

上海市涂料油墨制造业 VOCs 排放量计算方法

(试行)

上海市环境保护局

目 次

| | |
|---------------------------|----|
| 目 次..... | I |
| 前 言..... | II |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 术语和定义..... | 2 |
| 4 计算方法..... | 2 |
| 4.1 设备动静密封点泄漏..... | 3 |
| 4.2 有机液体储存与调和挥发损失..... | 6 |
| 4.3 废水集输、储存、处理处置过程逸散..... | 8 |
| 4.4 工艺废气排放..... | 9 |
| 4.5 溶剂再生挥发损失..... | 17 |
| 4.6 实验室废气排放..... | 17 |
| 附录 A 固定顶罐总损失计算..... | 19 |
| 附录 B 浮顶罐总损失计算..... | 27 |
| 附录 C 单位换算表..... | 32 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《上海市大气污染防治条例》等法律、法规，保护环境，防治污染，促进上海市涂料、油墨及其类似产品制造工业的技术进步和挥发性有机物（VOCs）减排，制定本方法。

本办法规定了涂料、油墨及其类似产品制造企业主要 VOCs 排放源项的排放量计算方法。

本方法参照《石油化工业VOCs排放量计算办法》和《包装印刷行业VOCs排放量计算办法》（财税[2015]71号）规定的方法编制。

本办法由上海市环境保护局组织制订。

本办法由上海市环境科学研究院起草。

上海市涂料油墨行业 VOCs 排放量计算方法

1 适用范围

本办法适用于涂料、油墨及其类似产品制造企业或生产设施在生产运营过程中 VOCs 排放量计算。

本方法适用于涂料和油墨等类似企业或生产设施的 VOCs 排放管理。

2 规范性引用文件

本方法内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本方法。

- | | |
|------------|------------------------------------|
| GB/T 8017 | 石油产品蒸气压的测定 雷德法 |
| GB/T 16157 | 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法 |
| HJ 494 | 水质采样技术指导 |
| HJ 495 | 水质采样方案设计技术规定 |
| HJ 501 | 水质总有机碳的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法 |
| HJ 637 | 水质石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法 |
| HJ 639 | 水质挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱—质谱法 |
| HJ 686 | 水质挥发性有机物的测定 吹扫捕集/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 733 | 泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则 |
| HJ 734 | 固定污染源废气挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法 |
| HJ/T 38 | 固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法 |
| HJ/T 55 | 大气污染物无组织排放监测技术导则 |
| HJ/T 75 | 固定污染源烟气排放连续监测技术规范（试行） |
| HJ/T 397 | 固定源废气监测技术规范 |
| DB31/ 881 | 涂料、油墨及其类似产品制造工业大气污染物排放标准 |
- 《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令第 28 号）
- 《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令第 39 号）《挥发性有机物排污收费试点办法》（财税[2015]71 号）
- 《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》（环办[2015]104 号）

《设备泄漏挥发性有机物排放控制技术（泄漏检测与修复）规程（试行）》（沪环保防[2014]327号）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本方法。

3.1 涂料油墨及其类似产品制造工业 Manufacture of Paint, Ink and Allied Products

指涂料制造、油墨及类似产品制造、密封用填料及类似品制造、胶黏剂制造工业，不包括水性涂料油墨制造工业。

3.2 涂料制造 Paint Manufacture

指在天然树脂或合成树脂中加入颜料、溶剂和辅助材料，经过加工后制成覆盖材料的生产活动，包括涂料及其稀释剂、脱漆剂等辅助材料的制备环节。

3.3 油墨及其类似产品制造 Manufacture of Ink and Allied Products

指由颜料、连接料（树脂、溶剂等辅助材料）和填充料经过混合、研磨调制而制备用于印刷的有色胶浆状物质或液体，以及用于计算机打印、复印机用墨等的生产活动。

3.4 胶黏剂制造 Manufacture of Adhesive

指以黏料为主剂，配合各种固化剂、增塑剂、填料、溶剂、防腐剂、稳定剂和偶联剂等助剂配制制备胶黏剂（也称黏合剂）的生产活动。

3.5 密封用填料及类似品制造 Manufacture of Filling and Similar Products for Sealing

指用于建筑涂料、密封和漆工用的填充料，以及其他类似化学材料的制造。

3.6 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，或者根据规定的方法计算或测量确定的有机化合物。

