团体标准

T/CSES XXXX—XXXX

医药制造行业挥发性有机物排放清单编制指南

Compilation guidance manual for the emission inventory of volatile organic compounds from pharmaceutical industry

（）

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中国环境科学学会  发布

# 前 言

本文件根据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》、GB/T 20001.7-2017《标准编写规则—第7部分：指南标准》和中国环境科学学会《中国环境科学学会标准管理办法（试行）》的规定和起草要求，编制组经过深入调查研究，认真总结实践经验，参考有关国内外现行法律、法规、标准、文件等，并在广泛征求意见的基础上，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》拟分为以下部分：排污环节识别、污染物确定、编制核算方法和评估与应用。

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。

本文件由中国环境科学学会归口管理，由广东工业大学负责具体技术内容的解释。施行过程中如有意见或建议，请反馈至广东工业大学（地址：广东省广州市番禺区广州市番禺区广州大学城外环西路100号，邮政编码：510006，邮箱：[linqinhao@gdut.edu.cn](mailto:linqinhao@gdut.edu.cn)）。

主编单位：广东工业大学

参编单位：重庆市生态环境科学研究院，暨南大学

主要起草人：陈江耀，安太成，林钦浩，张丹，王伯光

主要审查人：

# 引 言

医药制造行业已成为我国精细化工重要的支柱产业，为我国经济迅速崛起做出了突出贡献。然而医药制造行业原辅料复杂多变、生产工艺多样化、尾气末端处理效率参差不齐、跑冒滴漏现象存在和间隙性生产等特点，导致其排放大气挥发性有机物的总量和组成特征存在较大波动以及排放清单存在较大不确定性。因此，亟需针对医药制造行业的挥发性有机物排放清单进行系统性编制，从而为医药制造行业的可持续发展与各级政府部门制定医药制造行业污染防治与污染物排放管控措施等提供重要的科学依据。为进一步规范医药制造行业挥发性有机物污染源排放清单编制方法，满足管理需求，亟需对当前清单编制方法存在的问题进行分析并提出改进建议，梳理总结我国大气挥发性有机物排放清单编制方法等方面的主要进展并结合医药制造行业生产特点，针对性编制医药制造行业挥发性有机物排放清单，为全面加强大气挥发性有机物污染防治工作奠定科学依据。为贯彻《环境空气质量标准（GB 3095-2012）》、《制药工业大气污染物排放标准（GB 37822-2019）》相关标准，规范和指导医药制造行业挥发性有机物排放清单工作，推进医药制造行业挥发性有机物清单编制工作的技术方法、技术流程、工作内容、技术要求、质量管理等的创新、示范和推广，特制定本文件。

**目 次**

[前 言 I](#_Toc169770277)

[引 言 II](#_Toc169770278)

[1 范围 1](#_Toc169770279)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc169770280)

[3 术语和定义 2](#_Toc169770281)

[3.1 制药制造行业pharmaceutical industry 2](#_Toc169770282)

[3.2 挥发性有机物volatile organic compounds (VOCs) 2](#_Toc169770283)

[3.3 无组织排放fugitive emission 2](#_Toc169770284)

[3.4 实测法actual measurement method 2](#_Toc169770285)

[3.5 产污系数法pollutant-generation coefficient method 3](#_Toc169770286)

[3.6 类比法 analogy method 3](#_Toc169770287)

[4 清单编制流程 3](#_Toc169770288)

[4.1一般原则 3](#_Toc169770289)

[4.2 污染源识别 3](#_Toc169770290)

[4.3 污染物确定 4](#_Toc169770291)

[4.4 编制核算方法 4](#_Toc169770292)

[4.4.1自动监测数据核算 4](#_Toc169770293)

[4.4.2手工监测数据核算 5](#_Toc169770294)

[4.4.3 产污系数法 6](#_Toc169770295)

[4.4.4 类比法 7](#_Toc169770296)

[4.4.5 工艺无组织排放清单编制方法 8](#_Toc169770297)

[4.4.6 有机液体储存与调和挥发损失无组织排放清单编制方法 8](#_Toc169770298)

[4.4.7 设备动静密封点无组织排放清单编制方法 8](#_Toc169770299)

[4.4.8 采样过程无组织排放清单编制方法 8](#_Toc169770300)

[4.4.9 废水集输、储存、处理处置过程逸散无组织排放清单编制方法 8](#_Toc169770301)

[4.4.10 冷却塔、循环水冷却系统无组织排放清单编制方法 9](#_Toc169770302)

[5评估与应用 9](#_Toc169770303)

[5.1 排放清单评估 9](#_Toc169770304)

[5.2 排放清单应用 9](#_Toc169770305)

[附录A（资料性）医药制造行业挥发性有机物排放清单报告 11](#_Toc169770306)

[附录B（资料性）医药制造行业挥发性有机物产污系数 12](#_Toc169770307)

[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 19](#_Toc169770308)

[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 27](#_Toc169770309)

[附录E（资料性）设备密封点泄漏无组织排放清单编制 42](#_Toc169770310)

[附录F（资料性）废水集输、储存、处理处置过程逸散无组织排放清单编制 46](#_Toc169770311)

[附录H（资料性）冷却塔、循环水冷却系统无组织排放清单编制 48](#_Toc169770312)

