

团 体 标 准

T/CSES 183—2025

医药制造行业挥发性有机物 排放清单编制指南

Guidance manual for compiling the emission inventory of volatile
organic compounds from pharmaceutical industry

2025-03-01 发布

2025-03-01 实施

中国环境科学学会	发 布
中国标准出版社	出 版

目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 一般原则	3
5 清单编制流程	3
6 排放清单评估	7
附录A(资料性) 医药制造行业挥发性有机物排放清单报告	8
附录B(资料性) 医药制造行业挥发性有机物产污系数	10
附录C(资料性) 工艺无组织挥发性有机物排放清单编制方法	14
附录D(资料性) 有机液体储存与调和挥发损失无组织排放清单编制	21
附录E(资料性) 设备密封点泄漏无组织排放清单编制	32
附录F(资料性) 废水集输、储存、处理处置过程无组织排放清单编制	35
附录G(资料性) 冷却塔、循环水冷却系统无组织排放清单编制	37

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东工业大学提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：广东工业大学、重庆市生态环境科学研究院、暨南大学。

本文件主要起草人：陈江耀、安太成、林钦浩、张丹、王伯光、熊举坤。

引 言

医药制造行业是我国精细化工领域重要支柱产业。该行业具有原辅料复杂多变、生产工艺多样、尾气末端处理效率参差不齐、跑冒滴漏现象普遍存在及间隙性生产等特点,导致其大气挥发性有机浓度排放量及组成特征存在较大波动,制约排放清单的准确性。

为贯彻《制药工业大气污染物排放标准》(GB 37823—2019)等相关标准,规范和指导医药制造行业大气挥发性有机物排放清单编制的技术方法、流程、要求和步骤,推动行业清单编制及质量管理等的创新和示范,特制定本文件。

医药制造行业挥发性有机物 排放清单编制指南

1 范围

本文件规定了医药制造行业挥发性有机物排放清单编制的工作程序、技术方法、流程、步骤和报告编制。

本文件适用于指导医药制造行业大气挥发性有机物排放清单核算编制工作。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GBZ/T 160.48 工作场所空气中醇类化合物的测定方法
- GB/T 4754 国民经济行业分类
- GB 14554 恶臭污染物排放标准
- GB 15516 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法
- GB 37823 制药工业大气污染物排放标准
- HJ 2.1 建设项目环境影响评价技术导则总纲
- HJ 2.2 环境影响评价技术导则大气环境
- HJ 31 固定污染源排气中光气的测定 苯胺紫外分光光度法
- HJ 33 固定污染源排气中甲醇的测定 气相色谱法
- HJ 35 固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法
- HJ 36 固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法
- HJ 68 大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法
- HJ 732 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
- HJ 739 环境空气 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法
- HJ 858.1 排污许可证申请与核发技术规范制药工业 原料药制造
- HJ 881 排污单位自行监测技术指南提取类 制药工业
- HJ 882 排污单位自行监测技术指南发酵类 制药工业
- HJ 883 排污单位自行监测技术指南化学合成类 制药工业
- HJ 884 污染源源强核算技术指南 准则
- HJ 992 污染源源强核算技术指南 制药工业
- HJ 1041 固定污染源废气 三甲胺的测定 抑制型离子色谱法
- HJ 1078 固定污染源废气 甲硫醇等8种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法
- HJ 1286 固定污染源废气 非甲烷总烃连续监测技术规范
- HJ 1331 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式催化氧化-氢火焰离子化检测器法

HJ 1332 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 便携式气相色谱-氢火焰离子化检测器法

3 术语和定义

下列术语适用于本文件。

3.1

医药制造行业 pharmaceutical industry

医药制造行业包括化学药品原料药制造、化学药品制剂制造、中药饮片加工、中成药生产、兽用药品制造、生物药品制品制造、卫生材料及医药用品制造、药用辅料及包装材料制造。

3.2

挥发性有机物 volatile organic compounds(VOCs)

参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定确定的有机化合物。在表征 VOCs 总体排放情况时,根据行业特征和环境管理要求,可采用总挥发性有机物(以 TVOC 表示)或非甲烷总烃(以 NMHC 表示)作为污染物控制项目。

[来源:HJ 992—2018,3.2]

3.3

无组织排放 fugitive emission

大气污染物不经过排气筒的无规则排放,包括开放式作业场所逸散,以及通过缝隙、通风口、敞开门窗和类似开口(孔)的排放等。

[来源:GB 37823—2019,3.16]

3.4

有组织排放 exhaust emission

大气污染物经过排气筒有规则的排放。

3.5

实际测量法 field measurement method

通过现场测定得到的污染物产生或排放相关数据,进而核算出污染物单位时间产生量或排放量的方法,包括自动监测实测法和手工监测实测法。

[来源:HJ 884—2018,3.10,有修改]

3.6

产污系数法 pollutant-generation coefficient method

根据不同的原辅料及燃料、产品、工艺、规模,选取相关行业污染源源强核算技术指南给定的产污系数,依据单位时间产品产量计算出污染物产生量,并结合所采用治理措施情况,核算污染物单位时间排放量的方法。

[来源:HJ 884—2018,3.11]

3.7

类比法 analogy method

对比分析在原辅料及燃料成分、产品、工艺、规模、污染控制措施、管理水平等方面具有相同或类似特征的污染源,利用其相关资料,确定污染物浓度、废气量、废水量等相关参数进而核算污染物单位时间产生量或排放量,或者直接确定污染物单位时间产生量或排放量的方法。

[来源:HJ 884—2018,3.9]

4 一般原则

- 一般原则包括以下内容：
- a) 遵循国家有关法规、标准和规范,体现标准的科学性、规范性和一致性,标准要和国家现有相关规范性文件相协调,避免冲突；
 - b) 突出医药制造行业挥发性有机物排放清单编制的适用性和可操作性,具备充分的理论科学基础和实际应用推广价值见附录 A 的表 A. 1；
 - c) 充分考虑医药制造行业产排污环节、特征挥发性有机物以及废气处理工艺,保证解析结果的可靠,见附录 B 的表 B. 1~表 B. 4。

5 清单编制流程

5.1 基本流程

医药制造行业挥发性有机物排放清单编制流程包括有组织 and 无组织污染源识别、污染物确定、核算方法和清单评估等,其编制流程图参见图 1。

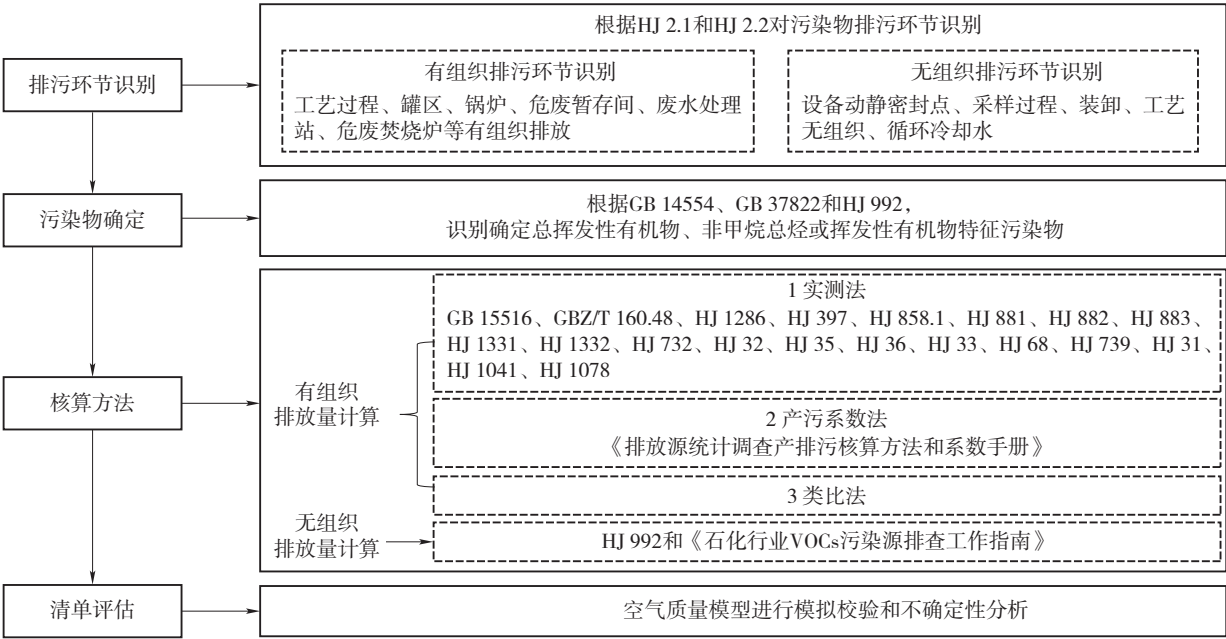


图 1 清单编制流程图

5.2 污染源识别

医药制造行业挥发性有机物识别涵盖所有可能产生大气挥发性有机物废气的场所、设备或装置。大气挥发性有机物污染源识别符合 HJ 2.1 和 HJ 2.2 等标准。根据挥发性有机物排放环节：生产、装卸、储存、运输和治理措施,其主要污染源包括工艺过程排放、罐区、锅炉、危废暂存间、废水处理站、危废焚烧炉等有组织排放,以及设备动静密封点、采样过程、装卸、工艺无组织、循环冷却水等无组织排放(见表 1)。

5.3 污染物确定

医药制造行业各污染源排放总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物包含 GB 14554、

GB 37823 和 HJ 992 涉及的污染物(见表 1)。

表 1 医药制造行业总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物
特征污染物^a产生量或排放量计算选取

生产类别	排污环节	处理方式	排放清单方法选取 次序表
化学药品原料药制造、化学药品制剂制造、兽用药品制造、中药饮片加工和中成药生产以及生物药品、卫生材料及医药用品、药用辅料及包装材料制造等	工艺过程	有组织排放	1. 实测法 2. 排污系数法或式法 3. 类比法
公辅设施	罐区	有组织排放	
	锅炉	有组织排放	
	废水处理站	有组织排放	
	危废暂存间	有组织排放	
	危废焚烧炉	有组织排放	
其他排污环节		无组织排放 ^b	
		非正常排放废气	
^a 根据 GB 14554、GB 37823 和 HJ 992 涉及总挥发性有机物、非甲烷总烃和苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、苯乙烯、酚类、甲醛、乙醛、丙烯腈、丙烯醛、甲醇、正丁醇、苯胺类、氯苯类、硝基苯类、氯乙烯、光气、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、三甲胺、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳等特征污染物。 ^b 无组织废气 VOCs 的排放源强主要包括工艺无组织、罐区、设备动静密封点、采样过程、装卸、循环冷却水排放等环节。			

5.4 筛选核算方法

医药制造行业中的工艺过程、锅炉、危废焚烧炉、废水处理站、罐区和危废暂存间有组织排放口的总挥发性有机物、非甲烷总烃或大气挥发性有机物特征污染物排放量的编制方法包括实测法、排污系数法或式法和类比法等,编制方法按优先次序选取,见表 1。若无法采用优先方法的,给出合理理由。根据现场勘查情况及相关的技术规范,废气排气筒,给出监测点所在截面的几何尺寸,见表 A.1。对于安全防护措施无法落实的排放口可不布点监测。

无组织挥发性有机物排放量编制方法可参考 HJ 992 和《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》。

