

MRV of new GHGs (N_2O & PFC) in EU ETS

Sven Starckx, Carbon Constraint Initiatives / verico sce

Verification Workshop

Mei the Hotel, Jeju, Korea

12~13 January 2017



Project funded by the European Union





신규 온실가스의 MRV (EU ETS MRR 에서의 N₂O 와 PFC)

스벤 스탕스, Carbon Constraint Initiative사 대표

한-유럽 ETS 협력사업, 검증 워크숍

메이더 호텔, 제주

2017. 1. 12(목) ~ 13(금)



Project funded by the European Union





N₂O emissions

Introduction (1)



- Section 16 of Annex IV of the MRR deals with determining N₂O emissions from chemical production processes, which are covered by Annex I of the EU ETS Directive:
 - **production of nitric acid**, N₂O emissions from the catalytic oxidation of ammonia and/or from the NO_x/N₂O abatement units;
 - **adipic acid**, N₂O emissions including from the oxidation reaction, any direct process venting and/or any emissions control equipment;
 - **glyoxal and glyoxylic acid**, N₂O emissions including from the process reactions, any direct process venting and/or any emissions control equipment;
 - **production of caprolactam**, N₂O emissions including from the process reactions, any direct process venting and/or any emissions control equipment.

N₂O 배출 개요 (1)

- EU ETS 지침 부속서 I에 명시된 대로, MRR 부속서 IV 제16절은 화학물질 생산과정에서 발생하는 N₂O 배출량의 측정을 다루고 있음:
 - **질산의 생산**, 암모니아 촉매 산화 그리고/또는 NO_x/N₂O 저감 설비에서 배출되는 N₂O;
 - **아디핀산**, 산화반응 및 기타 직접 공정 환기 그리고/또는 배출 제어장치를 통해 배출되는 N₂O;
 - **글리옥살 및 글리옥실산**, 공정 반응 및 기타 직접 공정 환기 그리고/또는 배출 제어장치를 통해 배출되는 N₂O;
 - **카프로락탐의 생산**, 반응 과정 및 기타 직접 공정 환기 그리고/또는 배출 제어장치를 통해 배출되는 N₂O



N₂O emissions Introduction (2)



- N₂O emitted from the activity “combustion of fuel” is not covered
- N₂O emissions usually have to be determined using a measurement based approach
- The operator shall determine hourly N₂O concentrations [mg/Nm³] in the flue gas from each emission source using a measurement-based methodology at a representative point, after the NOx/N₂O abatement equipment, where abatement is used

N₂O 배출 개요 (2)

- “연료 연소” 과정에서 배출된 N₂O는 포함되지 않음
- 일반적으로 N₂O 배출량은 측정 기반 접근법으로 산정함
- 운영자는 각 배출원별로 발생하는 연도가스에 포함된 N₂O 농도 [mg/Nm³]를 시간별로 도출하기 위하여 대표지점에서 측정한 값을 사용한다. 만약 저감량을 반영하는 경우, NOx/ N₂O 저감 설비를 도입한 이후 측정값을 사용한다.



N₂O emissions CEMS requirements (1)

- The operator shall monitor emissions of N₂O from nitric acid production using continuous emissions measurement (CEMS)
- Requires two elements:
 - Measurement of the GHG concentration
 - Volumetric flow of the gas stream
- Determine emissions for each hour
- Where hourly data not available due to instrument failure etc: conservative substitution data
- Sum up all hourly values over the year
- Then sum up all annual emissions of all emission sources
- Extensive QA/QC measures required
- Corroborating calculations

N₂O 배출 CEMS 기준 (1)

- 사업자는 질산 생산에서 발생하는 N₂O 배출량을 모니터링 할 때, 배출량 연속측정시스템(CEMS)을 적용해야 함.
- 두 가지 필수 요소:
 - GHG 농도 측정
 - 배출 가스의 체적 유량
- 매 시간별 배출량 측정
- 기구 고장 등으로 시간별 배출량 측정이 어려울 경우: 보수적으로 산출된 대체 데이터 이용
- 1년 동안 발생한 시간별 배출량을 합산
- 배출원별 연간 총 배출량을 합산
- 대규모 QA/QC 방안 필요
- 확증