a) 20℃时蒸汽压不小于 10 Pa，或者 101.325 kPa 标准大气压下沸点不高于 260℃ 的有机化合物；或者实际生产条件下具有以上相应挥发性的有机化合物；但是不包括甲烷。

b) 采用规定方法测定的非甲烷总烃，或者上述 a) 项有机化合物。

3.7 非甲烷总烃 Non-methane Hydrocarbon, NMHC

采用规定的监测方法，检测器有明显响应的除甲烷外的碳氢化合物的总称（以碳计）。

4 计算方法

涂料油墨制造业生产过程中 VOCs 产生来自于物料生产、输送和加工等过程。

主要 VOCs 的排放源项有：

- (1) 设备动静密封点泄漏
- (2) 有机液体储存与调和挥发损失

- (3) 废水集输、储存、处理处置过程逸散
- (4) 工艺废气排放
- (5) 溶剂再生挥发损失
- (6) 实验室废气排放

根据涂料油墨制造行业 VOCs 排放特点，采用源项归类解析法计算 VOCs 排放量，VOCs 排放量见公式 1。

$$E_{\text{涂料油墨}} = \sum_{m=1}^6 (E_{0,m} - D_{0,m}) \quad (\text{公式 1})$$

式中：

$E_{\text{涂料油墨}}$ ——统计期内 VOCs 排放量；

$E_{0,m}$ ——统计期内源项 m VOCs 产生量，千克；

$D_{0,m}$ ——统计期内源项 m 污染处理装置的 VOCs 去除量，千克。

在 $D_{0,m}$ 为 0 的情况下，则各源项 VOCs 产生量为该源项每一种 VOCs 组份产生量的加和，见公式 2：

$$E_{0,m} = \sum_{i=1}^n E_{0,i} \quad (\text{公式 2})$$

式中：

$E_{0,i}$ ——统计期内单个源项 VOCs 组份 i 的产生量，见公式 3，千克。

$$E_{0,i} = \sum_{n=1}^N \left(E_{\text{排放源}n,i} \times \frac{WF_i}{WF_{VOC}} \right) \quad (\text{公式 3})$$

式中：

$E_{\text{排放源}n,i}$ ——统计期内含 VOCs 组份 i 的第 n 个排放源的 VOCs 产生量，千克；

N——含 VOCs 组份 i 的排放源总数；

WF_i ——流经或储存于排放源的物料中 VOCs 组份 i 的平均质量分数；

WF_{VOC} ——流经或储存于排放源的物料中 VOCs 的平均质量分数。

4.1 设备动静密封点泄漏

设备泄漏是指设备组件密封点的密封失效致使内部物料逸散至大气中，造成 VOCs 排放的现象。设备组件密封点通常指泵/搅拌器、压缩机、泄压设备、放空阀或放空管、阀门、法兰及其连接件或仪表等动、静密封点。

设备动静密封点泄漏的 VOCs 产生量计算方法有实测法、公式法和系数法。

设备泄漏 VOCs 产生量计算见公式 1-1：

$$E_{0,设备} = \sum_{i=1}^n \left(e_{TOC,i} \times \frac{WF_{VOC,i}}{WF_{TOC,i}} \times t_i \right) \quad (\text{公式 1-1})$$

式中：

$E_{0,设备}$ ——统计期内设备泄漏环节 VOCs 产生量，千克；

t_i ——统计期内密封点 i 的运行时间，小时；

$e_{TOC,i}$ ——密封点 i 的 TOC 泄漏速率，千克/小时；

$WF_{VOC,i}$ ——运行时间段内流经密封点 i 的物料中 VOCs 的平均质量分数；

$WF_{TOC,i}$ ——运行时间段内流经密封点 i 的物料中 TOC 的平均质量分数。

如未提供物料中 VOCs 的平均质量分数，则 $\frac{WF_{VOC,i}}{WF_{TOC,i}}$ 按 1 计。

4.1.1 泄漏速率

4.1.1.1 实测法

采用布袋法和大体积采样法对密封点进行实测，所得泄漏速率最接近真实排放情况。

4.1.1.2 公式法

(1) 相关方程法

相关方程法规定了默认零值泄漏速率、限定泄漏速率和相关方程。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 $\mu\text{mol/mol}$ ，用限定排放速率作为该密封点泄漏速率。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 1-1。若企业未记录低于泄漏定义浓度限值的密封点的净检测值，可将泄漏定义浓度限值作为检测值带入计算。

$$e_{TOC} = \sum_{i=1}^n \begin{cases} e_{0,i} (0 \leq SV < 1) \\ e_{p,i} (SV \geq 50000) \\ e_{f,i} (1 \leq SV < 50000) \end{cases} \quad (\text{公式 1-2})$$