# 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、技术流程、工作内容、技术要求、报告编制。本文件适用于指导GB/T 4754 国民经济行业分类定义的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行业在企业正常和非正常生产过程中排放的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

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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。

GB/T 4754 国民经济行业分类

GB 14554 恶臭污染物排放标准

GB 37822制药工业大气污染物排放标准

GB 15516 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

GBZ 160.48 工作场所空气有毒物质测定 醇类化合物 溶剂解吸-气相色谱法

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 792 建设项目竣工环境保护验收技术规范制药

HJ 1286 固定污染源废气 非甲烷总烃连续监测技术规范

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 991污染源源强核算技术指南 锅炉

HJ 992 污染源源强核算技术指南 制药工业

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 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

# 3 术语和定义

**3.1** **制药制造行业pharmaceutical industry**

医药制造业(C27)，包括化学药品原料药制造(C271)、化学药品制剂制造(C272)、中药饮片加工(C273)、中成药生产(C274)、兽用药品制造(C275)、生物药品制品制造(C276)、卫生材料及医药用品制造(C277)、药用辅料及包装材料制造(C278)。

[来源：GB/T 4754]

**3.2 挥发性有机物volatile organic compounds (VOCs)**

指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）或非甲烷总经（以NMHC表示）作为污染物控制项目。  
 [来源：HJ 992]

**3.3 无组织排放fugitive emission**

大气污染物不经过排气简的无规则排放，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 37822]

**3.4 实测法actual measurement method**

指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]

**3.5 产污系数法pollutant-generation coefficient method**

指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]

**3.6 类比法 analogy method**

指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]

# 4 清单编制流程

**4.1一般原则**

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和无组织污染源识别、污染物确定、编制核算方法和结果汇总等，其编制流程图参见图1。

图片包含 背景图案

描述已自动生成

图 1清单编制流程图

**4.2 污染源识别**

医药制造行业挥发性有机物识别应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应符合HJ 2.1和HJ 2.2等标准要求。根据挥发性有机物产生环节包括生产、装卸、储存、运输和治理措施，主要污染源项包括：工艺废气排放、罐区废气、锅炉烟气、危废暂存间废气、废水处理站废气、危废焚烧炉烟气等有组织排放，以及设备动静密封点排放、采样过程排放、装卸排放、工艺无组织排放、循环冷却水排放等无组织排放（**表1**）。

**4.3 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应包含GB 14554、GB 37822 和HJ 992涉及的污染物（表1）。对生产过程可能产生但国家或地方污染物排放标准中尚未列入的大气挥发性有机物，可依据环境质量标准、其他行业标准、环境质量主管部门改善的需求，根据原料及燃料使用和生产工艺情况进行分析确定。

**4.4 编制核算方法**

医药制造行业工艺过程废气、锅炉烟气、危废焚烧炉烟气、废水处理站废气、罐区废气和危废暂存间废气有组织排放口总挥发性有机物、非甲烷总烃或大气挥发性有机物特征污染物排放量编制方法包括实测法、排污系数法或公式法和类比法等，编制方法应按优先次序选取，见表1。现有大气挥发性有机物污染源未按照相关管理要求进行手工监测、安装污染物自动监测设备或者自动监测设备不符合规定的，环境影响评价管理过程中，应依法整改到位后按照本表1方法核算。若无法采用优先方法的，应给出合理理由。

根据现场勘查情况及相关的技术规范确定各项监测内容的具体监测点位并绘制各监测点所在的几区位置图、各监测点位的平面布设图。对于废气排气筒，应给出测点所在截面的几何尺寸。对于安全防护措施无法落实的排放口可不布点监测。

**4.4.1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等规范的要求。

按式(1)进行产生/排放清单核算。

（1）

式中：E代表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清单，t；

Ci代表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产生浓度，mg/m3；

Qi代表第i小时的标准状态下干排气量，m3/h；

t代表核算时段内总挥发性有机物或非甲烷总烃排放时间，h。

**4.4.****2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数据进行污染源源强核算时，核算时段内废气中总挥发性有机物、非甲烷总烃的监测频次、监测期间生产工况、数据等需符合HJ 397、HJ 858.1、HI 881、HJ 882、HJ 883等的要求。核算时段内废气挥发性有机物中苯、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、乙酸乙酯等特征污染物采集及数据需符合HJ 732等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中酚类特征污染物采集及数据需符合HJ 32等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中甲醛特征污染物采集及数据需符合GB 15516等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中乙醛特征污染物采集及数据需符合HJ 35等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中丙烯醛特征污染物采集及数据需符合HJ 36等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中甲醇特征污染物采集及数据需符合HJ 33等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物s中苯胺特征污染物采集及数据需符合HJ 68等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中硝基苯类特征污染物采集及数据需符合HJ 739等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中光气特征污染物采集及数据需符合HJ 31等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中三甲胺特征污染物采集及数据需符合HJ 1041等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中正丁醇GBZ/T 160.48采集及数据需符合等规范的要求。核算时段内废气挥发性有机物中甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳特征污染物采集及数据需符合HJ 1078等规范的要求。

核算时段内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/排放清单采用式（2）。 （2）

式中：E代表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/排放清单，t；

Ci代表总挥发性有机物、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，mg/m3；

Qi代表第i小时的标准状态下干排气量，m3/h；

t代表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，h。

n代表核算时段内最低监测频次，量纲一的量。

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可视为恒定，总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物排放清单等于排放速率与排放时间的乘积。对于同一物质，多条连续性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。