5.4.1 有组织排放自动监测数据核算

采用自动监测数据进行总挥发性有机物或非甲烷总烃排放清单核算时,污染源总挥发性有机物或非甲烷总烃自动监测系统及数据需符合 HJ 1286 等规范。

按式(1)进行产生/排放量核算。

$$E = \sum_{i=1}^t (C_i \times Q_i \times t) \times 10^{-9} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- E ——核算时段内主要排放口总挥发性有机物或非甲烷总烃实际产生排放量,单位为吨(t);
 C_i ——总挥发性有机物或非甲烷总烃在第 i 小时标准状态下干烟气量对应的实测平均排放浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);
 Q_i ——第 i 小时的标准状态下干排气量,单位为立方米每小时(m^3/h);
 t ——核算时段内总挥发性有机物或非甲烷总烃排放时间,单位为小时(h)。

5.4.2 有组织排放手工监测数据核算

采用执法监测、排污单位自行监测等手工监测方式获得的数据进行污染源源强核算时,在核算时段内废气中总挥发性有机物、非甲烷总烃监测频次,监测期间生产工况、数据等符合 HJ 397、HJ 858.1、HJ 881、HJ 882、HJ 883、HJ 1331 和 HJ 1332 等标准。

废气苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三甲苯、苯乙烯、丙烯腈、氯苯类、氯乙烯、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯采集需符合 HJ 732 等规范。

废气酚类采集需符合 HJ 32 等规范。

废气甲醛采集需符合 GB 15516 等规范。

废气乙醛采集需符合 HJ 35 等规范。

废气丙烯醛采集需符合 HJ 36 等规范。

废气甲醇采集需符合 HJ 33 等规范。

废气苯胺采集需符合 HJ 68 等规范。

废气硝基苯采集需符合 HJ 739 等规范。

废气光气采集需符合 HJ 31 等规范。

废气三甲胺采集需符合 HJ 1041 等规范。

废气正丁醇采集需符合 GBZ/T 160.48 等规范。

废气甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳采集需符合 HJ 1078 等规范。

废气中总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物产生/排放量采用式(2)。

$$E = \sum_{i=1}^n (C_i \times Q_i \times t) \times 10^{-9} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

E ——核算时段内主要排放口总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物的实际产生/排放量,单位为吨(t);

C_i ——总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物在第 i 小时标准状态下干烟气量对应的实测平均产生/排放浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

Q_i ——第 i 小时的标准状态下干排气量,单位为立方米每小时(m^3/h);

t ——核算时段内总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物排放时间,单位为小时(h);

n ——核算时段内最低监测频次,无量纲。

对于连续性生产,在核算时段内的废气总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物排放速率视为恒定,总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物的排放量等于排放速率与排放时间的乘积。

对于同一物质,多条连续生产线合并排气筒排放的总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物排放速率等于各条生产线排放速率之和,总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物排放总量等于各条生产线排放速率之和与排放时间的乘积。

对于多条非连续生产线错时排污时的情况,合并排气筒排放的污染物源强应依据错时生产方案核算最大排放速率和平均排放速率。总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物的排放总量可以通过各条生产线排放清单的总和来计算,也可按核算时段内的平均排放速率与排放时间的乘积计算。

对于批次间歇式生产,在核算时段内的总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物排放速率不恒定,总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物排放清单等于各批次排放清单之和,单批次排放清单等于单批次生产排放速率与对应单批次排放时间的乘积。

5.4.3 有组织排放产污系数法

计算医药制造行业某一操作单元总挥发性有机物或非甲烷总烃的产生量时,可参考《排放源统计调查产排污核算方法和系数手册》中的“化学药品原料药制造行业系数手册”“生物药品制造行业系数手册”“卫生材料及医药用品制造行业系数手册”“中药饮片加工行业系数手册”“中成药生产行业系数手册”“药用辅料及包装材料行业系数手册”等。

核算时段内废气中总挥发性有机物或非甲烷总烃特征污染物产生/排放量采用式(3)。

$$E_i = P_{\text{污}} \times M_i \times (1 - \eta_i) \times k_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

E_i ——工段*i*某污染物排放量,单位为吨(t);

$P_{\text{污}}$ ——工段总挥发性有机物或非甲烷总烃对应的产污系数;

M_i ——工段产品产量,单位为吨(t);

η_i ——治理技术平均去除效率;

k_i ——治理设施实际运行率。

产污系数、治理技术平均去除效率见附录A。

5.4.4 类比法

对于同一企业有多个同类型的废气污染源时,总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物可类比本企业同类型废气污染源的实测数据进行编制。总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物产生量的核算,可类比符合类比条件的现有装置总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物有效实测数据和设施参数进行核算。类比条件包括:

- a) 原燃料的类别相同且与污染物排放相关的成分相似(差异不超过10%);
- b) 辅料类型相同、产品类型相同;
- c) 生产工艺相同或类似;
- d) 中成药制造、中药饮片加工、发酵类原料药生产能力规模差异不超过50%,化学合成类、提取类药品及生物工程类药品生产能力规模差异不超过30%。

5.4.5 工艺无组织排放量编制方法

工艺无组织排放大气挥发性有机物的产生量主要由反应釜充装、加热、真空操作、过滤、离心分离、蒸馏、泄压、溶剂回收、清洗及吹扫、工艺过程中以化学反应方式产生气体并释放等不同的操作单元组成。计算可参照HJ 992,计算式见附录B。

5.4.6 有机液体储存与调和挥发损失无组织排放量编制方法

计算罐区废气、装卸排放总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物的产生量时,可参考《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》中有机液体储存与调和挥发损失、有机液体装卸挥发损失中的式法,计算式见附录C。

5.4.7 设备动静密封点无组织排放量编制方法

计算设备动静密封点排放总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物的产生量时,可参考《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》中设备动静密封点泄漏中的系数,计算式见附录D。

5.4.8 采样过程无组织排放量编制方法

采样过程的挥发性有机物产生量计算依据设备动静密封点的计算方法。密闭式采样或等效设施的排放速率可采用相关方程法。采样瓶与采样口连接的,采用“连接件”泄漏系数计算挥发性有机物产生量;采样瓶不与采样口连接的,采用“开口管线”泄漏系数计算挥发性有机物产生量。开口式采样的排放速率采用系数法。采样过程中排出的置换残液或气未经处理直接排入环境的,采用“采样连接系统”和“开口管线”系数分别计算挥发性有机物产生量;置换残液或气排入收集处理设施的,采用“开口管线”系数计算挥发性有机物产生量。计算式见附录E。

5.4.9 废水集输、储存、处理处置过程无组织排放量编制方法

计算废水集输、储存、处理处置过程逸散无组织排放总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物的产生量时,可参考《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》中废水集输、储存、处理处置过程逸散系数,计算式见附录F。

5.4.10 冷却塔、循环水冷却系统无组织排放量编制方法

冷却水是热交换系统和冷凝器中载热介质,通过冷却塔冷却降温而循环使用。由于热交换系统等设备管路的泄漏,有机物通常由高压一侧通过裂缝泄漏至冷却循环水中,而产生挥发性有机物。冷却塔、循环水冷却系统的挥发性有机物产生量计算方法可参考《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》中冷却塔、循环水冷却系统的系数,计算式见附录H。

6 排放清单评估

医药制造行业挥发性有机物排放清单的评估与验证可通过空气质量模型进行模拟校验等方法进行以及不确定性分析。

- a) 排放清单的可靠性,需结合模型、观测等进行验证。具体方法是利用空气质量模型模拟并与同时段空气质量观测结果比较,对排放清单进行校验。
- b) 不确定性分析可采用蒙特卡洛方法评估排放总量的置信区间。不确定性分析可用于重要污染源信息的甄别,评估排放清单的可靠性。

附录 A
(资料性)
医药制造业挥发性有机物排放清单报告

医药制造业挥发性有机物排放清单统计核实参数和计算结果见表 A. 1。

表 A.1 医药制造业挥发性有机物排放清单统计核实参数和计算结果

公司名称	生产类型	工序	排放类型	污染源	排气筒采样信息				挥发性有机物产生				处理措施		挥发性有机物排放				年排放时间 h	年排放量 t/a
									核算方法	废气量 m ³ /h	浓度 mg/m ³	产生量 kg/h	处理工艺	工艺处理效率 %	核算方法	废气量 m ³ /h	浓度 mg/m ³	产量 kg/h		
A	化学药品	生产线 1	有组织	烟卤排放口	采样时间		排气筒高度													
					采样位置		烟温													
					烟道截面积		烟气流速													
					含湿量		标干气量													
		生产线 2	有组织	烟卤排放口	采样时间		排气筒高度													
					采样位置		烟温													
					烟道截面积		烟气流速													

表 A.1 医药制造行业挥发性有机物排放清单统计核实参数和计算结果（续）

公司名称	生产类型	工序	排放类型	污染源	排气筒采样信息				挥发性有机物产生				处理措施		挥发性有机物排放				年排放时间 h	年排放量 t/a
A	化学药品	生产线2	有组织	烟卤排放口	含湿量		标干气量		核算方法	废气量 m³/h	浓度 mg/m³	产生量 kg/h	处理工艺	工艺处理效率 %	核算方法	废气量 m³/h	浓度 mg/m³	产量 kg/h		
				蒸馏、泄压等生产工艺过程																
			无组织																	
		公辅设施	有组织	烟卤排放口	采样时间		排气筒高度													
					采样位置		烟温													
					烟道截面积		烟气流速													
					含湿量		标干气量													
			无组织	罐区、采样过程排放等过程																

附 录 B

(资料性)

医药制造行业挥发性有机物产污系数

医药制造行业挥发性有机物产污系数及相关数据见表 B.1～表 B.4。

表 B.1 化学药品原料药生产挥发性有机物产污系数及末端治理技术和效率

产品 名称	原料名称	工艺 名称	污染物 指标	参考 k 值 计算式	规模等级	系数 单位	产污 系数	末端治理技术	末端治 理技术 平均去 除效率 %	
化学 药品 原料药	化学原料及 化学制品、 医药中间体	化学 合成	挥发性有 机物废气	k =治理 设施运行 时间 (小时)/ 正常生产 时间 (小时)	$\geq 1\,000$ 吨/年	千克/吨 产品	78.80	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	20	
								冷凝法	36	
								吸收+分流	44	
								吸附+蒸气解析	48	
								蓄热式催化燃烧法	58	
					200 吨/年~ 1 000 吨/年		125.70	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	20	
								冷凝法	25	
								吸收+分流	42	
								吸附+蒸气解析	44	
								蓄热式催化燃烧法	45	
					< 200 吨/年		269.10	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	20	
								冷凝法	25	
								吸收+分流	40	
								吸附+蒸气解析	43	
								蓄热式催化燃烧法	52	
	发酵培养基 玉米、 蛋白粉(浆)、 淀粉、 葡萄糖等	发酵			$\geq 1\,000$ 吨/年		38.70	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	20	
								冷凝法	35	
								吸收+分流	56	
								吸附+蒸气解析	60	
								蓄热式催化燃烧法	63	
					200 吨/年~ 1 000 吨/年		95.60	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	18	

表 B.1 化学药品原料药生产挥发性有机物产污系数及末端治理技术和效率 (续)