式中：

e_{TOC} ——密封点的 TOC 泄漏速率，千克/小时；

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，千克/小时；

$e_{p,i}$ ——密封点 i 的限定泄漏速率，千克/小时；

$e_{f,i}$ ——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 表 1-1 计算。

表 1-1 相关方程计算泄漏速率^a（单位：千克/小时/排放源）

| 密封点类型 | 默认零值泄漏速率 | 限定泄漏速率 >50000 μmol/mol | 相关方程 ^b |
|-------------------|----------|---------------------------|------------------------------|
| 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 ^c | 7.5E-06 | 0.62 | $1.90E-05 \times SV^{0.824}$ |
| 连接件 | 6.1E-07 | 0.22 | $3.05E-06 \times SV^{0.885}$ |

注：表中涉及的千克/小时/排放源=每个排放源每小时的 TOC 产生量（千克）。

a：数据摘自美国环保署，1995b 报告。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。

b：SV 是检测设备测得的净检测值（SV，μmol/mol）。

c：轻液体泵系数也可用于压缩机、泄压设备和重液体泵。

（2）筛选范围法

筛选范围法用于计算某套装置不可达法兰或连接件的 VOCs 泄漏速率时，需至少检测 50%该装置的可达法兰或连接件，并且至少包含 1 个净检测值大于等于 10,000μmol/mol 的点，以 10,000μmol/mol 为界，分析已检测法兰或连接件净检测值可能≥10,000μmol/mol 的数量比例，将该比例应用到同一装置的不可达法兰或连接件，且按比例计算的大于等于 10,000μmol/mol 的不可达点个数向上取整，采用表 1-2 系数并按公式 1-3 计算泄漏速率。

$$e_{TOC} = \sum_{i=1}^n (FA_i \times WF_{TOC,i} \times N_i) \quad (\text{公式 1-3})$$

式中：

e_{TOC} ——密封点的 TOC 泄漏速率，千克/小时；

FA_i ——密封点 i 泄漏系数，见表 1-2；

$WF_{TOC,i}$ ——流经密封点 i 的物料中 TOC 的平均质量分数；

N_i ——密封点的个数。

表 1-2 筛选范围法泄漏系数（单位：千克/小时/排放源）

| 设备类型 | 介质 | ≥10,000μmol/mol | <10,000μmol/mol |
|--------|----|-----------------|-----------------|
| 法兰、连接件 | 所有 | 0.113 | 0.000081 |

注：数据摘自美国环保署，1995b 报告。

4.1.1.3 系数法

未检测的密封点，或不可达点（除符合筛选范围法适用范围的法兰和连接件外），采用表 1-3 系数按公式 1-3 计算泄漏速率。

表 1-3 平均泄漏系数（单位：千克/小时/排放源）

| 设备类型 | 介质 | 涂料油墨制造业 ^b |
|----------------|-----|----------------------|
| 阀 | 气体 | 0.00597 |
| | 轻液体 | 0.00403 |
| | 重液体 | 0.00023 |
| 泵 ^d | 轻液体 | 0.0199 |
| | 重液体 | 0.00862 |
| 压缩机 | 气体 | 0.228 |
| 泄压设备 | 气体 | 0.104 |
| 法兰、连接件 | 所有 | 0.00183 |
| 开口阀或开口管线 | 所有 | 0.0017 |
| 采样连接系统 | 所有 | 0.0150 |

注：对于表中涉及的千克/小时/排放源=每个排放源每小时的 TOC 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”产污系数分别计算并加和；如果有收集处理设施收集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”产污系数进行计算。

a: 摘自美国环保署，1995b 报告；

b: 涂料油墨产污系数用于 TOC（包括甲烷）泄漏速率；

c: 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。

4.1.2 运行时间

由于各个密封点的检测时间和检测周期不同，因此在计算各个密封点泄漏量时，可采用中点法确定该密封点的排放时间，即第n次检测值代表时间段的起始点为第n-1次至第n次检测时间段的中点，终止点为第n次至第n+1次检测时间段的中点。发生泄漏修复的情况下，修复复测的时间点为泄漏时间段的终止点。

