

附件 3

《一氟二氯甲烷生产设施副产三氟甲烷排放核算方法与报告技术规范（征求意见稿）》

编制说明

《一氟二氯甲烷生产设施副产三氟甲烷排放核算方法与报告

技术规范》编制组

二〇二三年十二月

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制定的必要性分析	2
2.1 落实履约义务，参与全球环境治理.....	2
2.2 明确监管要求，促进行业规范发展.....	2
2.3 提升监管能力，营造良性履约环境.....	3
3 国内外相关标准情况	3
3.1 国外相关情况.....	3
3.2 我国相关情况.....	6
3.3 国内外现有核算方法的比较分析.....	7
4 标准制定的基本原则和技术路线	7
4.1 标准制定的基本原则.....	7
4.2 技术路线.....	8
5 标准主要技术内容说明	8
5.1 适用范围.....	8
5.2 标准结构框架.....	9
5.3 术语和定义.....	9
5.4 副产 HFC-23 的 HCFC-22 生产工艺.....	9
5.4.1 湿法工艺.....	9
5.4.2 干法工艺.....	10
5.5 HFC-23 排放量核算方法.....	11
5.5.1 国内外现有无组织监测方法适用性分析.....	11
5.5.2 HFC-23 无组织排放量实测实验研究.....	12
5.5.3 HFC-23 排放量核算方法的确定.....	16
5.6 数据质量管理要求.....	16
5.7 监测计划要求.....	17
5.8 排放报告要求.....	17
6 标准实施建议	17

1 项目背景

1.1 任务来源

为履行《<关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书>基加利修正案》（以下简称《基加利修正案》）关于控制副产三氟甲烷（HFC-23）排放和数据报送等义务，落实《关于控制副产三氟甲烷排放的通知》（环办大气函〔2021〕432号）的要求，规范一氟二氟甲烷（HCFC-22）生产行业对其副产 HFC-23 进行监测、计量和数据报送，支撑生态环境部门对 HFC-23 排放的日常监管核查工作，生态环境部大气环境司下达《一氟二氟甲烷生产设施副产三氟甲烷排放核算方法与报告技术规范》的编制任务，生态环境部对外合作与交流中心为承担单位，北京大学、国家环境分析测试中心及浙江化工研究院参与标准编制。

1.2 工作过程

（1）前期准备阶段

2021 年 10 月，生态环境部大气环境司组织开展一氟二氟甲烷生产设施副产三氟甲烷排放核算方法与报告研究工作，生态环境部对外合作与交流中心联合相关单位组成研究组。

（2）开展资料收集、现场调研及监测分析

2021 年 9 月~2022 年 7 月，研究组收集和整理了国内外关于副产 HFC-23 处置及排放管控政策、法规、标准等相关文献。前往 HCFC-22 生产企业开展现场调研，与企业相关技术人员进行座谈研讨，以现场监测与实验室检测相结合方式，研究 HFC-23 排放相关数据监测的可行性。

（3）形成研究报告

2021 年 11 月，以资料收集和监测分析结果为基础，依据 HFC-23 国家核证自愿减排量（CCER）项目最新版方法学，结合《关于组织开展氢氟碳化物处置相关工作的通知》（发改办气候〔2015〕1189 号）文件以及实际开展的 HFC-23 销毁补贴实施监测及核算方法，确定产生量和处置量的核算方法，形成了研究报告。

2021 年 11 月 19 日，邀请领域内相关专家，召开专题研讨会，对研究报告进一步完善。

2022 年 10 月 21 日，针对标准中涉及检测分析技术细节，与企业代表开展专题讨论。

2023 年 5 月 4 日，邀请领域内相关专家，论证标准中核算方法的科学性。

2023 年 7 月，组织政策制定方、行业协会、相关领域专家及企业代表再次论证研究报告中各技术条款的合理性、可行性。

（4）标准正式立项

2023 年 7 月，《一氟二氟甲烷生产设施副产三氟甲烷排放核算方法与报告技术规范》在生态环境部正式立项。生态环境部对外合作与交流中心联合北京大学、分析测试中心和浙江化工研究院组成编制组，并在前期研究报告基础上，编制完成《一氟二氟甲烷生产设施副

产三氟甲烷排放核算方法与报告技术规范》（征求意见稿）初稿及编制说明。

（5）召开征求意见稿技术审查会

2023年11月9日，生态环境部大气环境司召开了标准征求意见稿技术审查会，审议委员会通过了本标准征求意见稿的审议，并提出修改建议。

会后，编制组对标准文本和编制说明进行了修改完善，经与行业专家、有关管理部门沟通与讨论后，形成标准征求意见稿及编制说明。

2 标准制定的必要性分析

2.1 落实履约义务，参与全球环境治理

氢氟碳化物（HFCs）是《联合国气候变化框架公约》及其议定书下受控的一类温室气体，HFC-23 是其中全球变暖潜值（GWP）较高的一种物质，为二氧化碳（CO₂）的 14,800 倍。HFCs 作为消耗臭氧层物质的替代技术，伴随着消耗臭氧层物质的淘汰而大量应用，在温室气体排放中的占比也逐渐增加。为减缓 HFCs 对全球气候造成的影响，2016 年国际社会就削减 HFCs 达成《基加利修正案》，将 18 种 HFCs 纳入《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》（以下简称《蒙特利尔议定书》）管控范围，并将 HFC-23 列为议定书附件 F 第二类物质。《基加利修正案》要求各缔约方自 2020 年 1 月 1 日起，对 HCFC-22 生产过程中副产的 HFC-23 采用缔约方核准的技术尽量销毁，并按规定报送 HFC-23 的排放量等相关数据。

据估算，若履行《基加利修正案》，21 世纪末由 HFCs 造成的全球增温将不超过 0.1℃，有助于《巴黎协定》目标的实现。2021 年 6 月 17 日，我国常驻联合国代表团向联合国秘书长交存了中国政府接受《基加利修正案》的接受书，该修正案于 2021 年 9 月 15 日对我国生效，《基加利修正案》关于 HFC-23 的管控要求也同时生效。因此，落实 HFC-23 管控要求，是当前我国履行《基加利修正案》面临的紧迫任务。

2.2 明确监管要求，促进行业规范发展

从行业现状看，我国是 HCFC-22 的主要生产国，HFC-23 是 HCFC-22 生产过程不可避免的副产物。HCFC-22 是目前应用最为广泛的制冷剂之一，同时也是生产四氟乙烯（TFE）、聚四氟乙烯（PTFE）的基本原料。用作制冷剂的 HCFC-22 在《蒙特利尔议定书》管控下，已逐步削减和淘汰；用作原料的 HCFC-22 生产不受限制，伴随着技术的进步，氟化工产品应用越加广泛，HCFC-22 的原料用途需求量不断上升，其副产物 HFC-23 的产生量也将不断增加。