产品名称	原料名称	工艺名称	污染物指标	参考 k 值 计算式	规模等级	系数单位	产污系数	末端治理技术	末端治理技术 平均去除效率 %	
化学药品原料药	发酵培养基 玉米、 蛋白粉(浆)、 淀粉、 葡萄糖等	发酵	挥发性有机物废气	k =治理设施运行 时间(小时)/ 正常生产 时间(小时)	200吨/年~ 1 000吨/年	千克/吨 产品	95.60	冷凝法	30	
								吸收+分流	48	
								吸附+蒸气解析	54	
								蓄热式催化燃烧法	56	
					<200 吨/年		278.20	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	16	
								冷凝法	30	
								吸收+分流	40	
	不分规模				10.20		吸附+蒸气解析	42		
							蓄热式催化燃烧法	47		
							无末端处理设施	0		
							低温等离子体	20		
	化学原料及 化学制品、 医药中间体	酶法 合成			10.20		冷凝法	35		
							吸收+分流	56		
							吸附+蒸气解析	60		
							蓄热式 催化燃烧法	63		

注：如果采用多级串联治理设施,各级去除效率为 $\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_n$,其总效率为: $\eta_T=1-(1-\eta_1)(1-\eta_2)\cdots(1-\eta_n)$ 。

表 B.2 生物药品生产挥发性有机物产污系数及末端治理技术和效率

产品名称	原料名称	工艺名称	污染物指标	参考 k 值 计算式	规模等级	系数单位	产污系数	末端治理技术	末端治理技术平均去除效率 %
生物药品	原核、真核 发酵培养 基玉米、蛋 白粉(浆)、 酵母素、 生物氮素、 淀粉等	生物 发酵 工艺	挥发性有机物 废气	k =治理设 施运行时间 (小时)/ 正常生产 时间(小时)	$\geq 10\,000$ 千克/年	克/千克 产品	580.12	无末端处理设施	0
								低温等离子体	20
								冷凝法	25
								吸附+蒸气解析	45
								蓄热式 催化燃烧法	55

表 B.2 生物药品生产挥发性有机物产污系数及末端治理技术和效率（续）

产品名称	原料名称	工艺名称	污染物指标	参考 k 值 计算式	规模等级	系数单位	产污系数	末端治理技术	末端治理技术平均去除效率%	
生物药品	原核、真核发酵培养基玉米、蛋白粉(浆)、酵母素、生物氮素、淀粉等	生物发酵工艺			1 000 千克/年～ 10 000 千克/年	克/千克产品	2 837.70	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	20	
								冷凝法	25	
								吸附+蒸气解析	43	
								蓄热式催化燃烧法	52	
					<1 000 千克/年		5 819.22	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	18	
								冷凝法	25	
								吸附+蒸气解析	42	
								蓄热式催化燃烧法	47	
生物药品 (不含血液制品)	动物组织或器官	生化提取工艺	挥发性有机物废气	k =治理设施运行时间 (小时)/ 正常生产时间(小时)	\geq 1 000 千克/年		399.54	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	20	
								冷凝法	30	
								吸附+蒸气解析	42	
								蓄热式催化燃烧法	47	
					<1 000 千克/年		30 000	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	20	
								冷凝法	30	
								吸附+蒸气解析	60	
								蓄热式催化燃烧法	65	
血液制品	血液				所有规模		3 107.53	无末端处理设施	0	
								低温等离子体	18	
								冷凝法	30	
								吸附+蒸气解析	42	
								蓄热式催化燃烧法	47	

表 B.3 基因工程药物和疫苗生产挥发性有机物产污系数

产品 名称	原料名称	工艺 名称	污染物 指标	参考 k 值 计算式	规模等级	系数 单位	产污 系数	末端治理 技术	末端治 理技术 平均去 除效率 %
基因工 程药物 和疫苗	微生物及 微生物代 谢产物或 动物血清	生物工 程工艺	挥发性有 机物废气	k ＝治理设 施运行时间 (小时)/ 正常生产 时间(小时)	$\geq 10\,000$ 千克/年		161.49	无末端处理 设施	0
								低温等 离子体	18
								冷凝法	30
								吸附＋蒸气 解析	42
					1 000 千克/年～ 10 000 千克/年		232.99	蓄热式催化 燃烧法	47
					200 千克/年～ 1 000 千克/年		2 220		
					<200 千克/年		5 527.42		

表 B.4 卫生材料及医药用品生产挥发性有机物产污系数

产品 名称	原料名称	工艺 名称	污染物 指标	参考 k 值 计算式	规模等级	系数 单位	产污 系数	末端治理技术	末端治 理技术 平均去 除效率 %
卫生料 及医药 用品	化学药品 原料药	固体制剂	挥发性 有机物 废气	k =治理 设施运行 时间(小时)/ 正常生产时 间(小时)	$\geq 1\,000$ 吨/年	千克/吨 产品	8.008 0	无末端处理设施	0
								低温等离子体	20
								吸收+分流	44
								吸附+蒸气解析	48
					200 吨/年~ 1 000 吨/年		9.73	无末端处理设施	0
								低温等离子体	20
								吸收+分流	42
								吸附+蒸气解析	45
					<200 吨/年		11.72	无末端处理设施	0
								低温等离子体	20
								吸收+分流	40
								吸附+蒸气解析	43
药用 明胶	脱脂 牛骨、 猪骨 骨粒等	碱法		所有规模		0.08	无末端处理设施	0	
							低温等离子体	18	
							光解	24	
							吸附+蒸气解析	36	
							吸附/催化燃烧法	36	

附录 C

(资料性)

工艺无组织挥发性有机物排放清单编制方法

C.1 投料

在工艺过程中,向反应釜、容器等设备投加有机溶剂等挥发性工艺物料时,通过设备排放口排放的挥发性有机物的量与投料量,以及投加物料或设备中已有的物料组分的平衡蒸气压、相关蒸气的饱和度有关。可基于理想气体定律,根据式(C.1)计算投料过程中挥发性有机物的产生量。

$$D_i = \frac{P_i V}{RT} M_i \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

D_i ——核算期内投料过程挥发性有机物*i*的产生量,单位为千克(kg);

P_i ——温度为*T*的条件下,挥发性有机物*i*的蒸气压,单位为千帕(kPa);

V ——投料过程中置换出的蒸气体积,即投料量,单位为立方米(m³);

R ——理想气体常数,8.314 J/(mol·K);

T ——充装液体的温度,单位为开尔文(K);

M_i ——挥发性有机物*i*的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

当向空容器投加的溶剂或液体物料为纯物质时,挥发性有机物*i*的蒸气压*p_i*;即为该物质在温度*T*条件下的饱和蒸气压,可通过各类物性数据手册查询,或采用安托因方程计算。当向空容器投加的液体物料为混合物时,根据拉乌尔定律,通过组分*i*的摩尔分数计算蒸气压*P_i*,见式(C.2)。

$$p_i = x_i r_i P_i \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

p_i ——温度*T*条件下,组分*i*的蒸气压,单位为千帕(kPa);

x_i ——组分*i*的摩尔分数,量纲=1的量。当向已有物料B的容器中投加物料A时,如两种物料相溶,按照式(C.3)或式(C.4)计算组分*i*的平均摩尔分数;

r_i ——组分*i*的活度系数,理想状态下取值为1,对于非理想溶液,可采用活度系数对组分*i*的蒸气压进行修正;

P_i ——组分*i*纯物质的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa)。

投料过程中,投加物料A或容器中已有物料B的组分*i*的平均摩尔分数按照式(C.3)或式(C.4)计算。

$$\bar{x}_{i,A} = \bar{\varphi}_A \times x_{0,i} \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

式中:

$\bar{x}_{i,A}$ ——投料过程中,投加物料A中组分*i*的平均摩尔分数,量纲=1的量;

$\bar{\varphi}_A$ ——投料过程中,投加物料A的平均稀释系数,量纲=1的量;

$x_{0,i}$ ——投加物料A中组分*i*的摩尔分数,量纲=1的量。

$$\bar{x}_{i,B} = \bar{\varphi}_B \times x_{0,i} \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

式中:

$\bar{x}_{i,B}$ ——投料过程中,容器内已有物料B中组分*i*的平均摩尔分数,量纲=1的量;

$\bar{\varphi}_B$ ——投料过程中,容器内已有物料B的平均稀释系数,量纲=1的量;

$x_{0,i}$ ——容器内已有物料B中组分*i*的摩尔分数,量纲=1的量。

投加物料 A 的平均稀释系数按照式 (C.5) 计算, 容器中已有物料 B 的平均稀释系数按照式 (C.6) 计算。

$$\bar{\varphi}_A = 1 + \frac{N_B}{N_A} \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \quad \dots\dots\dots (C.5)$$

式中:

$\bar{\varphi}_A$ ——投加物料 A 的平均稀释系数, 量纲=1 的量, 如投料采用喷溅式充装方法, 则取值为 1;

N_A ——投加物料 A 的摩尔数, 单位为摩尔 (mol);

N_B ——容器内已有物料 B 的摩尔数, 单位为摩尔 (mol)。

$$\bar{\varphi}_B = -\frac{N_B}{N_A} \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \quad \dots\dots\dots (C.6)$$

式中:

$\bar{\varphi}_B$ ——容器内已有物料 B 的平均稀释系数, 量纲=1 的量;

N_A ——投加物料 A 的摩尔数, 单位为摩尔 (mol);

N_B ——容器内已有物料 B 的摩尔数, 单位为摩尔 (mol)。

C.2 加热

用理想气体定律和气-液平衡原理核算反应器、蒸馏设备、相似类型工艺设备加热过程中挥发性有机物 i 的排放量。核算基于以下假设条件: 加热过程中设备是密闭的, 产生的挥发性有机物蒸气通过工艺排放口排放; 加热过程中不向设备投加物料; 挥发性有机液体物料与蒸气达到气液平衡状态, 见式 (C.7)、式 (C.8)。

$$D_i = \left[N_{\text{avg}} \ln \left(\frac{P_{\text{nc},1}}{P_{\text{nc},2}} \right) - (n_{i,2} - n_{i,1})_{\text{设备}} \right] M_i \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (C.7)$$

$$N_{\text{avg}} = \frac{1}{2} (n_1 + n_2) \quad \dots\dots\dots (C.8)$$

式中:

D_i ——加热过程中挥发性有机物 i 的产生量, 单位为千克 (kg);

M_i ——挥发性有机物 i 的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol);

N_{avg} ——加热过程中设备顶部空间蒸气平均摩尔数, 单位为摩尔 (mol);

$P_{\text{nc},1}$ ——初始温度 T_1 时设备顶部空间中不凝气的分压, 单位为千帕 (kPa);

$P_{\text{nc},2}$ ——加热终止温度 T_2 时设备顶部空间中不凝气的分压, 单位为千帕 (kPa);

$n_{i,1}$ ——初始温度 T_1 时设备顶部空间中挥发性有机物 i 的摩尔数, 单位为摩尔 (mol);

$n_{i,2}$ ——加热终止温度 T_2 时设备顶部空间中挥发性有机物 i 的摩尔数, 单位为摩尔 (mol);

n_1 ——初始温度 T_1 时设备顶部空间中气体的总摩尔数, 单位为摩尔 (mol);

n_2 ——加热终止温度 T_2 时设备顶部空间中气体的总摩尔数, 单位为摩尔 (mol)。

n_1 、 n_2 、 $n_{i,1}$ 、 $n_{i,2}$ 均可利用理想气体方程式 (C.9) 计算。计算 $n_{i,1}$ 、 $n_{i,2}$ 时, 将初设温度 T_1 或加热终止温度 T_2 , 以及对应温度下的挥发性有机物 i 的蒸气压代入计算。计算 n_1 、 n_2 时, 将初设温度 T_1 或加热终止温度 T_2 , 以及系统总压代入式计算。

$$n_i = \frac{p_i V}{RT} \quad \dots\dots\dots (C.9)$$

式中:

n_i ——气体摩尔数, 单位为摩尔 (mol);

p_i ——温度 T 条件下气体的蒸气压, 单位为帕 (Pa);