多条非连续性生产线错时排污时，合并排气筒排放的污染物源强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排放总量等于各条生产线排放清单之和，也可按核算时段内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。

**4.4.3 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。

根据总挥发性有机物或非甲烷总烃的产污系数计量单位：获取企业实际产品产量或原料用量。为体现相同产污水平条件下，采用相同环保治理设施的不同企业对同一污染物去除效果的差异，引入末端治理设施实际运行率（𝑘）对污染治理技术的实际去除率进行修正。𝑘值反映的是污染治理设施运行的状态，越稳定运行，𝑘值越高；在取值上，若定义连续稳定运行的理想状态为 1，则 k 取值在 0-1 之间。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/排放清单采用式（3）。

（3）

式中：Ei工段 i 某污染物排放清单；

P产代表工段总挥发性有机物或非甲烷总烃对应的产污系数；

Mi 代表工段产品产量；

ηt代表治理技术平均去除效率；

𝑘t代表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。

**4.4.4 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：

(1) 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%)；

(2) 辅料类型相同、产品类型相同；

(3) 生产工艺相同或类似；

(4) 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%。

总挥发性有机物、非甲烷总烃或挥发性有机物特征污染物罐区、设备动静密封点排放、采样过程排放、装卸排放、工艺无组织排放、循环冷却水排放等无组织废气排放环节。

**4.4.5 工艺无组织排放清单编制方法**

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 991污染源源强核算技术指南制药工业，具体计算公式见附录B。

**4.****4.6 有机液体储存与调和挥发损失无组织排放清单编制方法**

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《石化行业挥发性有机物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公式法，具体计算公式见附录C。

**4.4.7 设备动静密封点无组织排放清单编制方法**

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《石化行业挥发性有机物污染源排查工作指南》中设备动静密封点泄漏、中的系数，具体计算公式见附录D。

**4.4.8 采样过程****无组织排放清单编制方法**

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应采用系数法。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。具体计算公式见附录E。

**4.****4.9 废水集输、储存、处理处置过程逸散无组织排放清单编制方法**

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《石化行业挥发性有机物污染源排查工作指南》中废水集输、储存、处理处置过程逸散的系数，具体计算公式见附录F。

**4.4.10 冷却塔、循环水冷却系统无组织排放清单编制方法**

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可参考《石化行业挥发性有机物污染源排查工作指南》中冷却塔、循环水冷却系统的系数，具体计算公式见附录H。

# 5评估与应用

# 5.1 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宏观统计数据校核、不确定性分析和利用空气质量模型进行模拟校验等方法进行。宏观统计数据校核可依靠主要医药制造行业的消耗量和产品产量结合平均排放系数校核排放量总量。该方法主要用于排放清单合理性的初步评估。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。排放清单的可靠性还可结合模型、观测等手段进行验证。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，对排放清单进行间接验证。

# 5.2 排放清单应用

医药制造行业挥发性有机物排放清单用于医药制造行业挥发性有机物污染特征分析。排放清单作为CMAQ、WRF-Chem 等空气质量模型的输入，进而获得时空连续变化的医药制造行业挥发性有机物污染特征分析。通过医药制造行业挥发性有机物排放源清单，得到分区域、分排放源的排放量汇总统计，分析重点排放区域、重点排放源对当地大气挥发性有机物排放总量的分担率和浓度的贡献率。可为医药制造行业挥发性有机物防治方案的制定与预评估提供数据基础。

**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产生量或排放清单方法选取**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 生产类别 | 排放口 | 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 | 工艺过程废气 | 有组织排放 | 1实测法  2排污系数法或公式法  3类比法 |
| 公辅设施 | 罐区废气 | 有组织排放 |
| 锅炉烟气 | 有组织排放 |
| 废水处理站废气 | 有组织排放 |
| 危废暂存间废气 | 有组织排放 |
| 危废焚烧炉烟气 | 有组织排放 |
| 其他排污 | | 无组织排放b |
| 非正常排放废气 |

a根据GB 14554、GB 37822 和HJ 992涉及的特征污染物包含苯、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。

b无组织废气VOCs的排放源强主要包括工艺无组织排放、罐区、设备动静密封点排放、采样过程排放、装卸排放、循环冷却水排放等环节。

**附录A（资料性）医药制造行业挥发性有机物排放清单报告**

**表A1医药制造行业挥发性有机物排放清单核实参数和结果**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 | | 挥发性有机物产生排放 | | | | 年排放  时间(h) | 年排  放量  (t/a) |
| 核算方法 | 废气量(m3/h) | 浓度(mg/m3) | 产量  (kg/h) | 工艺 | 处理  效率(%) | 核算方法 | 废气量  (m3/h) | 浓度（mg/m3） | 产量  (kg/h) |
| A | 化学药品 | 生产线1 | 有组织 | 烟囱  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 | 反应釜充装等等工艺过程 |  | | | | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 生产线2 | 有组织 | 烟囱  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 | 蒸馏、泄压等生产工艺过程 |  | | | | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 公辅  设施 | 有组织 | 烟囱  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**