在《关于组织开展氢氟碳化物处置相关工作的通知》（发改办气候〔2015〕1189 号）的补贴政策支持下，2016 年前建厂的绝大多数 HCFC-22 生产企业均按照补贴政策的监测方法学要求，建立并实施了相应的数据监测体系，为后续履约数据的监测、核查和报告奠定了良好基础。然而，2020 年之后，我国尚无针对 HFC-23 排放的报告技术规范，企业对 HFC-23 处置监测情况参差不齐，无法保证 HFC-23 处置数据报送的准确度，给《基加利修正案》履

约工作带来较大的不确定性。为更好实现履约目标，亟需制定具有可操作性的报告技术规范，为 HFC-23 管控工作提供技术支撑。

2.3 提升监管能力，营造良性履约环境

由于 HFC-23 是具有较高 GWP 值的强温室气体，但并不是传统的大气污染物，前期企业处置 HFC-23 均以减排温室气体项目形式开展，并由第三方核查机构对 HFC-23 处置量进行核定，而各级生态环境部门并未深入参与相关工作。标准的制定和发布将规范 HCFC-22 生产企业对其副产的 HFC-23 处置进行监测、计量和数据报送，并为各级生态环境部门开展《基加利修正案》的履约监管提供有效的工作依据，确保履约目标的实现。

3 国内外相关标准情况

3.1 国外相关情况

全球有 12 个国家生产 HCFC-22，包括中国、阿根廷、印度、墨西哥、委内瑞拉、朝鲜、韩国、法国、日本、荷兰、俄罗斯和美国等。

印度于 2016 年 10 月 13 日颁布命令，要求 HCFC-22 生产厂商（5 个）采用“有效和被证实的技术”对 HFC-23 进行销毁处置，不能直接排放。

欧盟于 2006 年 5 月颁布了关于控制含氟温室气体使用的法规和关于限制机动车空调中含氟温室气体使用的指令，成为世界上第一个对含氟温室气体管理控制立法的地区。2014 年 5 月发布了关于含氟温室气体的条例（F-gas 条例）。F-gas 条例第 7 条（2）规定含氟温室气体和列在附件 II 中的气体在投放市场时，除非能够提供证据证明生产过程中的副产物 HFC-23 已经按照最佳可行技术进行销毁或回收利用，否则是被禁止的。

美国环保署将 HCFC-22 副产的 HFC-23 排放纳入了其强制温室气体报告方案。其于 2009 年 2 月 6 日发布了《温室气体强制报告规则》（以下简称《规则》），并在 2013 年 11 月 29 日进行更新。《规则》给出了对 HCFC-22 生产副产 HFC-23 的排放进行监测和数据报告的方法，主要包括以下内容：

（1）HFC-23 产生量（ G_{23} ）的计算

考虑到 HFC-23 在 HCFC-22 生产等各环节的无组织逸散排放，文件对 G_{23} 的实际产生量给出了两种估算方法。

方法 1：通过直接测量 HFC-23 流量和浓度，获得 G_{23} 。每周（或更频繁）测量含有其他产品（如 HCFC-22，HCl）的产品流中 HFC-23 浓度的平均值，乘以每周（或更频繁）HFC-23 和其他产品流质量，见公式 1。

$$G_{23} = \sum_{p=1}^n c_{23} * F_p * 10^{-3} \quad (1)$$

式中， G_{23} 为每年产生的 HFC-23 的量，吨； c_{23} 为 HFC-23 在含有其他物质产品流中质量比值； F_p 为 p 监测期间，所测量 HFC-23 占比的物质流量的质量，公斤；p 为测量质量流

量和浓度的周期；n 本年度的浓度和质量测量次数。

方法 2: 通过计量 HCFC-22 的产量和 HFC-23 与 HCFC-22 的占比，获得 G_{23} 。将每周（或更频繁）测量的 HFC-23 浓度与 HCFC-22 浓度占比，乘以 HCFC-22 产品的每周产量。并将全年每周（或更频繁）的 HFC-23 产生量计算数累计相加，见公式 2 和 3。

$$G_{23} = \sum_{p=1}^n \left(\frac{c_{23}}{c_{22}} \right) * P_{22} * 10^{-3} \quad (2)$$

$$\text{其中, } P_{22} = LF * (O_{22} - U_{22}) \quad (3)$$

式中， G_{23} 为每年产生的 HFC-23 的量，吨； c_{23} 为 HFC-23 在含有其他物质产品流中质量比值； c_{22} 为 HCFC-22 在含有其他物质产品流中质量比值； P_{22} 为 p 监测期间，生产的 HCFC-22 质量，公斤；p 为测量质量流量和浓度的周期；n 为本年度的浓度和质量测量次数。 O_{22} 为在 p 期间，在生产过程中监测的 HCFC-22 的质量，公斤； U_{22} 为在 p 期间，在生产过程中经提纯工艺后，被回流到反应釜的 HCFC-22 质量，公斤； LF 为补偿 HCFC-22 产量在生产过程中所损耗的纠正系数。

(2) HFC-23 排放量 (E_{23}) 的计算

依据企业处置情况，文件对 E_{23} 的排放量给出了两种估算方法。

方法 1: 对于未使用销毁装置或销毁装置未与 HCFC-22 生产设备直接连接的 HCFC-22 生产设施，采用公式 4。

$$E_{23} = G_{23} - (S_{23} + OD_{23} + D_{23} + I_{23}) \quad (4)$$

式中， E_{23} 为每年 HFC-23 总排放量，吨； G_{23} 为每年 HFC-23 产生量，吨； S_{23} 为每年 HFC-23 销售量，吨； OD_{23} 为每年企业委外的 HFC-23 销毁量，吨； D_{23} 为每年企业内 HFC-23 销毁量，吨； I_{23} 为 HFC-23 储存增加量，为年底储存的 HFC-23 与年初储存的 HFC-23 差值，吨。

方法 2: 对于使用与 HCFC-22 生产设备相连的销毁装置的 HCFC-22 生产设施，采用公式 5:

$$E_{23} = E_L + E_{PV} + E_D \quad (5)$$

式中， E_{23} 为每年 HFC-23 总排放量，吨； E_L 为每年 HFC-23 泄露排放量，吨； E_{PV} 为每年 HFC-23 生产过程排放量，吨； E_D 为每年 HFC-23 销毁后排放量，吨。