4.2 有机液体储存与调和挥发损失

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VOCs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VOCs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。

4.2.1 实测法

采用布袋法和大体积采样法对固定顶罐进行实测，所得逸散速率最接近真实排放情况。

4.2.2 公式法

固定顶罐和浮顶罐的 VOCs 产生量采用公式 2-2 计算。

$$E_{0, \text{储罐}} = \sum_{i=1}^n L_{\text{固}, i} + \sum_{i=1}^m L_{\text{浮}, i} \quad (\text{公式 2-2})$$

式中：

$E_{0, \text{储罐}}$ ——统计期内储罐环节的 VOCs 产生量，千克；

$L_{\text{固}, i}$ ——统计期内固定顶罐 i 的 VOCs 产生量，参见附录 A，千克；

n ——固定顶罐的数量；

$L_{\text{浮}, i}$ ——统计期内浮顶罐 i 的 VOCs 产生量，参见附录 B，千克；

m ——浮顶罐的数量。

4.2.3 系数法

在公式法使用条件均无法满足时，采用系数法计算储罐的 VOCs 产生量，见公式 2-3。

$$E_{0, \text{储罐}} = EF \times Q \quad (\text{公式 2-3})$$

式中：

$E_{0, \text{储罐}}$ ——统计期内储罐环节的 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 2-1，千克/立方米；

Q ——统计期内物料周转量，立方米。

表 2-1 储罐 VOCs 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 | 0.120 |
| 异戊烷 | 8.809 | 二级丁醇 | 0.278 |
| 己烷 | 0.539 | 三级丁醇 | 0.522 |
| 环己烷 | 0.416 | 环己醇 | 0.075 |
| 庚烷 | 0.851 | 乙醇 | 0.427 |
| 正癸烷 | 0.078 | 异丁醇 | 0.176 |
| 正十二烷 | 0.495 | 异丙醇 | 0.558 |
| 十五烷 | 0.102 | 甲醇 | 0.572 |
| 1-戊烯 | 1.749 | 丙醇 | 0.252 |
| 戊二烯 | 1.006 | 二次乙基二醇 | 0.010 |
| 环戊烯 | 0.934 | 二甘醇 | 0.359 |
| 十二烯 | 0.617 | 丙二醇 | 0.839 |
| 异戊二烯 | 1.402 | 乙二醇 | 0.246 |
| 苯 | 1.228 | 乙硫醇 | 1.222 |
| 乙苯 | 0.271 | 氯醇 | 0.348 |
| 甲苯 | 0.499 | 酚 | 0.737 |
| 间二甲苯 | 0.243 | 甲酚 | 0.615 |
| 邻二甲苯 | 0.201 | 乙醚 | 1.426 |
| 对二甲苯 | 0.256 | 甲基四丁醚 | 1.110 |
| 混合二甲苯 | 0.190 | 二次乙基二醇单丁醚 | 0.010 |
| 异丙苯 | 0.187 | 乙二醇单丁醚 | 0.030 |