N₂O emissions CEMS requirements (2)

	QAL1	QAL2	QAL3	AST
When?	Before installation of the CEMS	Installation and calibration	During operation	Starting one year after QAL2
Frequency	Once	At least every five years	Continuously	Annually
Who?	Operator	Accredited laboratory	Operator	Accredited laboratory
Relevant standards	EN 14181, EN ISO 14956, EN 15267-3	EN 14181, EN 15259	EN 14181	EN 14181, EN 15259



N₂O 배출 CEMS 기준 (2)

	QAL1	QAL2	QAL3	AST
시기	CEMS 설치 전	설치 및 검교정	작동 중	QAL2부터 1년 후에 시작
빈도	1회	5년마다 최소 1회	지속적으로	연간
담당자	사업자	인가 연구소	사업자	인가 연구소
관련 규정	EN 14181, EN ISO 14956, EN 15267-3	EN 14181, EN 15259	EN 14181	EN 14181, EN 15259



N₂O emissions CEMS requirements (3)

CEMS Operators must apply EN 14181 (“Stationary source emissions – Quality assurance of automated measuring systems”)

- **QAL 1:** Procedure used to demonstrate the potential suitability of the CEMS before it is installed (EN ISO 14956, EN 15267-3)
- **QAL 2:** Obtain uncertainty from the calibration function against a standard reference method (recommended standard for flue gas flow: EN 16911-2)

➤ *Uncertainty obtained by QAL2 (incl. flue gas flow) to be compared to tier requirements in the Regulation*

$$u_{av\ hourly\ emissions} = \sqrt{u_{GHG\ concentration}^2 + u_{flue\ gas\ flow}^2}$$

- **QAL 3:** Ongoing quality control using control charts (e.g. Shewart, CUSUM), determine appropriate maintenance interval and action limits (ref. QAL1)
- **Annual Surveillance Test (AST):** “mini”-QAL 2; confirm that CEMS functions correctly and calibration function valid
- Further readings: see EC Guidance Document 7 on CEMS



N₂O 배출 CEMS 기준 (3)

CEMS 사업자는 EN 14181을 적용해야 함 ("고정 배출원-자동 배출 측정 시스템의 품질 보증")

- **QAL 1:** CEMS 설치 전 잠재적 적합성을 입증하기 위한 절차(EN ISO 14956, EN 15267-3)
- **QAL 2:** 표준방법론에 비교하여 교정값의 불확도를 도출(연도가스유량 권고 기준: EN 16911-2)

➤ QAL2를 통해 도출한 불확도 (연도가스유량 포함)를 규정 상 Tier 기준과 비교

$$u_{\text{시간별평균배출량}} = \sqrt{u_{\text{GHG 농도}}^2 + u_{\text{연도가스흐름}}^2}$$

- **QAL 3:** 제어 차트를 활용한 품질 관리 (예: Shewart, CUSUM), 적절한 보수 기간 및 활동 한계 결정 (QAL1 참조)
- **연간감시테스트(AST, Annual Surveillance Test):** "소규모"-QAL 2; CEMS의 올바른 작동 및 교정기능의 유효성 검사
- 추가 참고자료: 유럽집행위 지침문서 7번 참조



N₂O emissions Verification of CEMS



- Location of stacks / ducts and CEMS
- Process types and variations (N₂O concentrations within calibration range)
- Transfer of readings
- Calculations and aggregation of data
- Checking QC/QA (QAL requirements, AST, frequency and accreditation)
- Uncertainty flue gas flow meets tier requirements



- 굴뚝, 배관 및 CEMS의 위치
- 공정 형태 및 변동 (교정 범위 내 N₂O 농도)
- 판독 데이터의 이전
- 데이터 계산 및 집계
- QC/QA 확인 (QAL 기준, AST, 빈도 및 인증)
- 연도가스유량의 불확도가 Tier기준을 충족하는지 여부