其中，泄漏排放量 E_L 的计算采用公式 6。

$$E_L = \sum_{p=1}^n \sum_t c_{23} * (F_{Gt} * N_{Gt} + F_{Lt} * N_{Lt}) * 10^{-3} \quad (6)$$

式中， E_L 为每年 HFC-23 泄漏排放量，吨； c_{23} 为 HFC-23 在含有其他物质产品流中的质量比值； F_{Gt} 为排放系数 $\geq 10,000$ ppmv（千克/小时/源）的设备类型和排放源种类 t 在表 1 中规定的适用泄漏率； N_{Gt} 为排放系数 $\geq 10,000$ ppmv 的设备类型和排放源种类 t 的数量； F_{Lt} 为排放系数值 $< 10,000$ ppmv（千克/小时/源）的设备类型和排放源种类 t 在表 1 中规定的适用泄漏率； N_{Lt} 为排放系数 $< 10,000$ ppmv 的设备类型和排放源种类 t 的数量；p 为 1 小时；n 为

一年中设备中含有 HFC-23 的小时数；t 为表 1 规定的设备类型和排放源种类； 10^{-3} 为公斤转换为吨的系数。各类排放源适用的泄露率详见表 1。

表 1 各类排放源适用的泄露率汇总表

设备类型	排放源种类	泄露系数（千克/小时/源）	
		$\geq 10,000$ ppmv	$< 10,000$ ppmv
阀	气体	0.0782	0.000131
阀	稀液体	0.0892	0.000165
泵密封处	稀液体	0.243	0.00187
压缩机密封处	气体	1.608	0.0894
泄压阀	气体	1.691	0.0447
连接点	所有	0.113	0.000081
开放式线路	所有	0.01195	0.0015

过程排放量 E_{PV} 的计算采用公式 7。

$$E_{PV} = \sum_{p=1}^n ER_T * \left(\frac{PR_p}{PR_T}\right) * I_p * 10^{-3} \quad (7)$$

式中， E_{PV} 为工艺通风口每年排放的 HFC-23 质量，吨； ER_T 为最近一次检测期间的工艺通风口 HFC-23 的排放速率，千克/小时； PR_p 为 p 期间的 HCFC-22 生产率，千克/小时；n 为一年中的周期数； PR_T 为最近一次测试期间的 HCFC-22 产量，千克/小时； I_p 为 p 期间的时长，小时； 10^{-3} 为公斤转换为吨的系数。

销毁装置排放量 E_D 的计算采用公式 8 和 9。

$$E_D = F_D - D_{23} \quad (8)$$

$$D_{23} = F_D * D_E \quad (9)$$

式中， E_D 为销毁装置每年 HFC-23 排放量，吨； F_D 为每年输入销毁装置 HFC-23 的量，吨； D_{23} 为每年 HFC-23 销毁量，吨； D_E 为销毁装置的销毁效率，百分比。

(3) 数据监测要求

《规则》对计算过程中所采用数据的监测要求如表 2 所示。

表 2 数据监测要求

类别	具体要求
监测要求	基于实际采用《规则》中规定的监测仪表进行监测
监测频次	按照《规则》中对应每个监测项的具体要求
仪表精度	气相色谱仪精度 $\leq 5\%$ ，且需要用测量气体种类的标气对气相色谱进行校正
	质量流量计、称重秤或容积和密度测量结合的方法进行测量，误差值 $\leq 1\%$
其他要求	HFC-23 产生率的监测，应尽可能保持所有反应设施监测频率一致
	如设施因启动、关闭和故障而产生的 HFC-23 的产生和排放，记录这些事件期间，是否导致 HFC-23 产生量或排放量的增加。

此外，《规则》详细列明了监测的质量管理要求，无法获得数据或数据缺失的选择或替代数据选择方法，报告数据要求及需提供相关证明材料。

3.2 我国相关情况

2015年5月，国家发展改革委出台了《关于组织开展氢氟碳化物处置相关工作的通知》（发改办气候〔2015〕1189号），组织开展副产HFC-23的销毁处置，安排2014年中央预算内投资支持未建HFC-23销毁装置的HCFC-22生产企业新建HFC-23销毁装置，并在2019年底之前分年度对处置设施的运行费用进行补贴。

2015年，为完善温室气体统计核算制度，国家发展改革委办公厅发布了《第三批10个行业企业温室气体核算方法与报告指南（试行）的通知》（发改办气候〔2015〕1722），其中包括《氟化工企业温室气体排放核算方法与报告指南（试行）》（以下简称《氟化工指南》）。

《氟化工指南》对氟化工温室气体排放源类别、核算边界、核算方法、质量保证和文件存档，以及报告内容进行了规范性说明；排放源类别和气体种类不仅包括了HCFC-22生产过程中HFC-23的排放，还包括了厂界内化石燃料燃烧CO₂排放、销毁的HFC-23转化的CO₂排放、氢氟碳化物（HFCs）、全氟碳化物（PFCs）以及六氟化硫（SF₆）生产过程HFCs/PFCs/SF₆副产物及逃逸排放，以及企业净购入的电力和热力隐含的CO₂排放。

2021年9月，生态环境部发布《关于控制副产三氟甲烷排放的通知》（环办大气函〔2021〕432号），要求副产HFC-23应采用《蒙特利尔议定书》缔约方大会核准的销毁技术尽可能销毁处置，不得直接排放。

《氟化工指南》涉及HFC-23排放量的核算方法，主要包括以下内容：

（1）HFC-23排放量的计算方法

HFC-23的排放量等于所有HCFC-22生产设施的HFC-23产生量，减去HFC-23回收量，减去HFC-23销毁量，详见公式10和公式11。

$$E_{HFC-23} = (\sum_i AD_{HCFC-22,i} \times EF_i) - R_{HFC-23,回收} - R_{HFC-23,销毁} \quad (10)$$

$$\text{其中，} R_{HFC-23,销毁} = \sum_d (Q_{HFC-23,入口} - Q_{HFC-23,出口})_d \quad (11)$$

式中，HFC-23产生量根据每条HCFC-22生产设施*i*的HCFC-22产量 $AD_{HCFC-22,i}$ 及相应的HFC-23生成因子 EF_i 计算得到；HFC-23回收量 $R_{HFC-23,回收}$ 及HFC-23销毁量 $R_{HFC-23,销毁}$ 根据企业实际监测/记录获得，其中 $R_{HFC-23,销毁}$ 是进入每个销毁装置*d*的HFC-23的量 $Q_{HFC-23,入口}$ 减去流出销毁装置或从其他旁路排放的未完全分解的HFC-23量 $Q_{HFC-23,出口}$ 来获得。

