 40/65		84
	Деароматизированный алифатический растворитель 60/95		84
	Деароматизированный алифатический растворитель 80/95		85

<i>Семейство</i>	<i>Растворители</i>	<i>Номер КАС</i>	<i>Содержание углерода, % от веса</i>
	Деароматизированный алифатический растворитель 80/110		85
	Деароматизированный алифатический растворитель 100/140		85
	Деароматизированный алифатический растворитель 135/165		85
	Деароматизированный уайт-спирит 150/200		85
	Деароматизированный уайт-спирит 175/220		85
	Деароматизированный уайт-спирит 200/250		85
	Деароматизированный уайт-спирит 220/280		85
	Деароматизированный уайт-спирит 240/320		86
Уайт-спириты	Уайт-спирит 150/200 (растворитель для лаков)		86
	Уайт-спирит 175/220 (растворитель для лаков)		86
	Тяжелый уайт-спирит 200/250		86
	Тяжелый уайт-спирит 240/320		86
Ароматические соединения	Толуол	108-88-3	91,3
	Ксилол (смесь изомеров)	1330-20-7	90,5
	Ароматический растворитель 160/185		89
	Ароматический растворитель 180/215		89
	Ароматический растворитель 230/290		88
Изопарафины	Изопарафиновый растворитель 100/150		85
	Изопарафиновый растворитель 150/190		85
	Изопарафиновый растворитель 180/220		85
	Изопарафиновый растворитель 200/300		85

Источник. Европейская группа по производству растворителей (www.esig.org).

Приложение II

Измерение ЛОС в странах Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии и сочтенные необходимыми дальнейшие изменения

I. Пример Беларуси

1. В Беларуси утверждено несколько аналитических методов. Они включают в себя [16]:

а) СТБ EN 12619-2007. Выбросы из стационарных источников. Определение массовой концентрации суммарного газообразного органического углерода при его содержании в низких концентрациях в отходящих газах – метод с применением детектора непрерывной пламенной ионизации;

б) методика выполнения измерений (МВИ) концентрации бензола, м-ксилола, о-ксилола, п-ксилола, стирола, толуола, этилбензола, а также предельных (суммарно), непредельных (суммарно) и ароматических углеводородов (суммарно) методом газохроматографии (Сборник методик выполнения измерений, 2011 год). Определение наличия углеводородов основано на хроматографическом разделении компонентов с последующей их регистрацией плазменно-ионизационным детектором;

в) МН 2804-2007. Методика определения концентрации органических растворителей в газовых выбросах промышленных предприятий (*Сборник методик выполнения измерений, 2011 год*). Метод основан на количественном определении анализируемых компонентов методом газовой хроматографии с ионизационно-плазменным детектированием и предварительным концентрированием пробы методом твердофазной микроэкстракции. Этим методом определяется 35 ЛОС;

г) МВИ концентрации амилацетата, бутилацетата, винулацетата, пропилацетата, этилацетата (методики № 1.4.7; 1.4.24.2; 1.4.27; 1.4.86; 1.3.134.3), дивинила (методика 1.4.35), стирола (методика 1.4.96.3) фотометрическим методом (*Сборник методик... 2011 год*) и т.д.

2. Мониторинг выбросов ЛОС в Беларуси выполняется в рамках локального мониторинга выбросов загрязнителей [16] следующим образом:

а) юридические лица, занимающиеся экономической и другими видами деятельности, которые оказывают вредное воздействие на окружающую среду, обязаны проводить локальный мониторинг в соответствии с положениями о порядке проведения локального экологического мониторинга (2004 год). Природопользователи должны проводить локальный мониторинг окружающей среды в соответствии с Инструкцией о локальном мониторинге (2007 год);

б) локальный мониторинг выбросов в атмосферу является обязательным для операторов стационарных источников выбросов от технологических процессов и установок, перечисленных в приложении 9 к вышеупомянутым положениям. Им охвачены окрасочные камеры, линии нанесения покрытий с расходом материалов от 15 т/год, технологические печи химического и нефтехимического производства и другие крупные источники выбросов ЛОС. Мониторинг проводится также на других стационарных источниках, определяемых террито-