**表B1 化学药品原料药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 值计算公式 | 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） | ≥1000  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 |
| 200-1000  吨/年 | 千克/吨  产品 | 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 | 千克/吨  产品 | 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 |

**续表B1**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 产品  名称 | 原料名称 | 工艺  名称 | 污染物  指标 | 参考 k 值计算公式 | 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） | ≥1000  吨/年 | 千克/吨  产品 | 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 |
| 200-1000  吨/年 | 千克/吨  产品 | 95.60 | 无末端处理设施 | 0 |
| 低温等离子体 | 18 |
| 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 | 千克/吨  产品 | 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 |
| 吸附+蒸气解析 | 42 |
| 蓄热式催化燃烧法 | 47 |

**续表B1**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 产品  名称 | 原料名称 | 工艺  名称 | 污染物  指标 | 参考 k 值计算公式 | 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 | 酶法  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） | 不分规模 | 千克/吨  产品 | 10.2 | 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 |

如果采用多级串联治理设施，各级去除效率为 η1，η2，…，ηn，其总效率为： ηT = 1−（1−η1）（1−η2）…（1−ηn）

**表B2 生物药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 值计算公式 | 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） | ≥10000  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 |
| 其他 | 42 |
| 1000-10000  千克/年 | 2837.70 | 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 |
| 其他 | 40 |
| <1000  千克/年 | 5819.22 | 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 |
| 其他 | 40 |

**续表B2**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 产品  名称 | 原料名称 | 工艺  名称 | 污染物  指标 | 参考 k 值计算公式 | 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（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） | ≥1000  千克/年 | 克/千克  产品 | 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 |
| 其他 | 40 |
| <1000  千克/年 | 30000 | 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 |
| 其他 | 56 |
| 血液制品 | 血液 | 生化提取工艺 | 所有规模 | 3107.53 | 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B3 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 值计算公式 | 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） | ≥10000  千克/年 | 克/千克  产品 | 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 |
| 蓄热式催化燃烧法 | 47 |
| 其他 | 40 |
| 1000-10000千克/年 | 232.99 |
| 200-1000  千克/年 | 2220 |
| <200  千克/年 | 5527.42 |

**表B4 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 值计算公式 | 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） | ≥1000  吨/年 | 千克/吨  产品 | 8.0080 | 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 |
| 200-1000  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**

**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（1）计算投料过程中挥发性有机物的产生量。

（1）

式中:Di-核算期内投料过程挥发性有机物i的产生量，kg；

Pi-温度为T的条件下，挥发性有机物i的蒸气压，kPa；

V -投料过程中置换出的蒸气体积，即投料量，m3；

R -理想气体常数，8.314 J/(mol·K)；

T-充装液体的温度，K；

Mi-挥发性有机物i的摩尔质量，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;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Pi。

式中:pi-温度T条件下，组分i的蒸气压，kPa；

i-组分i的摩尔分数，量纲一的量。当向已有物料B的容器中投加物料A时，如两种物料相溶，则应按照式（3）或（4）计算组分i的平均摩尔分数；

ri-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；

Pi-组分i纯物质的饱和蒸气压，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（3）或（4）计算。

式中: -投料过程中，投加物料A中组分i的平均摩尔分数，量纲一的量；

-投料过程中，投加物料A的平均稀释系数，量纲一的量；

——投加物料A中组分i的摩尔分数，量纲一的量。

式中:-投料过程中，容器内已有物料B中组分i的平均摩尔分数，量纲一的量；

-投料过程中，容器内已有物料B的平均稀释系数，量纲一的量；

-容器内已有物料B中组分i的摩尔分数，量纲一的量。

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

式中:-投加物料A的平均稀释系数，量纲一的量，如投料采用喷溅式充装方法，则取值为1；

-投加物料A的摩尔数，mol；

-容器内己有物料B的摩尔数，mol。

式中:-容器内已有物料B的平均稀释系数，量纲一的量；

-投加物料A的摩尔数，mol；

-容器内己有物料B的摩尔数，mol。

**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的排放清单。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。

式中:-加热过程中挥发性有机物i的产生量，kg；

Mi-挥发性有机物i的摩尔质量，g/mol；

Navg -加热过程中设备顶部空间蒸气平均摩尔数，mol；

Pnc,1 -初始温度T1时设备顶部空间中不凝气的分压，kPa；

Pnc,2-加热终止温度T2时设备顶部空间中不凝气的分压，kPa；

ni,1-初始温度T1时设备顶部空间中挥发性有机物i的摩尔数，mol；

ni,2-加热终止温度T2时设备顶部空间中挥发性有机物i的摩尔数，mol；

n1-初始温度T1时设备顶部空间中气体的总摩尔数，mol；

n2-加热终止温度T2时设备顶部空间中气体的总摩尔数，mol。

n1、n2、ni,1、ni,2均可利用理想气体方程式（9）计算。计算ni,1、ni,2时，将初设温度T1或加热终止温度T2，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n1、n2时，将初设温度T1或加热终止温度T2，以及系统总压代入公式计算。

式中: ni-气体摩尔数，mo；

pi-温度T条件下气体的蒸气压，Pa；

V-设备上部空间体积，m3；

R-理想气体常数，8.314 J/(mol\*K)；

T-液体温度，K。

Pnc,1、P 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（10）计算。

（10）

式中:Ps-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，Pa;