（2）数据监测要求

《氟化工指南》要求，数据要以企业生产原始记录、统计台账或统计报表为依据，核算涉及数据的监测要求详见表3。

表 3 数据监测要求

类别	具体要求
监测要求	基于实际采用相应监测仪表进行监测
监测频次	不低于每周一次
仪表精度	符合国家相关标准
其他要求	定期委托有资质的专业机构进行检定，确保其准确性。

3.3 国内外现有核算方法的比较分析

比较《规则》和《氟化工指南》，《规则》在无组织排放的核算方法和监测数据精确度的要求值得借鉴和参考。

(1) 无组织排放核算

《规则》考虑了 HCFC-22 整个生产过程所副产 HFC-23 的无组织排放。在给定的 HFC-23 产生量和排放量核算方法中，明确了采样检测的位置，充分考虑了各环节泄露，尽可能准确反应 HFC-23 的实际产生量和排放量，具体如下：

- 1、选取反应釜后、去酸前含有 HCl 等物质的产品流，测量其质量或分析 HFC-23 的占比。
- 2、明确给出 HCFC-22 产品量的损失系数，以弥补生产过程中反应釜和产品槽监测点之间的 HCFC-22 无组织排放的损失。
- 3、基于不同情形，给出两种计算 HFC-23 排放量的方法。一是采用产生量减去相应的处置量；二是直接采用各泄露点的泄漏量求和。《规则》中按照排放量大小等级区分，详细给出了对应的设备类型和排放源种类的泄露系数值。

我国《氟化工指南》中，未提及 HFC-23 无组织排放的问题，没有明确要求 HCFC-22 生产设施的 HCFC-22 产量和 HFC-23 产生因子的监测位置。

(2) 监测数据精准要求

《规则》明确了核算公式中每一个数据监测仪表精度、监测频次以及分析检测设备校准方法等要求。对可能产生的报送数据缺失情况、数据报告内容、报告应保留的记录等信息均给出了详细列表。此外，为保证 HFC-23 销毁装置的去除率，明确 HCFC-22 生产设施和 HFC-23 销毁装置的年检、计划或应急开/停车对 HFC-23 产生和排放的影响需单独报告。

我国《氟化工指南》指南明确提出了 HCFC-22 生产线的 HFC-23 产生因子的测定频次不低于每周一次，相关核算数据监测设备精度等并未做强制要求。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

标准的编制是以贯彻落实《关于控制副产三氟甲烷排放的通知》（环办大气函〔2021〕

432号)要求,满足履行《基加利修正案》对HFC-23排放报告义务为目的,制定出符合我国HCFC-22生产企业管理实际的核算与报告要求。应强化数据质量管理要求,提升数据核算和监测的可操作性,确保减排量真实和准确。

一是确保数据合理准确。细化HCFC-22生产企业对其副产HFC-23的排放量的监测、计量及数据报送要求。

二是具有可操作性。核算方法以科学、可操作为前提,确保相关数据质量。在提升数据可靠性和可比性的同时,尽可能降低企业履约成本。

三是完善现行核算方法。标准的制定基于CCER项目方法学和财政补贴实施后企业已建立的HFC-23监管体系,与现有的《氟化工企业温室气体排放报告核查指南(试行)》中副产HFC-23核算方法不存在矛盾,同时吸取了国外相关技术文件核算方法的良好经验。

4.2 技术路线

标准制定编制的技术路线图见图1。

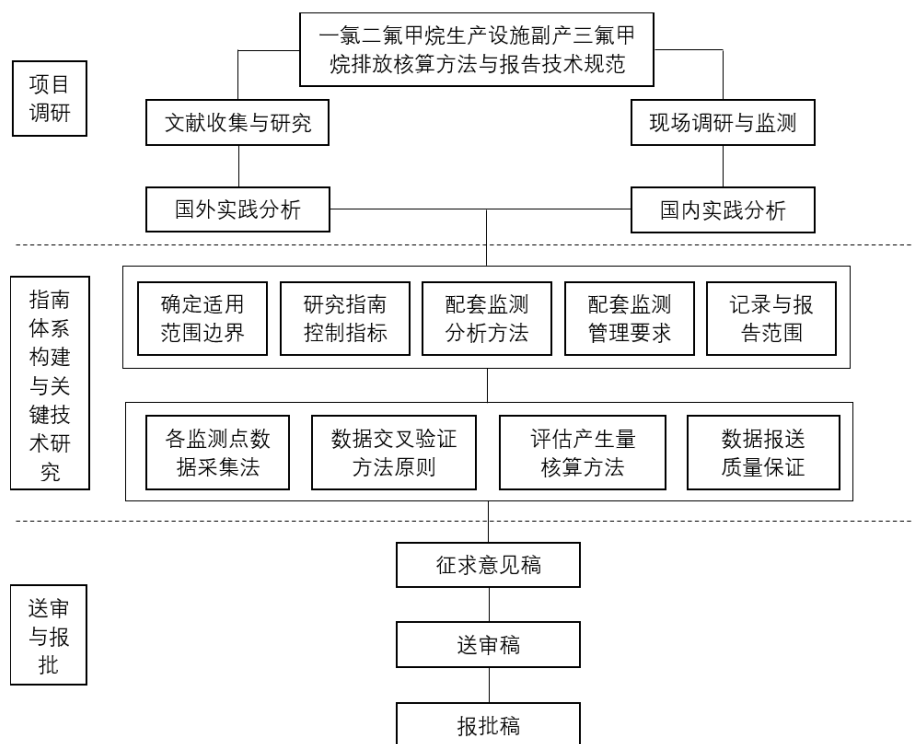


图1 标准制定的技术路线

5 标准主要技术内容说明

5.1 适用范围

本标准规定了一氯二氟甲烷生产设施副产HFC-23的排放核算方法与报告要求,包括工作程序、核算边界、核算方法、数据质量控制、数据质量管理及报告编制要求。

本标准适用于 HCFC-22 生产企业副产 HFC-23 排放量的核算和报告；也适用于对 HCFC-22 生产企业开展核查。

5.2 标准结构框架

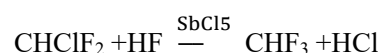
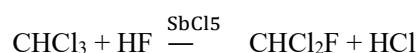
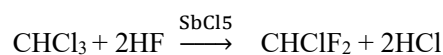
标准主要包含了适用范围、规范性引用文件、术语和定义、工作程序、核算边界、核算方法、监测计划的制定、排放报告、数据管理等章节。此外，标准附录包括了销毁技术清单、监测计划模板和排放报告模板等。