N₂O emissions Calculations (1)

For calculating **CO₂(e) emissions** from N₂O emissions, the operator shall use the following formula:

$$Em = Em(N_2O) \cdot GWP_{N_2O}$$

Where

- Ememissions in tCO₂(e)
- Em(N₂O)emissions of N₂O in tonnes
- GWP_{N₂O}Global warming potential of N₂O

N₂O 배출량을 이용하여 CO₂(e) 배출량을 산출하기 위한 공식:

$$Em = Em(N_2O) \cdot GWP_{N_2O}$$

- Em 배출량(tCO_{2(e)}로 표시)
- Em(N₂O) N₂O 배출량(톤)
- GWP_{N₂O} N₂O의 지구온난화지수



N₂O emissions Calculations (2)

For each emission source where continuous emissions measurement is applied, the operator shall consider the **total annual emissions** to be the sum of all hourly emissions using the following formula:

$$\text{N}_2\text{O emissions}_{\text{annual}} [\text{t}] = \sum [\text{N}_2\text{O conc}_{\text{hourly}} [\text{mg/Nm}^3] * \text{flue gas flow}_{\text{hourly}} [\text{Nm}^3/\text{h}]] * 10^{-9}$$

Where

- N₂O emissions, _{annual} = total annual emissions of N₂O from the emission source in tonnes N₂O
- N₂O conc, _{hourly} = hourly concentrations of N₂O in mg/Nm³ in the flue gas flow measured during operation
- Flue gas flow = flue gas flow determined in Nm³/h for each hourly concentration

N₂O 배출 산정 (2)

연속측정방식을 적용하는 배출원에 대하여, 사업자는 다음의 공식을 적용하여 모든 시간별 배출량을 합산하고 **연간 전체 배출량**을 도출함:

$$N_2O \text{ emissions}_{\text{annual}} [\text{t}] = \sum [N_2O \text{ conc}_{\text{hourly}} [\text{mg/Nm}^3] * \text{flue gas flow}_{\text{hourly}} [\text{Nm}^3/\text{h}]] * 10^{-9}$$

- N₂O 배출량, 연간 = N₂O 배출원의 연간 N₂O 배출량 (톤)
- N₂O 농도, 시간당 = 가동 중 측정한 연도가스유량에 포함되어 있는 N₂O 의 시간별 농도(mg/Nm³)
- 연도가스유량 = 연도가스유량의 시간별 농도(Nm³/h로 표시)

N₂O emissions Calculations (3)

The operator shall calculate **annual average hourly N₂O emissions** for each source where continuous emission measurement is applied using the following equation:

$$\text{N}_2\text{O emissions}_{\text{av hourly}} \text{ [kg/h]} = \frac{\sum(\text{N}_2\text{O conc}_{\text{hourly}} \text{ [mg/Nm}^3\text{]} * \text{flue gas flow[Nm}^3/\text{h}] * 10^{-6})}{\text{Hours of operation[h]}}$$

Where

- N₂O _{emissions, av hourly} = annual average hourly N₂O emissions in kg/h from the source
- N₂O _{conc, hourly} = hourly concentrations of N₂O in mg/Nm³ in the flue gas flow measured during operation
- Flue gas flow = flue gas flow determined in Nm³/h for each hourly concentration

N₂O 배출 산정 (3)

CEM을 적용하는 경우 다음의 공식을 이용하여 각 배출원별로 연평균 단위시간별 N₂O 배출량을 도출:

$$N_2O \text{ emissions}_{\text{av hourly}} [\text{kg/h}] = \frac{\sum (N_2O \text{ conc}_{\text{hourly}} [\text{mg/Nm}^3] * \text{flue gas flow}[\text{Nm}^3/\text{h}] * 10^{-6})}{\text{Hours of operation}[\text{h}]}$$