Psys-温度T条件下气体的蒸气压，Pa;

P -温度T条件下挥发性有机物气体的蒸气压，Pa。

**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。

 （11）

式中:D-核算期内挥发性有机物i的产生量，kg；

Mi-挥发性有机物i的摩尔质量，g/mol；

Nnc-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，mol，按式（12）计算；

Pi-挥发性有机物i的蒸气压，kPa。

Pac-在溶剂饱和分压条件下不凝气的分压，kPa。

真空泵从系统中脱除的不凝气组分的总摩尔数Nnc，可由式（12）计算。

 (12)

式中: Nnc-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，mol；

Nnc-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，mol；

Nnc-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，mol；

Nnc-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，mol。

**4、清洗过程/气体吹扫**

a）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。

（13）

式中:Di-核算期内蒸气置换挥发性有机溶剂i(单物质）的产生量，kg；

M-挥发性有机物i的摩尔质量，g/mol；

Pi,1-挥发性有机物i在初始条件下的饱和蒸气压，kPa；

V-空置时反应釜的气相空间体积，m3；

R-理想气体常数，8.314 J/(mol·K)；

T-前期充装液体的温度，℃；

F-吹扫气体流量，m3/h；

t-净化吹扫持续的时间，h。

b)有物料反应釜的净化和吹扫

式中:Di-核算期内蒸气置换挥发性有机物i的产生量，kg；

Mi-挥发性有机物i的摩尔质量，g/mol；

Si-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（15）计算；

Fi-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（17）计算，m3/s；

Psys-系统压力，kPa；

R-理想气体常数，8.314 J/(mo1·K)；

T -容器内液体的温度，K；

t -吹扫持续的时间，s。

饱和度系数S:

 （15）

式中:Si-吹扫排气中挥发性有机物的饱和度系数，量纲一的量;

Ki-挥发性有机物i的传质系数，按照式（19)计算，m/s;

A-液体表面积，m2;

Fnc-不凝气的体积流量，m3/s;

Fi-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（17）计算，m3/s。

其中:

式中:Ki-挥发性有机物i的传质系数，m/s;

K0-参考组分（一般为水）的传质系数，m/s;

Mi-挥发性有机物i的摩尔质量，g/mol;

M-参考组分的摩尔质量，g/mo1。

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（17）计算.

式中:Fnc-不凝气的体积流量，m3/s;

Fi-在饱和蒸气压下挥发性有机物i的体积流量，m3/s；

Pi-挥发性有机物i的饱和蒸气压，kPa;

Pnc-在饱和溶剂分压条件下不凝气的分压，kPa;

Psys-系统压力，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（18）计算液体物料中每一种挥发组分的饱和度系数。

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。

**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（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。

式中:Di-泄压过程中挥发性有机物i的产生量，kg；

Mi-挥发性有机物i的摩尔质量，g/mol；

V-容器气相空间体积，m3；

Pi-挥发性有机物i的蒸气压，kPa；

R-理想气体常数，8.314 J/(mo1·K)；

T-系统温度，K；

Pnc,1 -初始条件下不凝气组分的分压，kPa，按式（10）计算；

Pnc,2 -终点条件下不凝气组分的分压，kPa，按式（10）计算。

**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（20）计算。

式中:Di-蒸发过程中挥发性有机物i的产生量，kg；

Mi-挥发性有机物i的摩尔质量，g/mol；

Ki-质量传递系数，m/h，按式（16）计算；

A-蒸发表面积，m2；

Pi-挥发性有机物i的饱和蒸气压，kPa；

R-理想气体常数，8.314 J/(mo1·K)；

TL-液体的温度，K；

t-蒸发时间，h。

**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。

**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（22）计算。

式中:Di-反应过程中挥发性有机物i的产生量，kg；

Mi-挥发性有机物i的摩尔质量，g/mol；

Nrxn-反应生成释放气的总摩尔数，mol；

Pi-挥发性有机物i的蒸气压，kPa；

Prxu-不凝气组分的分压，kPa，按式（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，也应考虑其他的因素。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。

**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（23）。

式中:Di,工艺-核算期内i种特征污染物产生量，t；

Di,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，t，见式（24）；

Di,输出-核算期内以各种形式输出的i种特征污染物量之和，t，见式（25）。

式中:Di,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，t；

Wi,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，%；

Wi,k0-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，量纲一的量。

式中:Di,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，t；

Wi,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），t；

Wi,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，量纲一的量。

**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。

**1、公式法**

公式法可应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、蒸气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要求的。

公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）。

 (1)

式中：

E储罐—统计期内储罐的挥发性有机物产生量，千克；

E固, i—统计期内固定顶罐i的挥发性有机物产生量，千克；

n—固定顶罐的数量，个；

E浮, i—统计期内浮顶罐i的挥发性有机物产生量，千克；

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。当采用公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，见公式2。

 (2)

式中：

Q修正—修正后的周转量，立方米；

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），米；

HT—储罐设计最大液位高度，米。

**1.1 固定顶罐总损失**

 (3)

式中：

E固—统计期内固定浮顶罐总损失，磅；

Es—统计期内静置损失，磅，见公式4；

Ew—统计期内工作损失，磅，见公式25。

（1）静置损失

 (4)