V ——设备上部空间体积,单位为立方米(m^3);

R ——理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$;

T ——液体温度,单位为开尔文(K)。

$P_{\text{nc},1}$ 、 $P_{\text{nc},2}$ 为在一定温度条件下,设备上部空间不凝气(例如空气、氮气等)的分压,可按照式(C.10)计算。

$$P_{\text{nc}} = P_{\text{sys}} - P_i \quad \dots\dots\dots (\text{C.10})$$

式中:

P_{nc} ——在一定温度条件下,设备上部空间不凝气(例如空气、氮气等)的分压,单位为帕(Pa);

P_{sys} ——温度 T 条件下气体的蒸气压,单位为千帕(kPa);

P_i ——温度 T 条件下挥发性有机物气体 i 的蒸气压,单位为帕(Pa)。

C.3 真空操作

真空操作使用下列关系式计算释放气中每一个挥发性单物质的产生量,见式(C.11)。

$$D_i = N_{\text{nc}} \times \frac{P_i}{P_{\text{ac}}} \times M_i \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (\text{C.11})$$

式中:

D_i ——核算期内挥发性有机物 i 的产生量,单位为千克(kg);

M_i ——挥发性有机物 i 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

N_{nc} ——用真空泵从系统中脱除的不凝气(例如空气、氮气等)的总摩尔数,单位为摩尔(mol),按式(C.12)计算;

P_i ——挥发性有机物 i 的蒸气压,单位为千帕(kPa)。

P_{ac} ——在溶剂饱和分压条件下不凝气的分压,单位为千帕(kPa)。

真空泵从系统中脱除的不凝气组分的总摩尔数 N_{nc} ,可由式(C.12)计算。

$$N_{\text{nc}} = N_{\text{nc}-\text{泄漏}} + N_{\text{nc}-\text{置换}} + N_{\text{nc}-\text{加入}} \quad \dots\dots\dots (\text{C.12})$$

式中:

N_{nc} ——用真空泵从系统中脱除的不凝气(例如空气、氮气等)的总摩尔数,单位为摩尔(mol);

$N_{\text{nc}-\text{泄漏}}$ ——泄漏到系统中空气的摩尔数,可根据真空泵的设计抽率、抽真空操作时间计算泄漏到系统中的空气体积,再结合系统操作压力和温度等参数计算,单位为摩尔(mol);

$N_{\text{nc}-\text{置换}}$ ——由冷凝物置换的空气摩尔数,可根据冷凝液的回收量、空气等不凝气分压计算,单位为摩尔(mol);

$N_{\text{nc}-\text{加入}}$ ——作为吹扫气加入的空气或氮气的摩尔数,可根据吹扫氮气速率和吹扫时间计算进入系统中的吹扫气体积,再结合操作压力和温度等参数计算,单位为摩尔(mol)。

C.4 清洗过程/气体吹扫

C.4.1 净化或气体吹扫空反应釜

可以确定用气体吹扫净化前次使用后含有残留物的反应釜化合物的产生量,见式(C.13)。

$$D_i = \frac{P_{i,1}V}{RT} (1 - e^{-Ft/v}) M_i \quad \dots\dots\dots (\text{C.13})$$

式中:

D_i ——核算期内蒸气置换挥发性有机溶剂 i (单物质)的产生量,单位为千克(kg);

M ——挥发性有机物 i 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

- $P_{i,1}$ ——挥发性有机物 i 在初始条件下的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);
 V ——空置时反应釜的气相空间体积,单位为立方米(m^3);
 R ——理想气体常数,8.314 J/(mol·K);
 T ——前期充装液体的温度,单位为摄氏度($^{\circ}\text{C}$);
 F ——吹扫气体流量,单位为立方米每小时(m^3/h);
 t ——净化吹扫持续的时间,单位为小时(h)。

C.4.2 有物料反应釜的净化和吹扫

$$D_i = \frac{M_i S_i F_i P_{\text{sys}}}{RT} \times t \quad \dots\dots\dots (\text{C. 14})$$

式中:

- D_i ——核算期内蒸气置换挥发性有机物 i 的产生量,单位为千克(kg),见式(C. 14);
 M_i ——挥发性有机物 i 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
 S_i ——排放气中 VOCs 的饱和度,其值一般在 0~1.0 之间。1.0 表示排放气与容器内挥发性组分达到平衡,按式(C. 15)计算;
 F_i ——在饱和蒸气压条件下挥发性有机物 i 的体积流量,可按照式(C. 17)计算,单位为立方米每秒(m^3/s);
 P_{sys} ——系统压力,单位为千帕(kPa);
 R ——理想气体常数,8.314 J/(mol·K);
 T ——容器内液体的温度,单位为开尔文(K);
 t ——吹扫持续的时间,单位为秒(s)。

饱和度系数 S_i :

$$S_i = \frac{-(K_i A + F_{\text{nc}}) + \sqrt{(K_i A + F_{\text{nc}})^2 + 4F_i K_i A}}{2F_i} \quad \dots\dots\dots (\text{C. 15})$$

式中:

- S_i ——吹扫排气中挥发性有机物的饱和度系数,量纲=1的量;
 K_i ——挥发性有机物 i 的传质系数,按照式(C. 19)计算,单位为米每秒(m/s);
 A ——液体表面积,单位为平方米(m^2);
 F_{nc} ——不凝气的体积流量,单位为立方米每秒(m^3/s);
 F_i ——在饱和蒸气压条件下挥发性有机物 i 的体积流量,可按照式(C. 16)计算,单位为立方米每秒(m^3/s)。

其中:

$$K_i = K_0 \left(\frac{M}{M_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots\dots (\text{C. 16})$$

式中:

- K_i ——挥发性有机物 i 的传质系数,单位为米每秒(m/s);
 K_0 ——参考组分(一般为水)的传质系数,单位为米每秒(m/s);
 M_i ——挥发性有机物 i 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
 M ——参考组分的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

在饱和蒸气压条件下,挥发性有机物 i 的体积流量,可按照式(C. 17)计算:

$$F_i = F_{\text{nc}} \frac{P_i}{P_{\text{nc}}} = F_{\text{nc}} \times \frac{P_i}{P_{\text{sys}} - P_i} \quad \dots\dots\dots (\text{C. 17})$$

式中:

F_{nc} ——不凝气的体积流量,单位为立方米每秒(m^3/s);

F_i ——在饱和蒸气压下挥发性有机物*i*的体积流量,单位为立方米每秒(m^3/s);

P_i ——挥发性有机物*i*的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);

P_{nc} ——在饱和溶剂分压条件下不凝气的分压,单位为千帕(kPa);

P_{sys} ——系统压力,单位为千帕(kPa);

在容器内液体物料为多组分液体混合物情况下,可采用式(C.18)计算液体物料中每一种挥发组分的饱和度系数。

$$S_{i+1} = \frac{K_i A}{K_i A + F_{nc} + S_i F_i + S_j F_j + \dots + S_n F_n} \quad \dots\dots\dots (\text{C.18})$$

式中*i*是要计算饱和度的物质,*j*到*n*表示液体中其他组分。用迭代法解式(18),给每一个组分的原始*S*值赋初始值1.0。每一个组分计算的*S*值用于下一次迭代的起点。最终,当计算的每一个组分的饱和度*S*与上次迭代计算值相同,计算过程终止。

C.5 泄压/降压

在压力过滤机排渣、压力反应釜卸料等间断式操作过程中,泄压过程中挥发性有机物的产生量按式(C.19)计算。计算基于以下假设:系统的泄压过程是线性的;泄压过程中挥发性有机液体和气体的温度不变;泄压过程中气相空间内挥发性有机物达到气液平衡状态;忽略泄压过程中进入系统的空气。

$$D_i = \frac{VP_i}{RT} \ln \left(\frac{P_{nc,1}}{P_{nc,2}} \right) M_i \quad \dots\dots\dots (\text{C.19})$$

式中:

D_i ——泄压过程中挥发性有机物*i*的产生量,单位为千克(kg);

M_i ——挥发性有机物*i*的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

V ——容器气相空间体积,单位为立方米(m^3);

P_i ——挥发性有机物*i*的蒸气压,单位为千帕(kPa);

R ——理想气体常数,8.314 J/(mol·K);

T ——系统温度,单位为开尔文(K);

$P_{nc,1}$ ——初始条件下不凝气组分的分压,单位为千帕(kPa),按式(C.10)计算;

$P_{nc,2}$ ——终点条件下不凝气组分的分压,单位为千帕(kPa),按式(C.10)计算。

C.6 蒸发模型

敞口容器蒸发过程中挥发性有机物*i*的产生量按式(C.20)计算。

$$D_i = \frac{M_i K_i A P_i}{RT_L} t \quad \dots\dots\dots (\text{C.20})$$

式中:

D_i ——蒸发过程中挥发性有机物*i*的产生量,单位为千克(kg);

M_i ——挥发性有机物*i*的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

K_i ——质量传递系数,单位为米每小时(m/h),按式(C.16)计算;

A ——蒸发表面积,单位为平方米(m^2);

P_i ——挥发性有机物*i*的饱和蒸气压,单位为千帕(kPa);

R ——理想气体常数,8.314 J/(mol·K);

T_L ——液体的温度,单位为开尔文(K);

t ——蒸发时间,单位为小时(h)。

C.7 溶剂回收系统

根据进入溶剂回收系统的溶剂量、实际回收溶剂量、进入废水处理系统的溶剂量、进入固体废物中的溶剂量,核算溶剂回收系统挥发性有机物的产生量,见式(C.21)。

$$D_{i, \text{溶剂回收系统}} = D_{i, \text{进入溶剂回收系统}} - D_{i, \text{废水}} - D_{i, \text{固废}} \dots\dots\dots (C.21)$$

C.8 反应生成气体排放

医药制造行业生产过程中,很多反应涉及氯化氢等气体的生成,假设生成的气体中挥发性有机物达到气液平衡状态,则排放气中挥发性有机物的产生量按式(C.22)计算。

$$D_i = N_{\text{rxn}} \frac{P_i}{P_{\text{rxu}}} M_i \times 10^{-3} \dots\dots\dots (C.22)$$

式中:

D_i ——反应过程中挥发性有机物*i*的产生量,单位为千克(kg);

M_i ——挥发性有机物*i*的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

N_{rxn} ——反应生成释放气的总摩尔数,单位为摩尔(mol);

P_i ——挥发性有机物*i*的蒸气压,单位为千帕(kPa);

P_{rxu} ——不凝气组分的分压,单位为千帕(kPa),按式(C.10)计算。

由化学反应确定反应释放气的量。当估算实际离开系统的反应释放气量时,也考虑其他的因素。若反应释放气部分溶解在工艺溶剂中,只有未溶解的反应释放气通过排放口排出反应釜,评价单位或建设单位需提供相关监测数据。若反应释放气的溶解度未知,则以反应释放气全部通过排放口排出计算。