5.3 术语和定义

标准中设置了 HCFC-22 生产设施、HCFC-22 反应装置、HFC-23 产生率、HFC-23 销毁装置、HFC-23 焚烧去除率、HFC-23 转化装置、HFC-23 转化率等 7 个术语。其中，HCFC-22 生产设施、HCFC-22 反应装置、HFC-23 产生率、HFC-23 销毁装置等 4 个术语的定义与已发布的温室气体自愿减排方法学 CM-010-V01《HFC-23 废气焚烧（第一版）》一致，HFC-23 焚烧去除率、HFC-23 转化装置、HFC-23 转化率等 3 个术语，采用了行业相关定义。

5.4 副产 HFC-23 的 HCFC-22 生产工艺

经调研，我国在生产的 19 家 HCFC-22 生产企业均采用三氯甲烷（ CHCl_3 ）和无水氟化氢（HF）在催化剂五氯化锑（ SbCl_5 ）的作用下在带有夹套的反应器内进行反应。通过控制压力和温度使原料达到最佳转化率为宜。反应釜内需少量的氯气，以保证催化剂的活性。从反应器流出的气体主要成份为 HCFC-22 和氯化氢（HCl），以及少量未反应的 HF 和一氟二氯甲烷（HCFC-21）、副产的 HFC-23。具体化学反应方程式如下：



从反应器流出的混合气，到下一步回流塔后，依据 HCFC-22 和 HFC-23 分离提纯工艺过程中的去酸顺序的不同，分为湿法和干法两种工艺。

5.4.1 湿法工艺

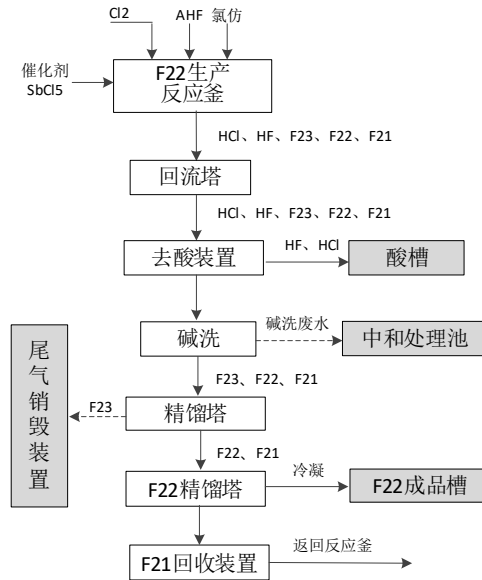


图 2 湿法工艺图

如图 2 所示，湿法工艺即从回流塔塔顶流出来的混合气体经过去酸装置去除未反应的 HF 和 HCl。余下的气体经碱洗、干燥、压缩冷凝得到粗 HCFC-22，再经蒸馏得到纯 HCFC-22 送往成品槽。其中轻组份副产 HFC-23 被蒸馏出来送至尾气销毁装置处理，而重组份 HCFC-21 则被送至反应器中循环利用。

5.4.2 干法工艺

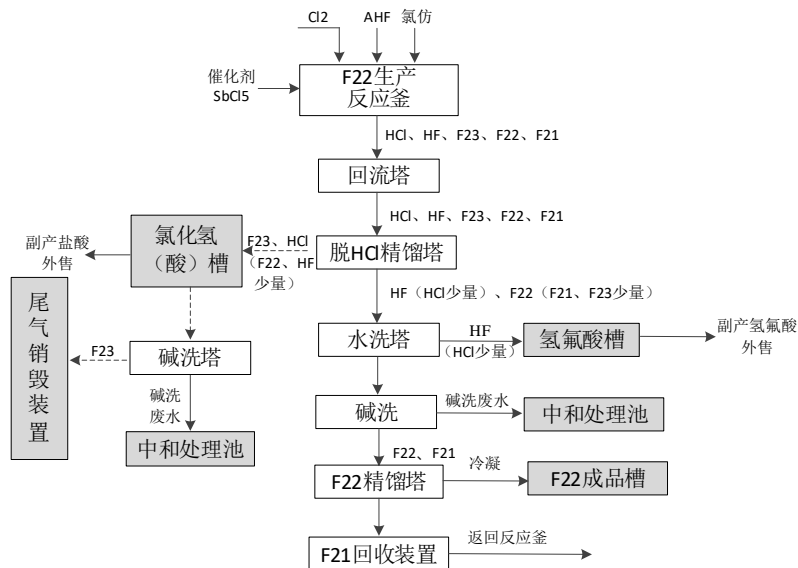


图 3 干法工艺图

如图 3 所示，干法工艺即从回流塔塔顶流出来的 HCFC-22、HCFC-21、HCl、少量的 HF 及副产 HFC-23 混合气体，进入脱 HCl 精馏塔，通过控制温度使混合气中的重组分 HCFC-22、HCFC-21 及少量 HF 被冷凝，未被冷凝的轻组分 HCl、HFC-23 通过减压后进入 HCl 吸

收装置，HCl 最终作为副产盐酸对外销售，HFC-23 送至尾气销毁装置；被冷凝的重组分经汽化后气相进入水洗塔，水洗塔中 HCFC-22 共沸物气态 HF 被吸收成液态氢氟酸，氢氟酸送至其他装置回收利用；水洗塔顶出来的气体经过碱洗除去微量酸度后，进入 HCFC-22 精馏塔；精馏塔流出的成品 HCFC-22 送往成品槽，其余 HCFC-21 则被送至反应器中循环利用。

从上述工艺图可以看出，在全流程的 HCFC-22 生产和与 HFC-23 分离的各工艺环节过程，存在很多非密闭暴露环节，会产生可能的 HFC-23 排放源，如 a) HCFC-22 产品里夹带的 HFC-23 排放；b) HCFC-22 与 HFC-23 分离过程中，除酸进行的水洗碱洗，回收/排到酸碱非密闭设备的溶液溶解 HFC-23 排放；c) 链接各设备的管道输送的管路连接处或阀门的 HFC-23 逸散排放；d) HFC-23 经销毁装置分解后，排出尾气里未完全分解的排放；e) 销毁装置意外停车造成的 HFC-23 排放等其他无组织排放。

5.5 HFC-23 排放量核算方法

本标准目标是核算 HCFC-22 生产设施副产 HFC-23 的排放量。前期国内外所开展的 HFC-23 减排项目只关注 HFC-23 被捕获经处置后（包括存储、销售、销毁等处置方式）的排放量，相关监测体系相对比较完善，也获得了国内外主要碳核查及交易体系的认可，此部分经处置的排放量可通过监测数据核算获取。但对于 HCFC-22 生产设施副产 HFC-23 的无组织排放量，暂无国内外认可的核算方法。HCFC-22 生产设施副产 HFC-23 的排放量核算方法确定是编制组制定本标准的核心任务。