式中：

ES—统计期内静置损失（地下卧式罐的ES取0），磅；

VV—气相空间容积，立方英尺，见公式5；

WV—储藏气相密度，磅/立方英尺, 见公式18；

KE—气相空间膨胀因子，无量纲量；

KS—排放蒸气饱和因子，无量纲量。

1. 气相空间容积VV计算

立式罐气相空间容积VV，通过公式5计算：

 (5)

式中：

VV—气相空间容积，立方英尺；

D—罐径，英尺；

HVO—气相空间高度，英尺。

 (6)

式中：

HVO—气相空间高度，英尺；

HS—罐体高度，英尺；

HL—液体高度，英尺；

HRO—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：

 (7)

式中：

HR—罐顶高度，英尺。

 (8)

式中：

SR—罐锥顶斜率，英尺/英尺；无数据时，取0.0625；

Rs—罐壳半径，英尺。

拱顶罐灌顶折算高度：

 (9)

式中：

Rs—罐壳半径，英尺；

HR—罐顶高度，英尺；

 (10)

式中：

RR—罐拱顶半径，英尺；RR的值一般介于0.8D-1.2D之间，其中D=2Rs；如果RR未知，则用罐体直径代替；

Rs—罐壳半径，英尺。

如果是卧式罐，公式2.2-6中的罐径D则为有效罐径DE：

 (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。

1. 气相空间膨胀因子KE计算

对于油品（如汽油、柴油）：

**** （12）

式中：

ΔTV—日蒸气温度范围，兰氏度；

 （13）

式中：

TAX—日最高环境温度，兰氏度；

TAN—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）。

ΔPV—日蒸汽压范围，磅/平方英寸；

 （14）

ΔPB—呼吸阀压力设定范围，磅/平方英寸；

 （15）

式中：

PBP—呼吸阀压力设定，磅/平方英寸；

PBV—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PBP为0.03磅/平方英寸、PBV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ΔPB=0。

PA—大气压力，磅/平方英寸；

PVA—日平均液体表面温度下的蒸汽压，磅/平方英寸，见公式21；

TLA—日平均液体表面温度，兰氏度，见公式19。

对于纯化学品及其混合物（如苯、对二甲苯）：

 (16)

式中：

KE—气相空间膨胀因子，无量纲量；

ΔTV—日蒸气温度范围，兰氏度；

TAX—日最高环境温度，兰氏度；

TAN—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D1；

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D1 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 |

1. 排放蒸汽饱和因子Ks

 (17)

式中：

Ks—排放蒸汽饱和因子，无量纲；

PVA—日平均液面温度下的饱和蒸气压，磅/平方英寸（绝压），见公式21；

HVO—蒸汽空间高度，英尺，见公式6；

0.053—常数，（磅/平方英寸（绝压）•英尺）-1。

1. 蒸汽密度Wv计算

 (18)

式中：

WV—蒸汽密度，磅/立方英尺；

MV—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)；

PVA—日平均液面温度下的蒸气压，磅/平方英寸（绝压），见公式22；

TLA—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，用公式19计算。

日平均液体表面温度TLA的计算方法如下： (19)

 (20)

 (21)

式中：

TLA—日平均液体表面温度，兰氏度；

TAA—日平均环境温度，兰氏度；

TAX—计算月的日最高环境温度，兰氏度；

TAN—计算月的日最低环境温度，兰氏度；

TB—储液主体温度，兰氏度；

α—罐漆太阳能吸收率，无量纲，见表D2；

I—太阳辐射强度，英热/（平方英尺•天）。

当TLA值无法取得时，可用表8计算。

**表D2 年平均储藏温度计算表**

| 罐体颜色 | 年平均储藏温度，TS（华氏度） |
| --- | --- |
| 白 | TAA+0 |
| 铝 | TAA+2.5 |
| 灰 | TAA+3.5 |
| 黑 | TAA+5.0 |

注：此表格中TAA为年平均环境温度（华氏度）。

日平均液面温度下的蒸气压PVA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，可按照公式2.2-23计算。

 (22)

式中：

A—蒸气压公式中的常数，无量纲量；

B—蒸气压公式中的常数，兰氏度；

TLA—日平均液体表面温度，兰氏度；

PVA—日平均液面温度下的蒸气压，磅/平方英寸（绝压）。

对于油品：

**** (23)

**** (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公式25计算。

**** (25)

式中：

EW—统计期内工作损失，磅；

MV—气相分子量，磅/磅-摩尔；

TLA—日平均液体表面温度，兰氏度；

R—理想气气体状态常数，10.731磅/（磅-摩尔•英尺•兰氏度）；

PVA—日平均液体表面温度下的蒸气压，磅/平方英寸（绝压），见公式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，具体见公式2；

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

KB—呼吸阀工作校正因子；

KN—工作损失周转（饱和）因子，无量纲量。

当周转数＞36，KN=（180+N）/6N；

当周转数≤36，KN=1；

N为年周转数量，无量纲。

**** (26)

式中：

VLX—储罐的最大液体容量，立方英尺。

呼吸阀工作时的校正因子，KB可用公式27和公式28计算：

当

**** (27)

时

**** (28)

式中：

KB—呼吸阀校正因子，无量纲量；

PI—正常工况条件下气相空间压力，磅/平方英寸（表压）；PI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），PI为0；