| 存储物料 | 产污系数 | 存储物料 | 产污系数 |
|------------|-------|-------------|-------|
| 二异丙基苯 | 0.030 | 二次乙基二醇单甲醚 | 0.010 |
| 甲基苯乙烯 | 0.083 | 乙二醇单甲醚 | 0.031 |
| 苯乙烯 | 0.188 | 双-β-羟基-n-丙醚 | 0.010 |
| 氯苯 | 0.343 | 乙酸 | 0.209 |
| 邻一二氯苯 | 0.089 | 丙烯酸 | 0.086 |
| 对一二氯苯 | 0.105 | 己二酸 | 0.036 |
| 苯甲氯 | 0.010 | 蚁酸 | 0.380 |
| 四氯化碳 | 2.756 | 丙酸 | 0.083 |
| 二溴乙烷 | 0.679 | 乙酸丁酯 | 0.328 |
| 二氯乙烷 | 1.318 | 丙烯酸丁酯 | 0.214 |
| 氯仿 | 1.030 | 乙酸乙酯 | 1.294 |
| 1,1,1-三氯乙烷 | 0.546 | 丙烯酸乙酯 | 0.755 |
| 四氯乙烯 | 0.700 | 丙烯酸异丁酯 | 0.050 |
| 三氯乙烯 | 1.678 | 醋酸异丙酯 | 1.091 |
| 丙烯晴 | 0.947 | 醋酸甲酯 | 2.301 |
| 硝基苯 | 0.055 | 丙烯酸甲酯 | 1.246 |
| 苯胺 | 0.044 | 甲基丙烯酸甲酯 | 0.539 |
| 乙醇胺 | 0.491 | 醋酸乙烯酯 | 1.450 |
| 乙烷胺 | 1.151 | 正乙酸丙酯 | 0.140 |
| 丙酮 | 0.551 | 异丁酸异丁酯) | 0.040 |
| 丁酮 | 0.395 | 甲苯二异氰酸酯 | 0.101 |
| 甲基异丁酮 | 0.277 | 丁醛 | 0.407 |
| 环己酮 | 0.228 | 异丁醛 | 0.288 |
| 庚酮 | 0.010 | 丙醛 | 0.707 |
| 石油脑 | 0.739 | 醋酸酐 | 0.159 |
| 炼油 | 0.739 | | |

注：数据摘自台湾《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》

4.3 废水集输、储存、处理处置过程逸散

在废水集输、储存、处理处置过程中，废水中 VOCs 向大气中逸散，产生 VOCs。

废水集输、储存、处理处置过程逸散 VOCs 产生量计算方法主要包括公式法和系数法。

4.3.1 公式法

废水环节的 VOCs 产生量为水面油层中和水中 VOCs 产生量的加和，见公式 3-1。

$$E_{0,废水} = E_{0,油相} + E_{0,水相} \quad (\text{公式 3-1})$$

式中：

$E_{0,废水}$ ——统计期内 VOCs 产生量，千克；

$E_{0,油相}$ ——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 VOCs 产生量，千克，见公式 A-1，无浮油真实蒸气压的，按 85 千帕计算；

$E_{0,水相}$ ——统计期内废水收集支线和废水处理厂水相中 VOCs 产生量，千克，见公式 3-2。

$$E_{0,水相} = \sum_{i=1}^n (Q_i \times (C_{进水,i} - C_{出水,i}) \times 10^{-3} \times t_i) \quad (\text{公式 3-2})$$

式中：

$E_{0,水相}$ ——统计期内废水环节的 VOCs 产生量，千克；

Q_i ——废水收集、处理系统 i 的废水流量，立方米/小时；

$C_{进水,i}$ ——废水收集、处理系统 i 进水中的逸散性挥发性有机物（EVOCS）浓度，毫克/升；

$C_{出水,i}$ ——废水收集、处理系统 i 出水中的逸散性挥发性有机物（EVOCS）浓度，毫克/升；

t_i ——统计期内废水收集/处理设施 i 的运行时间，小时。

4.3.2 系数法

$$E_{0,废水} = \sum_{i=1}^n (EF_i \times Q_i) \quad (\text{公式 3-3})$$

式中：

$E_{0,废水}$ ——统计期内废水环节的 VOCs 产生量，千克；

EF_i ——废水收集/处理设施 i 产污系数，千克/立方米，见表 3-1；

Q_i ——统计期内废水收集/处理设施 i 的废水流量，立方米。

表 3-1 废水收集/处理设施 VOCs 产污系数

| 适用范围 | 产污系数 |
|--------------|-------|
| 废水处理厂-废水处理设施 | 0.005 |

注：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。

4.4 工艺废气排放

涂料、油墨生产过程中的工艺废气来源于混合、研磨、分散、搅拌、罐装、溶剂清洗、溶剂再生等生产工序。

4.4.1 实测法

通过测定排放口气体流量和浓度，以及污染控制设施的 VOCs 去除效率，采用实测法计算 VOCs 产生量，见公式 4-1。

$$E_{\text{工艺}} = \sum_{i=1}^n (Q_i \times C_i \times 10^{-6} \times t) \times \left[\frac{1}{\eta_{\text{捕}} \times (1 - \eta_{\text{去}})} \right] \quad (\text{公式 4-1})$$