- N₂O 배출량, 시간 당 평균 = 배출원의 연평균 단위시간별 N₂O 배출량 (kg/h);
- N₂O 농도, 시간 당 = 가동 중에 측정된 연도가스유량에 포함된 단위시간별 N₂O 농도 (mg/Nm³);
- 연도가스유량= 연도가스유량의 시간별 농도 (Nm³/h)

N₂O emissions Calculations (4)



The **flue gas flow** shall be calculated in accordance with the following formula:

$$V_{\text{flue gas flow}} \text{ [Nm}^3/\text{h}] = V_{\text{air}} * (1 - O_{2,\text{air}}) / (1 - O_{2,\text{flue gas}})$$

Where:

- V_{air} = Total input air flow in Nm³/h at standard conditions (sum of all air flows entering the nitric acid production unit)
- $O_{2, \text{air}}$ = Volume fraction of O₂ in dry air [= 0.2095]
- $O_{2, \text{flue gas}}$ = Volume fraction of O₂ in the flue gas



다음의 공식을 적용하여 연도가스유량을 계산:

$$V_{\text{flue gas flow}} \text{ [Nm}^3/\text{h}] = V_{\text{air}} * (1 - O_{2,\text{air}}) / (1 - O_{2,\text{flue gas}})$$

- $V_{\text{공기}}$ = 표준상태에서 투입된 공기의 총량 (Nm³/h);
(질산 생산 설비(unit)에 투입되는 공기의 총합)
- $O_{2,\text{공기}}$ = 건공기 중 O₂ 부피율 [= 0,2095];
- $O_{2,\text{연도가스}}$ = 연도가스 중 O₂ 부피율



PFC emissions Introduction (1)



- PFC emissions are currently only covered by the ETS for the activity “production of primary aluminium”
- Søderberg process and the prebake process
- The gases to be monitored are:
 - tetrafluoromethane (CF_4)
 - hexafluoroethane (C_2F_6)
 - emissions from anode effects as well as fugitive emissions are to be included.



- 현재 PFC 배출의 경우 “1차 알루미늄 생산” 활동에 한하여 ETS규제 적용을 받음.
- Søderberg 공정과 Prebake 공정
- 모니터링이 필요한 가스:
 - 테트라플루오르메탄 tetrafluoromethane (CF_4)
 - 헥사플루오르메탄 hexafluoromethane (C_2F_6).
 - 양극효과로 인한 배출 및 기타 비산 배출도 포함될 예정



- PFC emissions shall be calculated from the emissions measurable in a duct or stack ('point source emissions') as well as fugitive emissions using the collection efficiency of the duct:

$$\text{PFC emissions (total)} = \text{PFC emissions (duct)}/\text{collection efficiency}$$

- The collection efficiency shall be measured when the installation-specific emission factors are determined
- The operator shall calculate emissions of CF_4 and C_2F_6 emitted through a duct or stack using one of the following methods:
 - Method A (slope) where the anode effect minutes per cell-day are recorded
 - Method B (over voltage) where the anode effect overvoltage is recorded



- PFC 배출량은 배관 또는 굴뚝(점원배출:"point source emissions")에서 측정되는 배출량, 그리고 배관의 채집효율성을 이용한 일시적 배출량을 고려하여 산정.

$$\text{PFC emissions (total)} = \text{PFC emissions (duct)}/\text{collection efficiency}$$

- 채집효율성은 사업장 고유의 배출 계수를 도출할 때 측정해야 함.
- 다음 중 하나를 선택하여 배관 또는 굴뚝에서 배출된 CF_4 및 C_2F_6 의 배출량을 측정함:
 - A 측정법 (기울기법): 1일 기준 각 전지별 1분 단위 양극효과를 측정하는 경우;
 - B 측정법 (과전압법): 양극효과의 과전압이 나타난 경우

Calculation Method A – Slope Method

The operator shall use the following equations for determining PFC emissions:

- $\text{CF}_4 \text{ emissions [t]} = \text{AEM} \times (\text{SEF}_{\text{CF}_4}/1000) \times \text{PrAl}$
- $\text{C}_2\text{F}_6 \text{ emissions [t]} = \text{CF}_4 \text{ emissions} * F_{\text{C}_2\text{F}_6}$