PA—大气压，磅/平方英寸（绝压）；

KN—工作排放周转（饱和）因子，无量纲量；

PVA—日平均液面温度下的蒸气压，磅/平方英寸（绝压），见公式22；

PBP—吸阀压力设定，磅/平方英寸（表压）。

**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，计算式见公式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。

**** (29)

式中：

E浮—统计期内浮顶罐总损失，磅；

ER—统计期内边缘密封损失，磅；

EWD—统计期内挂壁损失，磅；

EF—统计期内浮盘附件损失，磅；

ED—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ER计算

**** (30)

式中：

ER—统计期内边缘密封损失，磅；

KRa—零风速边缘密封损失因子，磅-摩尔/英尺•年，见表3；

KRb—有风时边缘密封损失因子，磅-摩尔/（迈n•英尺•年），见表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D3；

D—罐体直径，英尺；

MV—气相分子质量，磅/磅-摩尔；

KC—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。

****  (31)

式中：

PVA—日平均液体表面蒸气压，磅/平方英寸（绝压），见公式33；

PA—大气压，磅/平方英寸（绝压）。

**表D3 浮顶罐边缘密封损失因子**

| 罐体类型 | 密封 | KRa  （磅-摩尔/英尺·年） | KRb  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KRa、kRb、n只适用于风速6.8米/秒以下。

（2）挂壁损失EWD计算

**** (32)

式中：

EWD—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，具体见公式2；

CS—储罐罐壁油垢因子，见表D4；

WL—有机液体密度，磅/加仑；

D—罐体直径，英尺；

0.943—常数，1000立方英尺•加仑/桶2；

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

FC—有效柱直径，英尺，取值1。

**表D4 储罐罐壁油垢因子**

| 介质 | 罐壁状况（桶/1000平方英尺） | | |
| --- | --- | --- | --- |
| 轻锈 | 中锈 | 重锈 |
| 汽油 | 0.0015 | 0.0075 | 0.15 |
| 原油 | 0.006 | 0.03 | 0.6 |
| 其它有机液体 | 0.0015 | 0.0075 | 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，为轻绣。

（3）浮盘附件损失EF计算

**** (33)

式中：

EF—统计期内浮盘附件损失，磅/年；

FF—总浮盘附件损失因子，磅-摩尔/年。

 (34)

式中：

NFi—i类浮盘附件数，无量纲量；

KFi—i类附件损失因子，磅-摩尔/年，见公式35；

Nfn—某类的附件总数，无量纲量；

P\*，MV，KC的定义见公式27。

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

对于浮盘附件，KFi可由公式2.2-40计算；

 (35)

式中：

KFi—浮盘附件损失因子，磅-摩尔/年；

KFai—无风情况下浮盘附件损失因子，磅-摩尔/年，见表D5；

KFbi—有风情况下浮盘附件损失因子，磅-摩尔/（迈m•年），见表2.2-5；

mi—i类浮盘损失因子，无量纲量，见表C5；

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

v—平均气压平均风速，迈。

**表D5 浮顶罐浮盘附件损失系数表**

| 附件 | 状态 | KFai  （磅-摩尔/年） | KFbi  （磅-摩尔/  （迈n•年）） | 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 |
| 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KFai、KFbi、n只适用于风速6.8米/秒以下。

（4）浮盘缝隙损失ED计算

螺栓固定的浮盘存在盘缝损失，由公式36计算：

**** (公式36)

式中：

KD—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）；

SD—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D6；

D，P\*，MV和KC的定义见公式30。

**表D6 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5000m3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

在公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，见公式37。

**** (37)

式中：

E储罐—统计期内储罐的VOCs产生量，千克；

EF—产污系数（单位体积周转物料的物料挥发损失），见表D7，千克/立方米；

Q—统计期内物料周转量，立方米。

**表D7 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：数据摘自台湾《公私场所固定污染源申报空气污染防治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公式如下：

 （1）

式中：设备-统计期内动静设备密封点的挥发性有机物产生量，千克；

ti-统计期内密封点i的运行时间，小时；

eTOCs,i-密封点i的总挥发性有机物泄漏速率，千克/小时；

WFVOCs,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；

WFTOC,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，则按计。

泄漏速率可采用相关方程法和系数法计算。

**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50000 μmol/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E1。