式中：

$E_{\text{工艺}}$ ——工艺废气的 VOCs 产生量，千克/年；

Q_i ——工艺废气污染控制设施 i 出口实测气体流量，立方米/小时；

C_i ——工艺废气污染控制设施 i 出口实测 VOCs 平均浓度，毫克/立方米；

$Q_i \times C_i \times 10^{-6}$ ——工艺废气污染控制设施 i 的 VOCs 实测排放速率平均值，千克/小时；

t ——计算时段内该工艺废气污染控制设施的运行小时数，小时/年；

$\eta_{\text{捕}}$ ——工艺废气污染控制设施 i 的捕集效率，无实测数据时按表 4-1 取值；

$\eta_{\text{去}}$ ——工艺废气污染控制设施 i 的 VOCs 去除效率，以实测去除率（去除量占捕集量的比例）计。

表 4-1 排风净化装置的捕集效率

| 捕集措施 | 控制条件 | 捕集效率 (%) |
|----------|---------------------------------------|----------|
| 全封闭式负压排风 | VOCs 产生源设置在封闭空间内，所有开口处，包括人员或物料进出口处呈负压 | 95 |
| 负压排风 | VOCs 产生源基本密闭作业（偶有部分敞开），且配置负压排风 | 75 |
| 局部排风 | VOCs 产生源处，配置局部排风罩 | 40 |

4.4.2 公式法

生产工艺过程中，VOCs 产生量也可使用公式法按各工艺环节进行计算。涂料、油墨的主要生产工序有：混合、搅拌、研磨、分散、罐装、清洗等，生产工艺的排放量为工序排放量之和。各生产工序的 VOCs 产生量由加料损失、升温损失、表面蒸发损失、气体吹扫排放等组成¹，见公式 4-2 和表 4-2。公式法仅适用于无捕集、排风设施情况下的工艺废气排放计算。

$$E_{0,\text{工艺}} = \sum_{i=1}^n E_{0,\text{工序}} \quad (\text{公式 4-2})$$

式中：

$E_{0,\text{工艺}}$ ——统计期内工艺废气排放中的 VOCs 产生量，千克；

$E_{0,\text{工序}}$ ——统计期内工艺废气排放各工序的 VOCs 产生量，千克。

¹美国环保署 *Methods for Estimating Air Emissions from Paint, Ink, and Other Coating Manufacturing Facilities* (http://www3.epa.gov/ttn/chief/eiip/techreport/volume02/ii08_feb2005.pdf)。

表 4-2 油墨生产典型工序

| 环节 \ 工序 | 混合 | 搅拌 | 研磨 | 分散 | 罐装 | 清洗 |
|---------|----|----|----|----|----|----|
| 加料损失 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 升温损失 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 表面蒸发逸散 | √ | √ | √ | √ | √ | √ |
| 气体吹扫排放 | √ | √ | √ | √ | | |

备注：“√”表示该工序需考虑此环节的产生量。

(一) 加料损失

加料损失主要是反应釜、搅拌釜、研磨机等设备进行投料，或进行产品、原辅料进行罐装过程中物料体积置换蒸汽产生的 VOCs。当含有物料蒸汽的气体产生仅为物料体积置换所致，且物料处于恒温状态，加料（罐装）损失按公式 4-3 计算。

$$E_{O,加料} = 1.2 \times 10^{-4} \times \frac{S \times P \times M \times V}{T} \quad (\text{公式 4-3})$$

式中：

$E_{O,加料}$ ——统计期内加料（罐装）的 VOCs 产生量，千克；

S——饱和系数，详见表 4-3；

P——在温度 T 下，液体物料的蒸汽压，千帕（绝压）；

M——蒸汽摩尔质量，千克/摩尔；

V——统计期内液体物料装载（罐装）量，升；

T——液体装载温度，开氏度（绝对温度）。

表 4-3 饱和系数 S

| 操作方式 | 饱和系数(S) |
|---------|---------|
| 底部/液下装载 | 0.6 |
| 喷溅式装载 | 1.45 |

(二) 升温损失

反应釜内物料升温过程的 VOCs 产生量用理想气体方程和气-液平衡原理计算。

假设：升温过程中反应釜是封闭的，溶剂蒸气仅通过排气管排放；升温过程中不向反应釜中添加物料；物料液体与 VOCs 蒸气平衡，并达到饱和状态；升温过程反应釜中蒸汽气相空间的摩尔组成变化，但平均蒸汽气相空间体积保持不变。