C.9 特征污染物

废气中特征污染物的产生量按照物料衡算法计算,见式(C.23)。

$$D_{i, \text{工艺}} = D_{i, \text{输入}} - D_{i, \text{输出}} \dots\dots\dots (C.23)$$

式中:

$D_{i, \text{工艺}}$ ——核算期内*i*种特征污染物产生量,单位为吨(t);

$D_{i, \text{输入}}$ ——核算期内投用物料中以各种形式输入的*i*种特征污染物量之和,单位为吨(t),见式(24);

$D_{i, \text{输出}}$ ——核算期内以各种形式输出的*i*种特征污染物量之和,单位为吨(t),见式(C.25)。

$$D_{i, \text{输入}} = \sum_{k=1}^n W_{i, k} \times W_{i, k_0} \dots\dots\dots (C.24)$$

式中:

$D_{i, \text{输入}}$ ——核算期内含有*i*种特征污染物的第*k*个物料的投用量,单位为吨(t);

$W_{i, k}$ ——核算期内投用的第*k*个物料中*i*种特征污染物质量分数, %;

W_{i, k_0} ——核算期内投用的含有*i*种特征污染物的物料量;

k ——核算期内输入的特征污染物的种类,量纲=1的量。

$$D_{i, \text{输出}} = \sum_{y=1}^j W_{i, y} \times W_{i, y_0} \dots\dots\dots (C.25)$$

式中:

$D_{i, \text{输出}}$ ——核算期内含有 i 种特征污染物的第 y 个物料的输出量,单位为吨(t);

$W_{i,y}$ ——核算期内输出的含有 i 种特征污染物的第 y 个物质的量(如:溶剂、产品、副产品或液/固体废弃物),单位为吨(t);

$W_{i,y0}$ ——核算期内输出的第 y 种物质中 i 种特征污染物的质量分数,%;

y ——核算期内输出的特征污染物的种类,量纲=1的量。

附 录 D

(资料性)

有机液体储存与调和挥发损失无组织排放清单编制

有机液体储存与调和通常采用储罐,常见的储罐类型有:固定顶罐(包括卧式罐和立式罐)与浮顶罐(包括内浮顶罐和外浮顶罐)。固定顶罐挥发性有机物的产生主要来自于储存过程中蒸发静置损失(俗称小呼吸)和接受物料过程中产生的工作损失(俗称大呼吸)。浮顶罐挥发性有机物的产生主要包括边缘密封损失、浮盘附件损失、浮盘盘缝损失和挂壁损失。其中边缘密封损失、浮盘附件损失、浮盘盘缝损失属于静置损失,挂壁损失属于工作损失。

D.1 式法

式法可用于固定顶罐和浮顶罐。不适用于以下情况:所储物料组分不稳定或真实蒸汽压高于大气压、蒸汽压未知或无法测量的;储罐浮盘设施失效的;其他不符合相关环保政策的。

式法核算过程采用美制单位。完成核算后,可将排放清单的美制单位(磅)转为国际单位制(千克)。

$$E_{\text{储罐}} = \sum_{i=1}^n E_{\text{固},i} + \sum_{i=1}^m E_{\text{浮},i} \quad \dots\dots\dots (\text{D.1})$$

式中:

$E_{\text{储罐}}$ ——统计期内储罐的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

$E_{\text{固},i}$ ——统计期内固定顶罐*i*的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

n ——固定顶罐的数量,个;

$E_{\text{浮},i}$ ——统计期内浮顶罐*i*的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

m ——浮顶罐的数量,个。

储罐周转量指统计期内进入或流出储罐的物料量。当采用式法计算工作损失时,储罐真实周转量按修正后的周转次数进行折算,见式(D.2)。

$$Q_{\text{修正}} = Q \times \frac{\Delta H}{H_T} \quad \dots\dots\dots (\text{D.2})$$

式中:

$Q_{\text{修正}}$ ——修正后的周转量,单位为立方米(m^3);

ΔH ——平均液位高度变化,统计期内(第*n*+1次测量的平均液位高度)与(第*n*次测量的平均液位高度)所有差值为正值的液位高度变化的平均值(负值不计),单位为米(m);

H_T ——储罐设计最大液位高度,单位为米(m)。

D.1.1 固定顶罐总损失

$$E_{\text{固}} = E_s + E_w \quad \dots\dots\dots (\text{D.3})$$

式中:

$E_{\text{固}}$ ——统计期内固定浮顶罐总损失,磅;

E_s ——统计期内静置损失,磅,见式(D.4);

E_w ——统计期内工作损失,磅,见式(D.25)。

(1)静置损失

$$E_s = 365 V_v W_v K_E K_S \quad \dots\dots\dots (\text{D.4})$$

式中:

E_s ——统计期内静置损失(地下卧式罐的 E_s 取 0), 磅;

V_v ——气相空间容积, 立方英尺, 见式(D. 5);

W_v ——储藏气相密度, 磅/立方英尺, 见式(D. 18);

K_E ——气相空间膨胀因子, 无量纲量;

K_s ——排放蒸气饱和因子, 无量纲量。

a) 气相空间容积 V_v 计算

立式罐气相空间容积 V_v , 通过式(D. 5)计算:

$$V_v = \left(\frac{\pi}{4} D^2 \right) H_{v0} \quad \dots\dots\dots (D. 5)$$

式中:

V_v ——气相空间容积, 立方英尺;

D ——罐径, 英尺;

H_{v0} ——气相空间高度, 英尺。

$$H_{v0} = H_s - H_L + H_{R0} \quad \dots\dots\dots (D. 6)$$

式中:

H_{v0} ——气相空间高度, 英尺;

H_s ——罐体高度, 英尺;

H_L ——液体高度, 英尺;

H_{R0} ——罐顶计量高度, 英尺(注: 罐顶容积折算为相等容积的罐体高度)。

锥顶罐罐顶折算高度:

$$H_{R0} = 1/3 H_R \quad \dots\dots\dots (D. 7)$$

式中:

H_R ——罐顶高度, 英尺。

$$H_R = S_R R_S \quad \dots\dots\dots (D. 8)$$

式中:

S_R ——罐锥顶斜率, 英尺/英尺; 无数据时, 取 0.062 5;

R_S ——罐壳半径, 英尺。

拱顶罐罐顶折算高度:

$$H_{R0} = H_R \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \left(\frac{H_R}{R_S} \right)^2 \right] \quad \dots\dots\dots (D. 9)$$

式中:

R_S ——罐壳半径, 英尺;

H_R ——罐顶高度, 英尺。

$$H_R = R_R - (R_R^2 - R_S^2)^{0.5} \quad \dots\dots\dots (D. 10)$$

式中:

R_R ——罐拱顶半径, 英尺; R_R 的值一般介于 $0.8 D \sim 1.2 D$ 之间, 其中 $D = 2 R_S$; 如果 R_R 未知, 则用罐体直径代替;

R_S ——罐壳半径, 英尺。

如果是卧式罐, 罐径 D 则为有效罐径 D_E :

$$D_E = \sqrt{\frac{LD}{0.785}} \quad \dots\dots\dots (D. 11)$$

式中:

L ——卧式罐(含封头)总长,英尺;

D ——卧式罐垂直剖面的直径,英尺。

b) 气相空间膨胀因子 K_E 计算

对于油品(如汽油、柴油):

$$K_E = \frac{\Delta T_V}{T_{LA}} + \frac{\Delta P_V - \Delta P_B}{P_A - P_{VA}} > 0 \quad \dots\dots\dots (D.12)$$

式中:

ΔT_V ——日蒸气温度范围,兰氏度;

$$\Delta T_V = 0.72(T_{AX} - T_{AN}) + 0.028\alpha I \quad \dots\dots\dots (D.13)$$

式中:

T_{AX} ——日最高环境温度,兰氏度;

T_{AN} ——日最低环境温度,兰氏度;

α ——罐漆太阳能吸收率,无量纲量,见表1;

I ——太阳辐射强度,英热/(平方英尺·天)。

ΔP_V ——日蒸汽压范围,磅/平方英寸;

$$\Delta P_V = \frac{0.5BP_{VA}\Delta T_V}{T_{LA}^2} \quad \dots\dots\dots (D.14)$$

ΔP_B ——呼吸阀压力设定范围,磅/平方英寸;

$$\Delta P_B = P_{BP} - P_{BV} \quad \dots\dots\dots (D.15)$$

式中:

P_{BP} ——呼吸阀压力设定,磅/平方英寸;

P_{BV} ——呼吸阀真空设定,磅/平方英寸;

如果呼吸阀压力设定和真空设定信息缺乏,则假定 P_{BP} 为 0.03 磅/平方英寸、 P_{BV} 为 -0.03 磅/平方英寸;如果固定顶罐是螺栓固定或铆接的,其中罐顶和罐体是非密封的,则不管是否有呼吸阀,都设定 $\Delta P_B = 0$ 。

P_A ——大气压力,磅/平方英寸;

P_{VA} ——日平均液体表面温度下的蒸汽压,磅/平方英寸,见式(D.21);

T_{LA} ——日平均液体表面温度,兰氏度,见式(D.19)。

对于纯化学品及其混合物(如苯、对二甲苯):

$$K_E = 0.0018\Delta T_V = 0.0018[0.72(T_{AX} - T_{AN}) + 0.028\alpha I] \quad \dots\dots\dots (D.16)$$

式中:

K_E ——气相空间膨胀因子,无量纲量;

ΔT_V ——日蒸气温度范围,兰氏度;

T_{AX} ——日最高环境温度,兰氏度;

T_{AN} ——日最低环境温度,兰氏度;

α ——罐漆太阳能吸收率,无量纲量,见表 D.1;

I ——太阳辐射强度,英热/(平方英尺·天);

0.0018——常数, (兰氏度)⁻¹;

0.72——常数,无量纲量;

0.028——常数,兰氏度·平方英尺·天/英热。

表 D.1 罐漆太阳能吸收率(α)

罐漆颜色	喷漆色光	罐漆吸收率(α)	
		罐漆状况	
		好	差
银白色	高光	0.39	0.49
银白色	散射	0.60	0.68
铝罐	光面、不涂漆	0.10	0.15
米黄/乳色	—	0.35	0.49
黑色	—	0.97	0.97
棕色	—	0.58	0.67
灰色	淡	0.54	0.63
灰色	中等	0.68	0.74
绿色	暗	0.89	0.91
红色	底漆	0.89	0.91
锈色	红色氧化铁	0.38	0.50
茶色	—	0.43	0.55
白色	不适用	0.17	0.34

c) 排放蒸汽饱和因子 K_s

$$K_s = \frac{1}{1 + 0.053 P_{VA} H_{VO}} \dots\dots\dots (D.17)$$

式中:

- K_s ——排放蒸汽饱和因子,无量纲;
- P_{VA} ——日平均液面温度下的饱和蒸气压,磅/平方英寸(绝压),见式(D.21);
- H_{VO} ——蒸汽空间高度,英尺,见式(6);
- 0.053 ——常数,(磅/平方英寸(绝压)·英尺)⁻¹。

d) 蒸汽密度 W_v 计算

$$W_v = \frac{M_v P_{VA}}{R T_{LA}} \dots\dots\dots (D.18)$$

式中:

- W_v ——蒸汽密度,磅/立方英尺;
- M_v ——蒸汽分子质量,磅/磅-摩尔;
- R ——理想气体状态常数,10.731磅/(磅-摩尔·英尺·兰氏度);
- P_{VA} ——日平均液面温度下的蒸气压,磅/平方英寸(绝压),见式(D.22);
- T_{LA} ——日平均液体表面温度,兰氏度,取年平均实际储存温度,如无该数据,用式(D.19)计算。

日平均液体表面温度 T_{LA} 的计算方法如下:

$$T_{LA} = 0.44 T_{AA} + 0.56 T_B + 0.0079 \alpha I \dots\dots\dots (D.19)$$

$$T_{AA} = \left(\frac{T_{AX} + T_{AN}}{2} \right) \dots\dots\dots (D.20)$$

$$T_B = T_{AA} + 6\alpha - I \dots\dots\dots (D.21)$$

式中:

T_{LA} ——日平均液体表面温度,兰氏度;

T_{AA} ——日平均环境温度,兰氏度;

T_{AX} ——计算月的日最高环境温度,兰氏度;

T_{AN} ——计算月的日最低环境温度,兰氏度;

T_B ——储液主体温度,兰氏度;

α ——罐漆太阳能吸收率,无量纲,见表2;

I ——太阳辐射强度,英热/(平方英尺·天)。

当 T_{LA} 值无法取得时,可用表 D.2 计算。

表 D.2 年平均储藏温度计算表

罐体颜色	年平均储藏温度/ T_s (华氏度)
白	$T_{AA}+0$
铝	$T_{AA}+2.5$
灰	$T_{AA}+3.5$
黑	$T_{AA}+5.0$
注:此表格中 T_{AA} 为年平均环境温度(华氏度)。	

日平均液面温度下的蒸气压 P_{VA} 的计算方法如下:

对于石油液体出料的日平均液体表面温度下的蒸汽压,可按照式 2.2-23 计算。

$$P_{VA} = \exp \left[A - \left(\frac{B}{T_{LA}} \right) \right] \dots\dots\dots (D.22)$$

式中:

A ——蒸气压式中的常数,无量纲量;

B ——蒸气压式中的常数,兰氏度;

T_{LA} ——日平均液体表面温度,兰氏度;

P_{VA} ——日平均液面温度下的蒸气压,磅/平方英寸(绝压)。

对于油品:

$$A = 15.64 - 1.854S^{0.5} - (0.8742 - 0.3280S^{0.5}) \ln(RVP) \dots\dots\dots (D.23)$$

$$B = 8742 - 1042S^{0.5} - (1049 - 179.4S^{0.5}) \ln(RVP) \dots\dots\dots (D.24)$$

(2)工作损失

工作损失与储料的装卸作业相关,固定罐的工作损失按式(D.25)计算。

$$E_w = \frac{5.614}{RT_{LA}} M_v P_{VA} Q K_N K_P K_B \dots\dots\dots (D.25)$$

式中:

E_w ——统计期内工作损失,磅;

M_v ——气相分子量,磅/磅-摩尔;

T_{LA} ——日平均液体表面温度,兰氏度;

R ——理想气体状态常数,10.731磅/(磅-摩尔·英尺·兰氏度);

P_{VA} ——日平均液体表面温度下的蒸气压,磅/平方英寸(绝压),见式(D.22);

Q ——统计期内物料周转量,周转量可通过平均液位高度变化进行折算修正,具体见式(D.2);

K_p ——工作损失产品因子,无量纲量;原油 $K_p=0.75$,其他有机液体 $K_p=1$;

K_B ——呼吸阀工作校正因子;

K_N ——工作损失周转(饱和)因子,无量纲量。

当周转数 > 36 , $K_N = (180 + N) / 6N$;

当周转数 ≤ 36 , $K_N = 1$;

N 为年周转数量,无量纲。

$$N = \frac{5.614Q}{V_{LX}} \quad \dots\dots\dots (D.26)$$

式中:

V_{LX} ——储罐的最大液体容量,立方英尺。

呼吸阀工作时的校正因子, K_B 可用式(D.27)和式(D.28)计算:

当

$$K_N \left[\frac{P_{BP} + P_A}{P_I + P_A} \right] > 1 \quad \dots\dots\dots (D.27)$$

时

$$K_B = \left[\frac{\frac{P_I + P_A}{K_N} - P_{VA}}{P_{BP} + P_A - P_{VA}} \right] \quad \dots\dots\dots (D.28)$$

式中:

K_B ——呼吸阀校正因子,无量纲量;

P_I ——正常工况条件下气相空间压力,磅/平方英寸(表压); P_I 是一个实际压力(表压),如果处在大气压下(不是真空或处在稳定压力下), P_I 为 0;

P_A ——大气压,磅/平方英寸(绝压);

K_N ——工作排放周转(饱和)因子,无量纲量;

P_{VA} ——日平均液面温度下的蒸气压,磅/平方英寸(绝压),见式(D.22);

P_{BP} ——吸阀压力设定,磅/平方英寸(表压)。

D.1.2 浮顶罐总损失

浮顶罐的总损失是边缘密封、出料挂壁、浮盘附件和浮盘缝隙损失的总和,计算式见式(D.29)。但密闭的内浮顶罐或穹顶外浮顶罐(只通过压力/真空阀排气的储罐),或边缘使用了密封材料封闭或浮盘附件已老化或被储料浸渍的情况不适用。

$$E_{\text{浮}} = E_R + E_{WD} + E_F + E_D \quad \dots\dots\dots (D.29)$$

式中:

$E_{\text{浮}}$ ——统计期内浮顶罐总损失,磅;

E_R ——统计期内边缘密封损失,磅;

E_{WD} ——统计期内挂壁损失,磅;

E_F ——统计期内浮盘附件损失,磅;

E_D ——浮盘缝隙损失(只限螺栓连接式的浮盘或浮顶),磅。

(1) 边缘密封损失 E_R 计算

$$E_R = (K_{Ra} + K_{Rb} v^n) DP^* M_V K_C \quad \dots\dots\dots (D.30)$$

式中:

E_R ——统计期内边缘密封损失,磅;

K_{Ra} ——零风速边缘密封损失因子,磅-摩尔/英尺·年,见表D.3;
 K_{Rb} ——有风时边缘密封损失因子,磅-摩尔/(迈ⁿ·英尺·年),见表D.3;
 v ——罐区平均环境风速,迈;
 n ——密封相关风速指数,无量纲量,见表D.3;
 D ——罐体直径,英尺;
 M_v ——气相分子质量,磅/磅-摩尔;
 K_c ——产品因子,原油0.4,其它挥发性有机液体为1;
 P^* ——蒸气压函数,无量纲量。

$$P^* = \frac{\frac{P_{VA}}{P_A}}{\left[1 + \left(1 - \frac{P_{VA}}{P_A}\right)^{0.5}\right]^2} \dots\dots\dots (D.31)$$

式中:

P_{VA} ——日平均液体表面蒸气压,磅/平方英寸(绝压),见式(D.33);

P_A ——大气压,磅/平方英寸(绝压)。

表D.3 浮顶罐边缘密封损失因子

罐体类型	密封	K_{Ra} (磅-摩尔/英尺·年)	K_{Rb} 磅-摩尔/(迈 ⁿ ·英尺·年)	n
焊接	机械式鞋形密封			
	只有一级	5.8	0.3	2.1
	边缘靴板	1.6	0.3	1.6
	边缘刮板	0.6	0.4	1.0
	液体镶嵌式(接触液面,无气相空间)			
	只有一级	1.6	0.3	1.5
	挡雨板	0.7	0.3	1.2
	边缘刮板	0.4	0.6	0.3
	气体镶嵌式(不接触液面,有气相空间)			
	只有一级	6.7	0.2	3.0
	挡雨板	3.3	0.1	3.0
	边缘刮板	2.2	0.003	4.3
铆接	机械式鞋形密封			
	只有一级	10.8	0.4	2.0
	边缘靴板	9.2	0.2	1.9
	边缘刮板	1.1	0.3	1.5

注:表中边缘密封损失因子 K_{Ra} 、 K_{Rb} 、 n 只适用于风速6.8 m/s以下。

(2)挂壁损失 E_{WD} 计算

$$E_{WD} = \frac{0.943QC_sW_L}{D} \left(1 + \frac{N_cF_c}{D}\right) \dots\dots\dots (D.32)$$

式中:

E_{WD} ——统计期内挂壁损失,磅;

Q ——统计期内周转量,周转量可通过平均液位高度变化进行折算修正,具体见式2;

C_S ——储罐罐壁油垢因子,见表D.4;

W_L ——有机液体密度,磅/加仑;

D ——罐体直径,英尺;

0.943 ——常数,1 000 立方英尺·加仑/桶²;

N_C ——固定顶支撑柱数量(对于自支撑固定浮顶或外浮顶罐: $N_C=0$),无量纲量;

F_C ——有效柱直径,英尺,取值1。

表 D.4 储罐罐壁油垢因子

介质	罐壁状况(桶/1 000 平方英尺)		
	轻锈	中锈	重锈
汽油	0.001 5	0.007 5	0.15
原油	0.006	0.03	0.6
其他有机液体	0.001 5	0.007 5	0.15

注: 储罐内壁平均3年以上(包括3年)除锈一次,为重锈;平均两年除锈一次,为中锈;平均每年除锈一次,为轻锈。

(3)浮盘附件损失 E_F 计算

$$E_F = F_F P^* M_V K_C \dots\dots\dots (D.33)$$

式中:

E_F ——统计期内浮盘附件损失,磅/年;

F_F ——总浮盘附件损失因子,磅-摩尔/年。

$$F_F = [(N_{F1} K_{F1}) + (N_{F2} K_{F2}) + \dots + (N_{Fn} K_{Fn})] \dots\dots\dots (D.34)$$

式中:

N_{Fi} —— i 类浮盘附件数,无量纲量;

K_{Fi} —— i 类附件损失因子,磅-摩尔/年,见式(D.35);

N_{Fn} ——某类的附件总数,无量纲量;

P^*, M_V, K_C 的定义见式27。

F_F 的值可由罐体实际参数中附件种类数(N_F)乘以每一种附件的损失因子(K_F)计算。

对于浮盘附件, K_{Fi} 可由式2.2-40计算;

$$K_{Fi} = K_{Fa_i} + K_{Fb_i} (K_v v)^{m_i} \dots\dots\dots (D.35)$$

式中:

K_{Fi} ——浮盘附件损失因子,磅-摩尔/年;

K_{Fa_i} ——无风情况下浮盘附件损失因子,磅-摩尔/年,见表D.5;

K_{Fb_i} ——有风情况下浮盘附件损失因子,磅-摩尔/(迈 ^{m_i} ·年),见表2.2-5;

m_i —— i 类浮盘损失因子,无量纲量,见表C.5;