5.5.1 国内外现有无组织监测方法适用性分析

编制组收集整理了国内外已发布大气污染物无组织排放监测相关标准，以评估通过实际监测直接获取 HFC-23 无组织排放量（实测法）的可行性。

（1）国内外尚未发布涉及 HFC-23 排放量实测法相关标准

目前已发布的挥发性有机物监测标准，包括美国环保署发布的 Method 325，以及生态环境部发布的《大气污染物无组织排放监测技术导则》（HJT 55-2000）、《环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测技术规范》等，只针对目标组分无组织排放浓度进行测量，缺乏测量目标组分排放量的定量方法。

（2）国内外研究建立的排放通量监测方法尚不成熟

由于目前缺少可参考的无组织排放量监测标准，编制组调研了国内外关于挥发性有机物排放通量相关研究。目前研究中，红外掩日通量(SOF)监测方法、差分吸收激光雷达(DIAL)监测方法或光学气体成像技术(OGI)监测方法已用于企业部分挥发性有机物的无组织排放通量监测。以上方法利用监测技术获得高分辨率的目标物的柱浓度或大气剖面分布数据，结合风向风速对目标物的排放通量进行计算。但上述方法进行 HFC-23 排放量监测尚不可行，主要原因一是目前 SOF 或 DIAL 等方法对 HFC-23 的适用性还缺少研究，二是现有的气相色谱-质谱(GC-MS)等技术可用于 HFC-23 的无组织排放手工监测，但其在线监测技术尚

不成熟，无法获得高分辨率的监测结果，三是目前 HFC-23 手工监测方法无法获取 HFC-23 柱浓度或大气剖面浓度分布数据。

另外，2023 年来自浙江大学等机构的研究人员在《清洁生产杂志》（*Journal of Cleaner Production*）发表了基于实际监测及扩散模拟等手段获得的氯代甲烷生产工厂中一氯甲烷（ CH_3Cl ）、二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）、三氯甲烷（ CHCl_3 ）及四氯化碳（ CCl_4 ）排放因子测算结果，该方法为获得工厂 ODS 或含氟温室气体排放量提供了新的思路，但需结合扩散模型模拟，技术难度较高，同时模型模拟方法不确定度较大，缺少方法的复制验证。

因此，目前研究领域已建立的排放通量监测方法存在适用性有待验证、技术难度较高、缺少 HFC-23 无组织排放高分辨率监测技术基础等问题，难以适用于 HFC-23 排放量监测，用于 HFC-23 排放量的日常监管尚不成熟。

（3）国内挥发性有机物无组织排放缺少精准的实测方法

编制组尝试借鉴国内发布的挥发性有机物排放量计算方法的经验，探索 HFC-23 排放量实测法可行性，但发现国内挥发性有机物排放量计算方法中实测法十分有限，难以作为 HFC-23 排放量实测的参考。例如《江苏省重点行业挥发性有机物排放量计算暂行办法》规定了设备密封点泄露速率实测方法，但对于运输、液体储存与挥发、工艺生产中其他环节无组织排放等均无实测法的相关规定；广东省《重点行业挥发性有机物排放量计算方法》中包括了基于实测获取挥发性有机物有组织排放量的方法，但对于无组织排放则没有涉及实测法的内容；国内现行的《中国化工生产企业温室气体排放核算方法与报告指南（试行）》中也未涉及实测方法。因此，采用实测法获得 HFC-23 无组织排放量缺乏参考依据。

综上所述，国内外标准监测方法及研究建立的各种实测方法尚不能适用于 HFC-23 的无组织排放量监测。

5.5.2 HFC-23 无组织排放量实测实验研究

鉴于无可参考的监测方法计算无组织排放量标准，编制组尝试根据现有监测方法评估副产 HFC-23 排放量的实测实验研究。收集各生产企业的 HCFC-22 生产工艺情况，判断 HCFC-22 生产工艺中可能造成 HFC-23 无组织排放的工艺环节。以江苏、山东两家 HCFC-22 生产企业（企业 A 与企业 B）作为试点，分别开展了 HCFC-22 生产工艺中各个环节 HFC-23 排放和对周边大气环境影响的监测。国内 HCFC-22 生产企业以干法工艺为主，实测方法监测 HFC-23 无组织排放量与工艺无关，因此随机选取的两家企业 HCFC-22 和 HFC-23 分离提纯工艺均属于干法工艺。

(1) 工艺环节中副产 HFC-23 无组织排放点位筛查

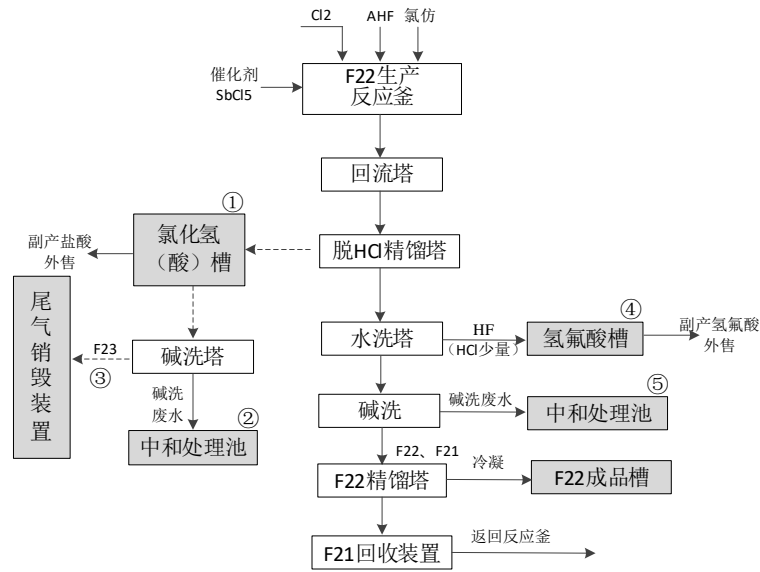


图 4 企业 A 干法工艺采样点位示意图

针对企业 A 工艺中的 HFC-23 大气暴露部分，按照以下要求开展副产 HFC-23 的泄露筛查。

点位选取：分别监测工艺中无组织排放和废酸、废碱等液体中的 HFC-23 浓度。

采样点位确定：共采集 5 个点位，如图 4 所示。

点位①为 HCl（酸）槽；

点位②为 HFC-23 销毁前碱洗塔的废碱池；

点位③为尾气销毁装置处使用的鼓风机周边环境，鼓风机周边仅存在气体样品；

点位④为 HCFC-22 工艺中的氢氟酸槽；

点位⑤为 HCFC-22 工艺中的中和处理池。

采样方式确定：无组织排放气体样品使用真空箱气袋采样器，抽取暴露环节周边空气至采样袋中；液体样品取 1ml，加入含有 9ml 碱液的顶空瓶中，密封待测。

分析方法确定：参考 HJ 1058-2019《硬质聚氨酯泡沫和组合聚醚中 CFC-12、HCFC-22、CFC-11 和 HCFC-141b 等消耗臭氧层物质的测定 便携式顶空/气相色谱-质谱法》，使用便携式气相色谱-质谱联用仪（GCMS）现场进行定性半定量分析。气体样品直接定量环进样，液体样品通过顶空吹扫至定量环进样。进样后经键合硅胶（GS-GASPRO）色谱柱分离目标物，质谱定性，判断各环节 HFC-23 无组织排放可能性。