计算基于用加热初始和终点气相空间组成确定从反应釜置换出的不凝气组分量，若加热过程中用氮气吹扫，从反应釜中置换的不凝气量需考虑氮气吹扫量。

$$E_{0,升温} = \sum_{i=1}^B (N_{x,out} \times M_a \times 10^{-3}) \quad (\text{公式 4-4})$$

式中：

$E_{0,升温}$ ——统计期内反应釜内物料升温过程的 VOCs 产生量，千克；

$N_{x,out}$ ——每批次加热作业 VOCs 产生摩尔数，摩尔；

M_a ——产生 VOCs 的平均摩尔质量，克/摩尔；

B ——统计期内生产总批次量，批次。

$$N_{x,out} = N_{avg} \ln\left(\frac{P_{a1}}{P_{a2}}\right) - (n_{x,2} - n_{x,1}) \quad (\text{公式 4-5})$$

式中：

N_{avg} ——温度升高过程中蒸汽平均摩尔数，摩尔；

P_{a1} ——初始温度下设备顶部空间非冷凝气体分压，帕（绝压）；

P_{a2} ——最终温度下设备顶部空间非冷凝气体分压，帕（绝压）；

$n_{x,2}$ ——最终温度下设备顶部空间 VOCs 组份 x 的摩尔数，摩尔；

$n_{x,1}$ ——初始温度下设备顶部空间 VOCs 组份 x 的摩尔数，摩尔。

当设备内为混合物质时，公式 4-5 估算的是 VOCs 产生总摩尔数， $n_{x,1}$ 和 $n_{x,2}$ 是设备顶部 VOCs 的总体摩尔数。 N_{avg} 按公式 4-6 计算：

$$N_{avg} = \frac{n_1 + n_2}{2} \quad (\text{公式 4-6})$$

式中：

n_1 ——初始温度下设备顶部 VOCs 的总体摩尔数，摩尔；

n_2 ——最终温度下设备顶部 VOCs 的总体摩尔数，摩尔。

总摩尔数 n_1 ， n_2 可以用公式 4-7、4-8 的理想气体方程式求得：

$$n_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} \quad (\text{公式 4-7})$$

$$n_2 = \frac{P_2 V}{RT_2} \quad (\text{公式 4-8})$$

式中：

P_1 ——初始温度下的总压，帕（绝压）；

P_2 ——最终温度下的总压，帕（绝压）；

V ——设备内气体体积，立方米；

R ——1 个大气压下理想气体气体常数，8.314 帕·立方米/摩尔·开氏度；

T₁——设备内气体初始温度，开氏度；

T₂——设备内气体最终温度，开氏度。

设备内初始温度和最终温度 VOCs 组份 x 的摩尔数 n_{x,1} 和 n_{x,2} 也可以用公式 4-7 和公式 4-8 计算，其中总压用 VOCs 组份 x 的分压代替。

（三）表面蒸发损失

设备敞口或半敞口产生的 VOCs，可由公式 4-9 计算产生量：

$$E_{0,x} = 0.001 \times \frac{M_x \times K_x \times A \times P_x \times 3600 \times H}{R \times T} \times B \quad (\text{公式 4-9})$$

式中：

E_{0,x}——统计期内 VOCs 组份 x 的产生量，千克；

M_x——VOCs 组份 x 的分子量，克/摩尔；

K_x——VOCs 组份 x 的气相传质系数，米/秒；

A——设备敞口面积，平方米；

P_x——在温度 T 下，VOCs 组份 x 的真实蒸汽压（单组份情况下）或分压（混合物情况下），帕（绝压）；

3600——3600 秒/小时；

H——生产一批产品所需的时间，小时/批；

R——在 1 个大气压下的通用气体常数，8.314 帕·立方米/摩尔·开氏度；

T——液体温度，开氏度；

B——统计期内生产总批次量，批次。

VOCs 组份 x 的气相传质系数 K_x 按公式 4-10 计算：

$$\frac{K_x}{K_0} = \left(\frac{D_x}{D_0} \right)^{2/3} \quad (\text{公式 4-10})$$

$$\frac{D_i}{D_0} = \left(\frac{M_0}{M_i} \right)^{1/2} \quad (\text{公式 4-11})$$

式中：

D_i——VOCs 组份 i 的气相扩散系数，米/秒；

D₀——参考组分的气相扩散系数，米/秒；水是用来估算大多数物质传质系数的最常见的参照物，水在 25℃、101.3 千帕（绝压）条件下的传质系数是 0.83 厘米/秒；