K_v ——附件风速修正因子,无量纲量(外浮顶罐, $K_v=0.7$; 内浮顶罐和穹顶外浮顶罐, $K_v=0$);

v ——平均气压平均风速,迈。

表 D.5 浮顶罐浮盘附件损失系数表

附件	状态	K_{Fai} (磅·摩尔/年)	K_{Fbi} (磅·摩尔/(迈 ^m ·年))	浮盘损失因子 m
人孔	螺栓固定盖子,有密封件	1.6	0	0
	无螺栓固定盖子,无密封件	36	5.9	1.2
	无螺栓固定盖子,有密封件	31	5.2	1.3
计量井	螺栓固定盖子,有密封件	2.8	0	0
	无螺栓固定盖子,无密封件	14	5.4	1.1
	无螺栓固定盖子,有密封件	4.3	17	0.38
支柱井	内嵌式柱形滑盖,有密封件	33	—	—
	内嵌式柱形滑盖,无密封件	51	—	—
	管柱式滑盖,有密封件	25	—	—
	管柱式挠性纤维衬套密封	10	—	—
取样管/井	有槽管式滑盖/重加权,有密封件	0.47	0.02	0.97
	有槽管式滑盖/重加权,无密封件	2.3	0	0
	切膜纤维密封(开度10%)	12	—	—
有槽导杆和 取样井	无密封件滑盖(不带浮球)	43	270	1.4
	有密封件滑盖(不带浮球)			
	无密封件滑盖(带浮球)	31	36	2.0
	有密封件滑盖(带浮球)			
	有密封件滑盖(带导杆凸轮)	41	48	1.4
	有密封件滑盖(带导杆衬套)	11	46	1.4
	有密封件滑盖(带导杆 衬套及凸轮)	8.3	4.4	1.6
	有密封件滑盖(带浮球和 导杆凸轮)	21	7.9	1.8
	有密封件滑盖(带浮球、衬套 和凸轮)	11	9.9	0.89
无槽导杆和 取样井	无衬垫滑盖	13	150	1.4
	无衬垫滑盖带导杆	25	2.2	2.1
	衬套衬垫带滑盖	25	13	2.2
	有衬垫滑盖带凸轮	14	3.7	0.78
	有衬垫滑盖带衬套	8.6	12	0.81
呼吸阀	附重加权,未加密封件	7.8	0.01	4.0
	附重加权,加密封件	6.2	1.2	0.94
浮盘支柱	可调式(浮筒区域)有密封件	1.3	0.08	0.65
	可调式(浮筒区域)无密封件	2.0	0.37	0.91

表 D.5 浮顶罐浮盘附件损失系数表 (续)

附件	状态	K_{Fai} (磅-摩尔/年)	K_{Fbi} (磅-摩尔/(迈 ^m ·年))	浮盘损失因子 m
浮盘支柱	可调式(中心区域)有密封件	0.53	0.11	0.13
	可调式(中心区域)无密封件	0.82	0.53	0.14
	可调式,双层浮顶	0.82	0.53	0.14
	可调式(浮筒区域),衬垫	1.2	0.14	0.65
	可调式(中心区域),衬垫	0.49	0.16	0.14
	固定式	0	0	0
边缘通气阀	配重机械驱动机构,有密封件	0.71	0.1	1.0
	配重机械驱动机构,无密封件	0.68	1.8	1.0
楼梯井	滑盖,有密封件	98	—	—
	滑盖,无密封件	56	—	—
浮盘排水	—	1.2	—	—
注:表中浮盘附件密封损失因子 K_{Fai} 、 K_{Fbi} 、 n 只适用于风速6.8 m/s以下。				

(4)浮盘缝隙损失 E_D 计算

螺栓固定的浮盘存在盘缝损失,由式(D.36)计算:

$$E_D = K_D S_D D^2 P^* M_V K_C \quad \dots\dots\dots (D.36)$$

式中:

- K_D ——盘缝损耗单位缝长因子,焊接式浮盘,螺栓式浮盘为0.14磅-摩尔/(英尺·年);
- S_D ——盘缝长度因子,英尺/平方英尺,为浮盘缝隙长度与浮盘面积的比值;无数据时,见表D.6;
- D, P^*, M_V 和 K_C 的定义见式(D.30)。

表 D.6 浮顶罐浮盘缝隙长度因子

序号	浮盘构造	盘缝长度因子
1	浮筒式浮盘	4.8
2	双层板式浮盘	0.8
注:表中的浮盘缝隙长度因子只适用于螺栓连接时浮盘,焊接式浮盘没有盘缝损耗;表中的双层板式浮盘系数是根据典型5 000 m ³ 内浮顶储罐的相关实测值和构造参数计算得出;浮筒式浮盘的盘缝损耗约是双层板式的6倍。		

系数法

在式法使用条件无法满足时,采用系数法计算储罐的挥发性有机物产生量,见式(D.37)。

$$E_{\text{储罐}} = EF \times Q \quad \dots\dots\dots (D.37)$$

式中:

- $E_{\text{储罐}}$ ——统计期内储罐的VOCs产生量,单位为千克(kg);
- EF ——产污系数(单位体积周转物料的物料挥发损失),见表D.7,单位为千克每立方米(kg/m³);
- Q ——统计期内物料周转量,单位为立方米(m³)。

表 D.7 储罐 VOCs 产污系数

存储物料	产污系数	存储物料	产污系数	存储物料	产污系数
正戊烷	1.366	丁醇	0.12	乙醇胺	0.491
异戊烷	8.809	二级丁醇	0.278	乙烷胺	1.151
己烷	0.539	三级丁醇	0.522	丙酮	0.551
环己烷	0.416	环己醇	0.075	丁酮	0.395
庚烷	0.851	乙醇	0.427	甲基异丁酮	0.277
正癸烷	0.078	异丁醇	0.176	环己酮	0.228
正十二烷	0.495	异丙醇	0.558	庚酮	0.01
十五烷	0.102	甲醇	0.572	石油脑	0.739
1-戊烯	1.749	丙醇	0.252	炼油	0.739
戊二烯	1.006	二次乙基二醇	0.01	醋酸乙烯酯	1.45
环戊烯	0.934	二甘醇	0.359	正乙酸丙酯	0.14
十二烯	0.617	丙二醇	0.839	异丁酸异丁酯	0.04
异戊二烯	1.402	乙二醇	0.246	甲苯二异氰酸酯	0.101
苯	1.228	乙硫醇	1.222	丁醛	0.407
乙苯	0.271	氯醇	0.348	异丁醛	0.288
甲苯	0.499	酚	0.737	丙醛	0.707
间二甲苯	0.243	甲酚	0.615	醋酸酐	0.159
邻二甲苯	0.201	乙醚	1.426	氯仿	1.03
对二甲苯	0.256	甲基四丁醚	1.11	1,1,1-三氯乙烷	0.546
混合二甲苯	0.19	二次乙基二醇 单丁醚	0.01	四氯乙烯	0.7
异丙苯	0.187	乙二醇单丁醚	0.03	三氯乙烯	1.678
二异丙基苯	0.03	二次乙基二醇 单甲醚	0.01	丙烯晴	0.947
甲基苯乙烯	0.083	乙二醇单甲醚	0.031	硝基苯	0.055
苯乙烯	0.188	双-β-羟基-n- 丙醚	0.01	苯胺	0.044
氯苯	0.343	乙酸	0.209	丙烯乙脂	0.755
邻一二氯苯	0.089	丙烯酸	0.086	丙烯酸异丁酯	0.05
对一二氯苯	0.105	己二酸	0.036	醋酸异丙酯	1.091
苯甲氯	0.01	蚁酸	0.38	醋酸甲酯	2.301
四氯化碳	2.756	丙酸	0.083	丙烯酸甲酯	1.246
二溴乙烷	0.679	乙酸丁酯	0.328	甲基丙烯酸甲酯	0.539
二氯乙烷	1.318	丙烯酸丁酯	0.214	乙酸乙酯	1.294
注：数据摘自《公私场所固定污染源申报空气污染防制费之挥发性有机物操作单元排放系数》。					

附 录 E

(资料性)

设备密封点泄漏无组织排放清单编制

设备密封点泄漏是指各种工艺管线和设备密封点的密封失效致使内部蕴含挥发性有机物物料逸散至大气中的现象。工艺管线和设备动静密封点一般包括泵、搅拌器、压缩机、阀门、连接件、法兰、开口阀或开口管线、泄压设备、取样连接系统等。设备密封点泄漏的挥发性有机物产生量计算式见式(E.1)：

$$E_{\text{设备}} = \sum_{i=1}^n \left(e_{\text{TOC},i} \times \frac{WF_{\text{VOC},i}}{WF_{\text{TOC},i}} \times t_i \right) \dots\dots\dots (\text{E.1})$$

式中：

$E_{\text{设备}}$ ——统计期内动静设备密封点的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg)；

t_i ——统计期内密封点*i*的运行时间,单位为小时(h)；

$e_{\text{TOC},i}$ ——密封点*i*的总挥发性有机物泄漏速率,单位为千克每小时(kg/h)；

$WF_{\text{VOC},i}$ ——运行时间段内流经密封点*i*的物料中挥发性有机物的平均质量分数；

$WF_{\text{TOC},i}$ ——运行时间段内流经密封点*i*的物料中总挥发性有机物的平均质量分数。

如未提供物料中挥发性有机物的平均质量分数,则按 $\frac{WF_{\text{VOC},i}}{WF_{\text{TOC},i}} = 1$ 计。

泄漏速率可采用相关方程法和系数法计算。

E.1 相关方程法

当密封点的净检测值小于1时,用默认零值泄漏速率作为该密封点泄漏速率;当净检测值大于50 000 $\mu\text{mol/mol}$,用限定泄漏速率作为该密封点泄漏速率。当净检测值在两者之间,采用相关方程计算该密封点的泄漏速率,详见表E.1。

$$e_{\text{TOC}} = \sum_{i=1}^n \begin{cases} e_{0,i} & (0 \leq SV < 1) \\ e_{p,i} & (SV \geq 50\,000) \\ e_{f,i} & (1 \leq SV < 50\,000) \end{cases} \dots\dots\dots (\text{E.2})$$

式中：

e_{TOC} ——密封点的总挥发性有机物泄漏速率,单位为千克每小时(kg/h)；

SV ——修正后的净检测值, $\mu\text{mol/mol}$ ；

$e_{0,i}$ ——密封点*i*的默认零值泄漏速率,单位为千克每小时(kg/h)；

$e_{p,i}$ ——密封点*i*的限定泄漏速率,单位为千克每小时(kg/h)；

$e_{f,i}$ ——密封点*i*的相关方程计算泄漏速率,单位为千克每小时(kg/h)。

各类型密封点的泄漏速率按表E.1计算。

表 E.1 石油炼制和石油化学工业设备组件的设备泄漏速率^a

密封点类型	默认零值泄漏速率 (千克/小时/排放源)	限定泄漏速率 (千克/小时/排放源)	相关方程 (千克/小时/排放源)
石油炼制工业的泄漏速率(炼油、营销终端和油气生产)			
泵	2.4E-05	0.16	$5.03\text{E-}05 \times SV^{0.610}$
压缩机	4.0E-06	0.11	$1.36\text{E-}05 \times SV^{0.589}$

表 E.1 石油炼制和石油化学工业设备组件的设备泄漏速率^a (续)