目标化合物确定：以样品中目标化合物的保留时间、定性离子和定量离子丰度比与标准使用气对比，并通过 NIST 谱库检索定性；通过建立高浓度标气的单点标准曲线，根据样品响应值进行半定量。

监测结果：各环节 HFC-23 监测结果如表 4 所示。

表 4 企业 A 各环节 HFC-23 监测结果

点位	工艺	无组织排放浓度 (ppmv)	液体浓度 (ppmv)
①	氯化氢(酸)槽	16.2	12.12
②	HFC-23 销毁前碱洗塔的废碱池	491	198.75
③	鼓风机	340	/
④	氢氟酸槽	6.46	0.02
⑤	中和处理池	1.23	1.43

监测结论:

通过现场筛查方式, 确定 HCFC-22 生产工艺流程中的大气暴露部分会带来 HFC-23 无组织排放。经筛查过程发现以下需要注意的地方:

(1) 成品酸中的 HFC-23 应纳入核算

点位①和点位④属于酸的储槽, 在两个酸样中均发现 HFC-23 的存在, 因此工艺产生的成品酸的处置会带来 HFC-23 排放, 应将其纳入排放核算。

(2) 尽可能减少工艺环节的大气暴露

点位②废碱池的结果显示 HFC-23 无组织排放浓度远高于液体中的浓度, 可能是由于废碱池呈敞口状态, 而 HFC-23 沸点较低, 一旦暴露到大气中, 极易向大气中逸散, 造成排放。应尽可能保证全流程封闭, 减小泄露排放。

(3) 工艺连接处造成的 HFC-23 无组织排放应纳入核算

除废碱池外, 点位③HFC-23 尾气销毁装置鼓风机周边环境无组织排放浓度最高, 达到 340 ppmv, 表明工艺连接点的泄露可能是 HCFC-22 生产企业另一个主要的 HFC-23 排放源。

(4) 提纯后的 HCFC-22 中 HFC-23 应纳入核算

点位①、②、③属于 HFC-23 提纯系统, 点位④和⑤属于 HCFC-22 提纯工艺环节, HCFC-22 工艺环节与 HFC-23 提纯系统相比, 其 HFC-23 无组织排放浓度相对较低, 均低于 10 ppmv, 可能由于 HCFC-22 产品中 HFC-23 (<1%) 与 HFC-23 提纯后的环节 (>99%) 中 HFC-23 的纯度(液体中浓度较低) 差距较大有关。但 HCFC-22 的产生量基数要远大于副产物 HFC-23, 是 HFC-23 泄露排放的又一来源。

(2) 工艺环节中副产 HFC-23 无组织排放对周边大气环境影响

基于筛查结果, 需进一步对其 HFC-23 排放量进行准确定量。选择企业 B 开展实验室分析用于准确定量。具体工作流程如下:

点位选取: 为考察企业整体排放情况, 选取企业内工艺周边确定各环节排放量, 以及厂区上下风向监测企业对环境大气的影晌。

采样点位确定: 监测点位包括 HCFC-22 生产反应釜、回流塔、水洗塔、碱洗、HCFC-22 精馏塔、尾气销毁装置等, 另外在距厂界 100 米的上、下风向点位分别采集空气样品。

采样方式确定: 采用苏玛罐手工采样方式。苏玛罐在实验室清洗和检查后, 抽气至真空状态运输至厂区, 采样方式为瞬时采样, 样品采集后以快递形式运回实验室进行分析。每个

点位连续采集 1-3 次，研究 HFC-23 排放变化规律。

分析方法确定：参考《环境空气中消耗臭氧层物质和含氟温室气体手工监测技术规范》，采用苏玛罐进样-预浓缩/GCMS 方法。将苏玛罐加压稀释，呈正压进样，经除水、冷阱辅以吸附剂去除干扰物、冷阱聚焦后进入气相色谱分离，质谱检测器检测。

目标化合物确定：以样品中目标化合物的保留时间、定性离子和定量离子丰度比与标准使用气对比，并通过 NIST 谱库确认来定性；以目标化合物定量离子峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制 5 个浓度点的外标校准曲线，根据样品响应值计算定量。

监测结果：各环节 HFC-23 监测结果如表 5 所示。

表 5 企业 B 各环节 HFC-23 无组织排放定量监测结果

工艺环节与采样点位	采样次数	HFC-23 无组织排放浓度 (pptv)
F-22 生产反应釜	第一次	1936
	第二次	53137
回流塔	第一次	2921
	第二次	2713
	实验室平行质控	2705
	第三次	1153
水洗塔	第一次	17449
	第二次	4337
碱洗	第一次	10727
	第二次	10405
F-22 精馏塔	第一次	24015
	第二次	3364
尾气销毁装置	第一次	3045
厂界上风向	第一次	667
	实验室平行质控	667
厂界下风向	第一次	95417
	实验室平行质控	94145

监测结论：

因上风向点位受排放影响最小，以上风向点位作参照。各工艺环节排放的 HFC-23 浓度在不同程度高于上风向浓度，并在下风向发现极高的 HFC-23 排放浓度，说明生产工艺过程会产生大量的 HFC-23 无组织排放，并扩散至周边大气中。

然而，不同工艺环节 HFC-23 无组织排放浓度呈现显著差异，且同工艺连续采样，HFC-23 无组织排放浓度也存在较大差别，因此无法获取稳定的排放浓度来确定排放量。例如，所有样品中，HCFC-22 生产反应釜第 2 次采样的 HFC-23 无组织排放浓度最高，达到 53137 pptv，但 HCFC-22 生产反应釜第 1 次采样仅有 1936 pptv。

综上所述，两个企业各监测环节基本覆盖了 HCFC-22 和 HFC-23 干法分离提纯工艺的反应釜、回流塔、精馏塔、水洗塔、碱洗、酸槽等全部工艺环节。可以看出，HCFC-22 工艺暴露环节和工艺连接处等均可能造成 HFC-23 无组织排放，排放环节多，且会通过大气扩散作用，影响周边大气环境。