 （2）

式中：

eTOC-密封点的总挥发性有机物泄漏速率，千克/小时；

SV-修正后的净检测值，μmol/mol；

e0,i-密封点i的默认零值泄漏速率，千克/小时；

ep,i-密封点i的限定泄漏速率，千克/小时；

ef,i-密封点i的相关方程计算泄漏速率，千克/小时。

各类型密封点的泄漏速率按表1计算。

**表E1 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 | 5.03E-05×SV0.610 |
| 压缩机 | 4.0E-06 | 0.11 | 1.36E-05×SV0.589 |
| 搅拌器 | 4.0E-06 | 0.11 | 1.36E-05×SV0.589 |
| 泄压设备 | 4.0E-06 | 0.11 | 1.36E-05×SV0.589 |
| 阀门 | 7.8E-06 | 0.14 | 2.29E-06×SV0.746 |
| 连接件 | 7.5E-06 | 0.030 | 1.53E-06×SV0.735 |
| 法兰 | 3.1E-07 | 0.084 | 4.61E-06×SV0.703 |
| 开口阀或开口管线 | 2.0E-06 | 0.079 | 2.20E-06×SV0.704 |
| 其它 | 4.0E-06 | 0.11 | 1.36E-05×SV0.589 |
| 石油化学工业的泄漏速率 | | | |
| 气体阀门 | 6.6E-07 | 0.11 | 1.87E-06×SV0.873 |
| 液体阀门 | 4.9E-07 | 0.15 | 6.41E-06×SV0.797 |
| 轻液体泵 | 7.5E-06 | 0.62 | 1.90E-05×SV0.824 |
| 重液体泵 | 7.5E-06 | 0.62 | 1.90E-05×SV0.824 |
| 压缩机 | 7.5E-06 | 0.62 | 1.90E-05×SV0.824 |
| 搅拌器 | 7.5E-06 | 0.62 | 1.90E-05×SV0.824 |
| 泄压设备 | 7.5E-06 | 0.62 | 1.90E-05×SV0.824 |
| 法兰或连接件 | 6.1E-07 | 0.22 | 3.05E-06×SV0.885 |
| 开口阀或开口管线 | 2.0E-06 | 0.079 | 2.20E-06×SV0.704 |
| 其他 | 4.0E-06 | 0.11 | 1.36E-05×SV0.589 |

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）。

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。

**2、系数法**

未开展泄漏检测的密封点，或不可达密封点，应采用表2系数并按公式3和公式4计算泄漏速率。

泄漏速率计算公式：

 （3）

 （4）

式中：

eTOC—密封点的总挥发性有机物泄漏速率，千克/小时；

FAi—密封点i泄漏系数，千克/小时/排放源，见表E2；

WFVOC,i—流经密封点i的物料中挥发性有机物的平均质量分数；

WFTOC,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%；

Ni—密封点的个数。

**表E2 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 | 0.0268 | 0.00597 |
| 轻液体 | 0.0109 | 0.00403 |
| 重液体 | 0.00023 | 0.00023 |
| 泵d | 轻液体 | 0.114 | 0.0199 |
| 重液体 | 0.021 | 0.00862 |
| 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 | 0.00025 | 0.00183 |
| 开口阀或开口管线 | 所有 | 0.0023 | 0.0017 |
| 采样连接系统 | 所有 | 0.0150 | 0.0150 |
| 其他 | 所有 | 0.0268 | 0.00597 |

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。

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。

**附录****F（资料性）废水集输、储存、处理处置过程逸散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公式法、系数法。

**1、公式法**

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，见公式1。

**** (1)

式中：

E废水统计期内废水的挥发性有机物产生量，千克；

E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，千克，按储罐的公式法计算，其中浮油真实蒸汽压需要实测，如无实测，按85千帕计算；

E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，千克，按公式2计算；

**** (2)

式中：

E水相-统计期内废水的挥发性有机物产生量，千克；

Qi-废水收集或处理设施的废水流量，立方米/小时；

EVOCs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，毫克/升；

EVOCs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，毫克/升；

ti-统计期内废气处理设施i的运行时间，小时。

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。

**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：

**** (3)

式中：

E废水-统计期内废水的挥发性有机物产生量，千克；

EF-废水收集/处理设施i的产污系数，千克/立方米，见表F1；

Qi-废水收集/处理设施i的废水处理量，立方米/小时；

ti-统计期内废气处理设施i的运行时间，小时。

**表F1 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 |

注：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H（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、公式法和系数法。

**1、实测法**

实测法用于测量冷却水中沸点低于60摄氏度的易汽提组分的浓度。

**** (1)

式中：

E冷却塔-统计期内冷却塔挥发性有机物产生量，千克；

Ci-可汽提挥发性有机物在循环水中的浓度，微克/克，见公式2；

Qi-统计期内冷却塔i的循环水流量，立方米/小时；

ρi-循环水密度，千克/立方米；

ti-统计期内冷却塔i的年运行时间，小时；

**** (2)

式中：

Ci—可汽提挥发性有机物在循环水中的浓度，微克/克；

C空气,VOCs—汽提气中挥发性有机物的浓度，微摩尔/摩尔；

M空气,VOCs—汽提气中挥发性有机物的分子量，克/摩尔；

P—汽提塔的压力，帕；

b汽提空气流量—汽提塔的气体空气流量，毫升/分钟；

R—气体常数，82.057毫升·帕/摩尔·开氏度；

T—汽提塔温度，设施度；

α样品水流量—汽提塔样品水流量，毫升/分钟；

ρ冷却水—样品循环水的密度，克/毫升。

**2、公式法**

**** (3)

式中：

E冷却塔—统计期内冷却塔挥发性有机物产生量，千克；

Qi—统计期内冷却塔i的循环水流量，立方米/小时；

ti—统计期内冷却塔i的年运行时间，小时；

EVOCs入口,i—冷却水暴露空气前逸散性挥发性有机物的浓度，毫克/升；

EVOCS出口,i—冷却水暴露空气后逸散性挥发性有机物的浓度，毫克/升。

以上公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。

**3、系数法**

**** (4)

式中：

E冷却塔—统计期内冷却塔的挥发性有机物产生量，千克；

Qi—统计期内冷却塔i的循环水量，立方米；

EF—产污系数，千克/立方米-循环水，取7.19E-04。