Where

- AEM = Anode effect minutes/cell-day
- SEF_{CF_4} = Slope emission factor $[(\text{kg CF}_4/\text{t Al produced})/(\text{anode effect minutes/cell-day})]$
- PrAl = Annual production of primary Aluminium [t]
- $F_{\text{C}_2\text{F}_6}$ = Weight fraction of C_2F_6 ($\text{t C}_2\text{F}_6/\text{t CF}_4$)



A 측정법 – 기울기법

다음의 공식을 활용하여 PFC 배출량을 산정:

- CF_4 배출량 [t] = AEM × (SEF_{CF4}/1,000) × PrAI
- C₂F₆ 배출량 [t] = CF₄ 배출량 * F_{C2F6}
 - AEM = 1일 기준 분당 양극효과/전지;
 - SEF_{CF4} = 기울기 배출계수 [(생산된 알루미늄 톤당 kg CF₄)/(1일 기준 양극효과 시간/전지)].
 - PrAI = 1차 알루미늄의 연간 생산량 [t];
 - F_{C2F6} = C₂F₆ 의 무게분율 (t C₂F₆/t CF₄).



PFC emissions

Method A – slope (2)



- Tier 1 – Technology-specific emission factors

Table 1: Technology-specific emission factors related to activity data for the slope method

Technology	Emission factor for CF ₄ (SEF _{CF4}) [(kg CF ₄ /t Al)/(AE-Mins/cell-day)]	Emission factor for C ₂ F ₆ (F _{C2F6}) [t C ₂ F ₆ /t CF ₄]
Centre Worked Prebake (CWPB)	0,143	0,121
Vertical Stud Søderberg (VSS)	0,092	0,053

- Tier 2 - The operator shall use installation-specific emission factors for CF₄ and C₂F₆ established through continuous or intermittent field measurements. Maximum uncertainty 15%



PFC 배출 A 측정법 – 기울기법 (2)



- Tier 1 – 기술별 배출계수

표 1. 활동 데이터와 관련된 기술별 배출계수(기울기 방법론에 적용)

기술	CF ₄ 배출계수 (SEF _{CF4}) [(kg CF ₄ /t Al)/(Al-Mins/cell-day)]	C ₂ F ₆ 배출계수 (F _{C2F6}) [t C ₂ F ₆ /t CF ₄]
Centre Worked Prebake (CWPB)	0,143	0,121
Vertical Stud Söderberg (VSS)	0,092	0,053

- Tier 2 – CF₄ 및 C₂F₆의 경우 연속적, 혹은 간헐적 측정을 통해 도출한 사업장 고유의 배출 계수를 사용. 최대 불확도 15%



PFC emissions

Method A – slope (3)

The anode effect minutes per cell-day shall express the frequency of anode effects (number anode effects/cell-day) multiplied by the average duration of anode effects (anode effect minutes/occurrence):

- AEM = frequency × average duration



1일 기준 전지별 양극효과는 양극효과의 빈도(1일 기준 양극효과 횟수/전지)를 양극효과의 평균 지속시간(분당 양극효과/횟수)으로 곱한 값이다.

- $AEM = \text{빈도} \times \text{평균 지속시간}$



Calculation Method B – Overvoltage Method

Where the anode effect overvoltage is measured, the operator shall use the following equations for the determination of PFC emissions:

- CF_4 emissions [t] = OVC × (AEO/CE) × PrAI × 0.001
- C_2F_6 emissions [t] = CF_4 emissions × $F_{\text{C}_2\text{F}_6}$

B 측정법 – 과전압법

양극효과 과전압이 측정되는 경우, 하기 공식을 이용하여 PFC 배출량 산정:

- CF_4 배출량 [t] = OVC × (AEO/CE) × PrAI × 0,001
- C_2F_6 배출량 [t] = CF_4 배출량 × $F_{\text{C}_2\text{F}_6}$