риальными органами Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды. Перечень параметров и периодичность измерений устанавливаются территориальными органами Министерства в зависимости от мощности выбросов стационарного источника и уровня их вредного воздействия на воздух, но не реже одного раза в месяц. Среди ЛОС контроль должен вестись за ксилолом, бензолом, толуолом, стиролом, формальдегидом, ацетоном, капролактамом, диметиллом и другими видами ЛОС с применением утвержденных аналитических методов определения выбросов ЛОС;

с) операторы представляют территориальному органу Министерства данные мониторинга по форме 5 инструкций (2007 год) в течение 15 календарных дней после проведения наблюдений. Данные локального мониторинга представляются по каждому из контролируемых соединений в мг/м³, г/сек. и сопоставляются с максимально допустимыми выбросами МДВ (г/сек.);

д) локальный мониторинг атмосферных выбросов в 2012–2013 годах проводился на 155 предприятиях Беларуси. В 2012 году на предприятиях, на которых проводился локальный мониторинг, было выполнено 21 000 измерений на 976 стационарных источниках. Доля выбросов загрязнителей из источников выбросов, включенных в систему локального мониторинга, составляет 42% от общих выбросов из стационарных источников (Национальная система, 2013–2014 годы);

е) периодический мониторинг выбросов загрязнителей (включая ЛОС) из разных источников также проводится под руководством Министерства, контролирующего соблюдение предельных значений выбросов.

II. Пробелы, выявленные техническим секретариатом Целевой группы по технико-экономическим вопросам в осуществлении требований приложения VI

3. Для оказания экспертам Беларуси поддержки в деле соблюдения обязательств по Гётеборгскому протоколу секретариат Целевой группы выявил следующие пробелы:

а) согласно полученной от Беларуси информации используемые аналитические методы, судя по всему, адаптированы к выполнению требований приложения VI в плане измерения ЛОС. Пункт а) статьи 4 Гётеборгского протокола позволяет проявлять надлежащую гибкость, с тем чтобы при необходимости адаптировать текущую практику;

б) виды деятельности, охватываемые нормативными документами Беларуси, возможно, не совпадают с видами деятельности, охваченными приложением VI. Наверное, отличается и размер охваченных установок. Возможно, существует необходимость адаптации нынешних нормативных актов Беларуси, с тем чтобы учесть требования приложения VI (в части охваченных видов деятельности и масштабов деятельности, а также предельных значений выбросов ЛОС);

с) выбросы ЛОС, связанные с использованием растворителей, – это как неорганизованные, так и организованные выбросы. Контроль за организованными выбросами является недостаточным для снижения выбросов ЛОС. В соответствии с приложением VI также необходимо проводить контроль за неорганизованными выбросами. Адаптированным для этой цели инструментом расчетов является план регулирования использования растворителей (ПРИР).

Для оператора ПРИР – это инструмент, позволяющий определить эталонные выбросы и выполнить план улучшения работы по сокращению выбросов ЛОС. Местные власти могут использовать ПРИР для контроля за соблюдением на установке ПЗВ в отношении как неорганизованных, так и общих выбросов. В некоторых случаях измерения выбросов из дымовых труб нужно совмещать с применением простой методики расчетов (описанный выше ПРИР). Судя по полученной информации, ПРИР в Беларуси до сих пор не существуют. Их следует разработать, поскольку они позволяют применить довольно простые методы оценки общих и неорганизованных выбросов от деятельности с использованием растворителей, охваченной приложением VI.