存在的问题是，由于大气的流动性，在实际生产工艺中各环节周边可能会相互影响，并受气象条件等因素的影响，HFC-23 无组织排放存在较大波动。离线监测很难通过实际监测获得稳定的 HFC-23 排放浓度；由于企业实际生产现场情况复杂，监测存在安全隐患，在线监测方法也难以获得高分辨率和持续的排放浓度监测结果，不能反映无组织排放随时间变化情况，不能满足 HFC-23 排放量实测要求。因此，目前暂无较好的实测方法适用于 HFC-23 排放量的计算，但筛查中发现的 HFC-23 排放环节应纳入后续的排放量核算中。

5.5.3 HFC-23 排放量核算方法的确定

经上述论证，编制组认为美国环保署所发布《规则》中的核算方法，对 HFC-23 产生量 (G_{23}) 和 HFC-23 排放量 (E_{23}) 核算方法对我国制定《一氟二氯甲烷生产企业副产三氟甲烷排放与报告技术规范》有可借鉴的优良做法。经分析比较结合我国 HCFC-22 生产企业生产工艺及生产质量控制实操性，以及对 16 家已稳定运行生产的 HCFC-22 生产企业开展取样可行性调研的情况，编制组制定了以下核算方式：

(1) 关于 HFC-23 的产生量，编制组给出了两种 HFC-23 产生量的估算方法。

方法 1：参考美国环保署所发布《规则》中 HFC-23 产生量估算方法 2 制定本方法 1，即通过企业在反应釜塔顶检测气流中 HFC-23 的占比及 HCFC-22 产品量获得 G_{23} ，其中 HCFC-22 产品量也参考采用《规则》给出的损失因子补偿 HCFC-22 上下游产生的损耗量，但未考虑《规则》中提到的 HCFC-22 回流反应釜的量（此部分占比过小，不足 1%，因此我国 HCFC-22 生产企业基本不统计计量对此部分量）。本方法适用于开展日常反应釜至去酸前取样分析的企业。

方法 2：考虑到企业工艺存在差异，有部分企业由于反应釜塔顶取样有一定压力，存在一定的安全风险，因此不做日常反应釜塔顶取样分析，经研究并结合企业现行报送国家保护臭氧层领导小组办公室 HFC-23 产生量估算方法，采用了《2006 IPCC 国家温室气体清单指南》中推荐的物料守恒方法，制定了本标准估算方法 2 核算副产 G_{23} 。本方法适用于不做日常反应釜塔顶取样分析的企业。

(2) 关于 HFC-23 的排放量，美国环保署《规则》中给出的两种情形的核算方法，结合我国的 HCFC-22 生产企业的现状，本标准采用了《规则》中方法 1 的核算方式，但应用于方法 2 生产设备与销毁设备相连接的情形下。即实际采用， G_{23} 减去 HFC-23 处置量（包括存储、销售、转化、销毁等处置方式的量之和）核算得出 E_{23} 。

未采用《规则》中依据各无组织排放点位和排放源所给出的排放系数方式核算 HFC-23 无组织排放，主要是考虑其给出的系数对我国企业的适用性未经验证，具有较大的不确定性。

5.6 数据质量管理要求

为确保 HCFC-22 生产企业报送的数据可监测、可报告、可核查，本标准对各环节数据真实性、准确性提出相关要求。一是要求企业建立数据管理台账，按要求保存报告涉及数据原始记录和管理台账，确保数据真实完整可追溯；二是要求定期对计量器具、检测设备和测量仪表进行维护和委托校准检定，确保监测数据准确性；三是要求企业说明各数据交叉核验方式，确保数据合理可靠；四是对部分参数规定了优先序，要求企业按优先级顺序选取，并

且在下一监测期获取数据的优先级不应降低；五是要求企业建立内部审核制度，降低数据误差风险。

5.7 监测计划要求

根据 CCER 项目方法学及国内运行补贴项目监测计划要求，结合 HCFC-22 生产企业现状，制定监测计划要求。副产 HFC-23 排放核算报告企业应按标准要求做好监测计划。监测计划包括 HCFC-22 生产企业的基本信息、HCFC-22 生产设施情况、HFC-23 销毁装置基本信息和 HFC-23 其他用途处置设施基本信息。同时，企业应说明 HFC-23 处置活动各监测点、监测仪表的位置、监测的数据记录频率、监测数据缺失处理、数据分析和监测数据负责人员等信息，并按照监测计划根据企业实际情况在工艺流程图中注明监测仪表位置示意图。当上述报告信息有任何变动时，应及时向生态环境主管部门提交更新后的监测计划报告。

5.8 排放报告要求

参考 CCER 项目方法学及国内运行补贴项目排放报告要求，根据《基加利修正案》数据报送要求，结合 HCFC-22 生产企业现状，制定排放报告要求。副产 HFC-23 排放核算报告企业应按标准要求开展 HFC-23 核算工作并定期编制排放报告，在生态环境主管部门规定的时限前提交上年度排放报告。排放报告包括 HCFC-22 生产企业基本情况、监测期内 HFC-23 处置情况、数据和参数核算、环境监测及排放达标情况说明和相关证明材料清单。

6 标准实施建议

(1) 本标准是针对 HCFC-22 生产设施副产 HFC-23 的排放量进行监测、计量和核算并报送数据的技术规范，其他副产 HFC-23 排放核算方法报告可参考标准执行。对于 HCFC-22 生产设施副产 HFC-23 所开展销毁、储存、转化和销售量监测点位的设置，需按照标准的规定执行，提高监测数据的可比性。在标准实施过程中，如发现技术监测问题请及时向生态环境部门反馈，以利于标准的完善。

(2) 各 HCFC-22 生产企业作为 HFC-23 排放报告的责任主体，应根据自身技术能力和实际情况，合理选择方法进行 HFC-23 排放报告核算，并且进行更新完善。

(3) 标准给出了明确的 HFC-23 处置量、产生量和排放量的核算方法以及监测要求，涉及内容较为复杂，技术要求较高。建议加强对 HCFC-22 生产企业和生态环境监管部门人员的培训，以帮助其更好理解标准要求，且标准更好支撑企业和监管部门有效管控 HFC-23。

(4) 本标准选取企业作为试点实验点，结合企业现有实验室内仪器设备情况，制定了企业自行监测方法和质量控制方案，相关部门后续可进一步对现场采样、前处理等流程做进一步规范。

(5) 建议适时开展标准实施效果评估，必要时开展修订工作。