- Tier 1 - The operator shall apply technology-specific emission factors

Table 2: Technology-specific emission factors related to overvoltage activity data

Technology	Emission factor for CF ₄ [(kg CF ₄ /t Al)/mV]	Emission factor for C ₂ F ₆ [t C ₂ F ₆ /t CF ₄]
Centre Worked Prebake (CWPB)	1,16	0,121
Vertical Stud Søderberg (VSS)	N.A.	0,053

- Tier 2 - The operator shall use installation-specific emission factors for CF₄ [(kg CF₄/t Al)/(mV)] and C₂F₆ [t C₂F₆/t CF₄] established through continuous or intermittent field measurements

- Tier 1 – 기술별 배출계수 적용

표 2. 과전압 활동 데이터와 관련한 기술별 배출계수

기술	CF_4 배출계수 (SEF _{CF4}) [(kg CF ₄ /t Al)/(AE-Mins/cell-day)]	C ₂ F ₆ 배출계수 (F _{C2F6}) [t C ₂ F ₆ /t CF ₄]
Centre Worked Prebake (CWPB)	0,143	0,121
Vertical Stud Søderberg (VSS)	0,092	0,053

- Tier 2 – CF_4 $[(kg\ CF_4/t\ Al)/(mV)]$ 와 C_2F_6 $[t\ C_2F_6/t\ CF_4]$ 의 경우, 연속적, 혹은 간헐적 측정을 통해 도출한 사업장별 고유의 배출계수를 사용



PFC emissions

Calculating CO₂(e) emissions



For calculating CO₂(e) emissions from CF₄ and C₂F₆ emissions, the operator shall use the following formula:

$$Em = Em(CF_4) \cdot GWP_{CF_4} + Em(C_2F_6) \cdot GWP_{C_2F_6}$$

Where

- Ememissions in t CO2(e)
- Em(CF₄).....emissions of CF4 in tonnes
- Em(C₂F₆).....emissions of C2F6 in tonnes
- GWPGlobal warming potential as listed in MRR Annex VI section 3 Table 6.

Table 6: Global warming potentials

Gas	Global warming potential
N ₂ O	298 t CO ₂ (e)/t N ₂ O
CF ₄	7 390 t CO ₂ (e)/t CF ₄
C ₂ F ₆	12 200 t CO ₂ (e)/t C ₂ F ₆



하기 공식을 이용하여 CF₄ 및 C₂F₆ 배출량을 CO₂(e) 배출량으로 전환:

$$Em = Em(CF_4) \cdot GWP_{CF_4} + Em(C_2F_6) \cdot GWP_{C_2F_6}$$

- Em t CO2(e)로 표시된 배출량
- Em(CF₄).... CF4 배출량(톤)
- Em(C₂F₆)... C2F6 배출량(톤)
- GWP MRR 부속서 VI 제 3절 6번 표에 명시된 지구온난화지수

Table 6: Global warming potentials

Gas	Global warming potential
N ₂ O	298 t CO ₂ (e)/t N ₂ O
CF ₄	7 390 t CO ₂ (e)/t CF ₄
C ₂ F ₆	12 200 t CO ₂ (e)/t C ₂ F ₆



Summary



- Since Phase 3 of EU ETS additional gases added
- Requirements for CEMS based upon international standards (accredited laboratory QAL2, Annual Surveillance Test)
- Mass balance approach for PFC
- More complex verification (competence requirements)

요약

- 유럽 배출권거래제 3기부터 규제 대상 가스 추가
- 연속측정 기준은 국제 기준을 기반으로 수립 (QAL2 인가 실험실, 연간 감시 테스트)
- PFC 의 경우 물질 수지 접근법
- 더욱 복잡해진 검증 (역량 기준)





THANK YOU

EU-Korea ETS Project Team

Location	808, Baeksang-Star Tower 1-Cha, 65 Digitalro 9-ghil, Geumcheon-gu, Seoul, Korea
Office	+ 82-2-870-4900
Email	info@kets-project.eu
Website	www.kets-project.eu