Приложение III

Справочные материалы

1. Environment Agency of Great Britain and Northern Ireland, *Technical Guidance note (Monitoring) M16: Monitoring volatile organic compounds and methane in stack gas emissions* (Rotherham, June 2012). Доступно по адресу <https://www.gov.uk/government/publications/ml6-monitoring-volatile-organic-compounds-in-stack-gas-emissions>.
2. Envirowise, *Revised GG203: Monitoring VOC emissions: choosing the best option* (Oxfordshire, United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, update of 1999 version). Доступно по адресу http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/GG203%20Revised_v5.pdf.
3. Международная организация по стандартизации, *ISO 13199:2012(en). Стационарные источники выбросов. Определение общего содержания летучих органических соединений (ОЛОС) в отходящих газах процессов, не связанных с горением. Недисперсионный инфракрасный анализатор, снабженный каталитическим преобразователем* (Женева, 2012 год). Доступен по адресу <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:13199:ed-1:v1:en>.
4. S. Collet, *Méthode de réalisation d'un plan de gestion de solvants* (methodology for implementing a solvent management plan) (Paris, INERIS (French national competence centre for industrial safety and environmental protection), 2009).
5. Международная организация по стандартизации, *EN ISO 16911-1:2013. Стационарные источники выбросов. Ручное и автоматическое определение скорости и объемного расхода в трубах. Часть 1. Ручной эталонный метод* (Женева, 2013 год). Доступен по адресу http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=57947.
6. EN ISO 16911-2:2013. Стационарные источники выбросов. Ручное и автоматическое определение скорости и объемного расхода в трубах. Часть 2. Автоматические измерительные системы (Женева, 2013 год). Доступен по адресу http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=57948.
7. European Solvents Industry Group/European Solvents Volatile Organic Compounds Coordinating Group, *Guidance on the interpretation of the Solvents Emissions Directive* (Brussels, 2007). Доступно по адресу http://www.esig.org/mediaroom/486/41/guidance-on-the-interpretation-of-the-solvents-emissions-directive/?cntnt01currentpage=1&cntnt01template=display_related&cntnt01detailpage=news&cntnt01origid=97.
8. Европейский комитет по стандартизации, Технический комитет ЕКС/ТК 393, *EN 16321-1:2013. Рекуперация паров бензина во время заправки автомобилей на автозаправочных станциях. Часть 1. Методы испытаний для оценки эффективности типовой апробации систем улавливания паров бензина* (Брюссель, 2013 год). Доступен по адресу https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:35539,679233&cs=1903F9B87E6316E5336DB08B2ED79E535.
9. Европейский комитет по стандартизации, Технический комитет ЕКС/ТК 393, *EN 16321-1:2013. Рекуперация паров бензина во время заправки автомобилей на автозаправочных станциях. Часть 2. Методы испытаний для проверки систем рекуперации паров на автозаправочных станциях* (Брюссель,

2013 год). Доступен по адресу https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:110:0:::FSP_PROJECT,FSP_ORG_ID:35540,679233&cs=1773BD667FC6C23019F8B5374E9E0A268.

10. United States Environment Protection Agency, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 7: Liquid Storage Tanks* (Washington, D.C., 2006). Доступно по адресу <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch07/index.html>.

11. D. Withinshaw et al, *Air pollutant emission estimation methods for E-PRTR reporting by refineries*. Подготовлено Специальной целевой группой по методологиям отчетности о выбросах Группы по управлению качеством воздуха КОНКАВЕ (STF-69). (Брюссель, 2009 год). Доступно по адресу <https://www.concawe.eu/publications/23/40/Report-No-1-09>.

12. United States Environment Protection Agency, *Compilation of Air Pollutant Emission Factors AP42 – 5.2 Transportation And Marketing Of Petroleum Liquids* (Washington, D.C., 2008). Доступно по адресу <https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch05/>.

13. Environment Protection Authority of New South Wales, *Standards and best practice guidelines for vapour recovery at petrol service stations* (Sydney, Australia, 2009). Доступно по адресу <http://www.epa.nsw.gov.au/air/petrolvapour.htm>.

14. *Guidance document on control techniques for emissions of sulphur, NO_x, VOC, and particulate matter (including PM₁₀, PM_{2.5} and black carbon) from stationary sources* (ECE/EB.AIR/117). Доступен по адресу <http://www.unece.org/environmental-policy/conventions/envlrtapwelcome/guidance-documents-and-other-methodological-materials/gothenburg-protocol.html>.

15. Сообщение в технический секретариат Целевой группы по технико-экономическим вопросам от Сергея Какареки, Институт природопользования, Минск, Беларусь, июль 2015 года.

16. European Commission, *Reference document on best available techniques on surface treatment using organic solvents* (Brussels, 2007). Доступен по адресу http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/sts_bref_0807.pdf.

Приложение IV

Дополнительные источники

Directive 2009/126/EC of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 on Stage II petrol vapour recovery during refuelling of motor vehicles at service stations. Доступна по адресу <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32009L0126>.

United States National Institute for Occupational Safety and Health. Доступно по адресу <http://www.cdc.gov/niosh/az/a.html>.