密封点类型	默认零值泄漏速率 (千克/小时/排放源)	限定泄漏速率 (千克/小时/排放源)	相关方程 (千克/小时/排放源)
搅拌器	4.0E-06	0.11	$1.36E-05 \times SV^{0.589}$
泄压设备	4.0E-06	0.11	$1.36E-05 \times SV^{0.589}$
阀门	7.8E-06	0.14	$2.29E-06 \times SV^{0.746}$
连接件	7.5E-06	0.030	$1.53E-06 \times SV^{0.735}$
法兰	3.1E-07	0.084	$4.61E-06 \times SV^{0.703}$
开口阀或开口管线	2.0E-06	0.079	$2.20E-06 \times SV^{0.704}$
其他	4.0E-06	0.11	$1.36E-05 \times SV^{0.589}$
石油化学工业的泄漏速率			
气体阀门	6.6E-07	0.11	$1.87E-06 \times SV^{0.873}$
液体阀门	4.9E-07	0.15	$6.41E-06 \times SV^{0.797}$
轻液体泵	7.5E-06	0.62	$1.90E-05 \times SV^{0.824}$
重液体泵	7.5E-06	0.62	$1.90E-05 \times SV^{0.824}$
压缩机	7.5E-06	0.62	$1.90E-05 \times SV^{0.824}$
搅拌器	7.5E-06	0.62	$1.90E-05 \times SV^{0.824}$
泄压设备	7.5E-06	0.62	$1.90E-05 \times SV^{0.824}$
法兰或连接件	6.1E-07	0.22	$3.05E-06 \times SV^{0.885}$
开口阀或开口管线	2.0E-06	0.079	$2.20E-06 \times SV^{0.704}$
其他	4.0E-06	0.11	$1.36E-05 \times SV^{0.589}$
^a EPA 报告的数据。对于密闭式的采样点,如果采样瓶连在采样口,则使用“连接件”的泄漏速率;如采样瓶未与采样口连接,则使用“开口管线”的泄漏速率。 注: 对于表中涉及的千克/小时/排放源=每个排放源每小时的总挥发性有机物产生量(千克)。			

E.2 系数法

未开展泄漏检测的密封点,或不可达密封点,采用表 E.2 系数并按式(E.3)和式(E.4)计算泄漏速率。

泄漏速率计算式:

$$e_{\text{TOC}} = \sum_{i=1}^n \left(FA_i \times \frac{WF_{\text{VOC},i}}{WF_{\text{TOC},i} - WF_{\text{甲烷},i}} \times WF_{\text{TOC},i} \times N_i \right) \dots\dots\dots (E.3)$$

$$e_{\text{TOC}} = \sum_{i=1}^n (FA_i \times WF_{\text{TOC},i} \times N_i) \dots\dots\dots (E.4)$$

式中:

e_{TOC} ——密封点的总挥发性有机物泄漏速率,单位为千克每小时(kg/h);

FA_i ——密封点*i*泄漏系数,单位为千克(kg)/小时/排放源,见表 E.2;

$WF_{\text{VOC},i}$ ——流经密封点*i*的物料中挥发性有机物的平均质量分数;

$WF_{\text{TOC},i}$ ——流经密封点*i*的物料中总挥发性有机物的平均质量分数;

$WF_{\text{甲烷},i}$ ——流经密封点*i*的物料中甲烷的平均质量分数,最大取 10%;

N_i ——密封点的个数。

表 E.2 石油炼制和石油化学工业组件平均泄漏系数^a

设备类型	介质	石油炼制工业泄漏系数 (千克/小时/排放源) ^b	石油化学工业泄漏系数 (千克/小时/排放源) ^c
阀	气体	0.026 8	0.005 97
	轻液体	0.010 9	0.004 03
	重液体	0.000 23	0.000 23
泵 ^d	轻液体	0.114	0.019 9
	重液体	0.021	0.008 62
压缩机	气体	0.636	0.228
泄压设备	气体	0.16	0.104
法兰、连接件	所有	0.000 25	0.001 83
开口阀或开口管线	所有	0.002 3	0.001 7
采样连接系统	所有	0.015 0	0.015 0
其他	所有	0.026 8	0.005 97
^a 摘自 EPA,1995b 报告的数据; ^b 石油炼制工业泄漏系数用于非甲烷有机化合物泄漏速率; ^c 石油化学工业泄漏系数用于总挥发性有机物(包括甲烷)泄漏速率; ^d 轻液体泵密封的系数可以用于估算搅拌器密封的泄漏速率。 注: 对于表中涉及的千克/小时/排放源=每个排放源每小时的总挥发性有机物产生量(千克)。对于开放式的采样点,采用系数法计算产生量。如果采样过程中排出的置换残液或气未经处理直接排入环境,按照“取样连接系统”和“开口管线”泄漏系数分别计算并加和;如果企业有收集处理设施收管线冲洗的残液或气体,并且运行效果良好,可按“开口阀或开口管线”泄漏系数进行计算。			

附录 F

(资料性)

废水集输、储存、处理处置过程无组织排放清单编制

医药制造行业废水可分为水相和油相两类,水相和油相中均含有挥发性有机物,挥发性有机物在废水集输、储存、处理处置过程中通过逸散进入大气。废水集输、储存、处理处置过程挥发性有机物产生量计算方法主要包括式法、系数法。

F.1 式法

废水环节的挥发性有机物产生量为水面油层中和水中挥发性有机物产生量的加和,见式(F.1)。

$$E_{\text{废水}} = E_{\text{油相}} + E_{\text{水相}} \quad \dots\dots\dots(\text{F.1})$$

式中:

$E_{\text{废水}}$ ——统计期内废水的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

$E_{\text{油相}}$ ——统计期内收集系统集水井、处理系统浮选池和隔油池中油层的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg),按储罐的式法计算,其中浮油真实蒸汽压需要实测,如无实测,按85 kPa计算;

$E_{\text{水相}}$ ——统计期内废水收集支线和废水处理厂水相中挥发性有机物产生量,单位为千克(kg),按式(F.2)计算;

$$E_{\text{水相}} = \sum_{i=1}^n [10^{-3} \times Q_i \times (EVOCs_{\text{进水},i} - EVOCs_{\text{出水},i}) \times t_i] \quad \dots\dots\dots(\text{F.2})$$

式中:

$E_{\text{水相}}$ ——统计期内废水的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

Q_i ——废水收集或处理设施*i*的废水流量,单位为立方米每小时(m³/h)/小时;

$EVOCs_{\text{进水},i}$ ——废水收集、处理设施*i*进水中的逸散性挥发性有机物浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$EVOCs_{\text{出水},i}$ ——废水收集或处理设施*i*出水中的逸散性挥发性有机物浓度,单位为毫克每升(mg/L);

t_i ——统计期内废气处理设施*i*的运行时间,单位为小时(h)。

$EVOCs$ 的监测方法可采用《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ 501—2009),以可吹出有机碳(POC)代表 $EVOCs$ 。

F.2 系数法

废水收集或处理设施的VOCs产生量可采用如下系数法计算:

$$E_{\text{废水}} = \sum_{i=1}^n (EF \times Q_i \times t_i) \quad \dots\dots\dots(\text{F.3})$$

式中:

$E_{\text{废水}}$ ——统计期内废水的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

EF ——废水收集/处理设施*i*的产污系数,单位为千克每立方米(kg/m³),见表F.1;

Q_i ——废水收集/处理设施*i*的废水处理量,单位为立方米每小时(m³/h);

t_i ——统计期内废气处理设施*i*的运行时间,单位为小时(h)。

表 F.1 废水收集或处理设施 VOCs 产污系数

适用范围	单位排放强度(千克/立方米)
废水收集系统及油水分离	0.6
废水处理厂-废水处理设施 ^a	0.005
^a 废水处理设施指除收集系统及油水分离外的其他处理设施。	

附 录 G

(资料性)

冷却塔、循环水冷却系统无组织排放清单编制

冷却水是热交换系统和冷凝器中载热介质,通过冷却塔冷却降温而循环使用。由于热交换系统等设备管路的泄漏,有机物通常由高压一侧于裂缝中泄漏至冷却循环水中,而产生挥发性有机物。冷却塔、循环水冷却系统的挥发性有机物产生量计算方法主要包括实测法、式法和系数法。

G.1 实测法

实测法用于测量冷却水中沸点低于 60℃ 的易汽提组分的浓度,见式(G.1)。

$$E_{\text{冷却塔}} = \sum_{i=1}^n (C_i \times Q_i \times \rho_i \times t \times 10^{-6}) \quad \text{.....(G.1)}$$

式中:

$E_{\text{冷却塔}}$ ——统计期内冷却塔挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

C_i ——可汽提挥发性有机物在循环水中的浓度,微克/克,见式(G.2);

Q_i ——统计期内冷却塔*i*的循环水流量,单位为立方米每小时(m³/h);

ρ_i ——循环水密度,单位为千克每立方米(kg/m³);

t_i ——统计期内冷却塔*i*的年运行时间,单位为小时(h);

$$C_i = \frac{C_{\text{空气,VOCs}} \times MW_{\text{VOCs}} \times P \times b_{\text{汽提空气流量}}}{R \times (T + 273.15) \times \alpha_{\text{样品水流量}} \times \rho_{\text{冷却水}}} \quad \text{.....(G.2)}$$

式中:

C_i ——可汽提挥发性有机物在循环水中的浓度,单位为微克每克(μg/g);

$C_{\text{空气,VOCs}}$ ——汽提气中挥发性有机物的浓度,单位为微摩尔每摩尔(μmol/mol);

$M_{\text{空气,VOCs}}$ ——汽提气中挥发性有机物的分子量,单位为克每摩尔(g/mol);

P ——汽提塔的压力,单位为帕(Pa);

$b_{\text{汽提空气流量}}$ ——汽提塔的气体空气流量,单位为毫升每分钟(mL/min);

R ——气体常数,82.057 毫升·帕/摩尔·开氏度;

T ——汽提塔温度,单位为摄氏度(℃);

$\alpha_{\text{样品水流量}}$ ——汽提塔样品水流量,单位为毫升每分钟(mL/min);

$\rho_{\text{冷却水}}$ ——样品循环水的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

G.2 式法

用于估算冷却塔冷却水中易汽提组分的浓度见式(G.3)。

$$E_{\text{冷却塔}} = \sum_{i=1}^n [Q_i \times (EVOCs_{\text{入口},i} - EVOCs_{\text{出口},i}) \times 10^{-3} \times t_i] \quad \text{.....(G.3)}$$

式中:

$E_{\text{冷却塔}}$ ——统计期内冷却塔挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

Q_i ——统计期内冷却塔*i*的循环水流量,单位为立方米每小时(m³/h);

t_i ——统计期内冷却塔*i*的年运行时间,单位为小时(h);

$EVOCs_{\text{入口},i}$ ——冷却水暴露空气前逸散性挥发性有机物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

$EVOCs_{出口,i}$ ——冷却水暴露空气后逸散性挥发性有机物的浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

以上式假定冷却水补水与蒸发损失、风吹损失相等且冷却塔进出流量不变。

EVOCs的监测方法可采用《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ 501—2009),以可吹出POC代表EVOCs。

冷却水暴露空气后EVOCs浓度无法获取时,则认为冷却水中的EVOCs全部排放,即EVOCs出口浓度为零。

G.3 系数法

系数法用于估算冷却塔挥发性有机物的产生量,见式(G.4)。

$$E_{\text{冷却塔}} = \sum_{i=1}^n (Q_i \times EF) \quad \dots\dots\dots (G.4)$$

式中:

$E_{\text{冷却塔}}$ ——统计期内冷却塔的挥发性有机物产生量,单位为千克(kg);

Q_i ——统计期内冷却塔*i*的循环水量,单位为立方米(m³);

EF ——产污系数,单位为千克每立方米(kg/m³),循环水,取 7.19×10^{-4} 。

中国环境科学学会
团 体 标 准
医药制造行业挥发性有机物
排放清单编制指南
T/CSES 183—2025

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 3 字数 71 千字
2025年8月第1版 2025年8月第1次印刷

*

书号:155066·5-13840 定价 76.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



T/CSES 183-2025