M_i——VOCs 组份 i 的摩尔质量，克/摩尔；

M₀——参考组分的分子摩尔质量，克/摩尔。

连解公式 4-10 和公式 4-11:

$$K_x = K_0 \left(\frac{M_0}{M_x} \right)^{1/3} \quad (\text{公式 4-12})$$

总 VOCs 产生量等于各 VOCs 组分之和。

(四) 气体吹扫排放

气体吹扫排放是指在生产开始前和结束后, 为清除设备(反应釜)和管道内的残余蒸汽或含有蒸汽的空气, 用气体(氮气等)吹扫设备(反应釜等)和管道等, 从而造成 VOCs 产生。气体吹扫的 VOCs 产生量按方法一或方法二计算。

方法一:

$$E_{0,x} = 0.001 \times \frac{P_x \times F_{nc} \times M_x \times 60 \times OH}{R \times T} \times \frac{P_T}{P_T - \sum P_x} \quad (\text{公式 4-13})$$

式中:

$E_{0,x}$ ——统计期内 VOCs 组分 x 的产生量, 千克;

P_x ——VOCs 组份 x 的分压, 帕(绝压);

F_{nc} ——净化吹扫的流量, 立方米/分钟;

M_x ——VOCs 组份 x 的摩尔质量, 克/摩尔;

60——60, 分钟/小时;

OH——统计期内吹扫或净化的时间, 小时;

R——理想气体常数, 8.314 焦耳/摩尔·开氏度;

T——排放气体的温度, 开氏度;

P_T ——系统总的压力, 帕(绝压)。

按照公式 4-13 计算时注意: ①如果进入设备内的气流速度小于 2.83 立方米/分钟, 则假定蒸汽与液体处于平衡状态(即分压等于只有一种组分时蒸汽分压); ②如果气流高于 2.83 立方米/分钟, 蒸汽饱和度设定为 25%。

方法二:

方法二在方法一基础上增加了排气口的 VOCs 组份的特定饱和因子。方法二在具有较高设备顶部交换率的情况下估算值将偏低, 故仅在交换率每分钟不大于 5 的情况下使用。

$$S_x = \frac{P_x}{P_x^{Sat}} = \frac{K_x A}{F + K_s A} = \frac{K_x A}{K_s A + F_{nc} + S_x F_x^{Sat}} \quad (\text{公式 4-14})$$

式中:

S_x ——VOCs 组分 x 的饱和因子;

K_x ——VOCs 组分 x 的传质系数;

A——液体的表面积;

F_{nc} ——不凝气的体积流率（如空气、氮气）；

F_x^{sat} ——VOCs 组分 x 的饱和分压下的体积流率。

$$E_m = 0.001 \times \frac{M_x K_x A}{RT} (P_x^{sat} - P_x) \quad (\text{公式 4-15})$$

式中：

E_m ——VOCs 组份 x 蒸发率，千克/分钟；

M_x ——VOCs 组分 x 的摩尔质量，克/摩尔；

K_x ——传质系数，米/分钟，见公式 4-12；

A ——表面积，平方米；

R ——理想气体常数，8.314 焦耳/摩尔·开氏度；

T ——流体的温度，开氏度（绝对温度）；

P_x^{Sat} ——在饱和溶剂分压条件下不凝气的分压，帕（绝压）；

P_x ——液体表面的气体实际分压，帕（绝压）。

公式 4-15 是计算 VOCs 组分 x 蒸发率的基础公式，基于排气口气体流速、x 的分压、摩尔质量和其他已知条件。

$$E_{0,v} = 0.001 \times \frac{FP_T}{RT} \frac{P_x}{P_T} M_x = 0.001 \times \frac{M_x FP_x}{RT} \quad (\text{公式 4-16})$$

式中：

$E_{0,v}$ ——统计期内容器口 VOCs 产生量，千克；

F ——出气口流量，立方米/分钟；

P_T ——系统整体压力，帕（绝压）；

R ——理想气体常数，8.314 焦耳/摩尔·开氏度；

T ——流体的温度，开氏度（绝对温度）；

P_x ——VOCs 组分 x 的分压，帕（绝压）；

M_x ——VOCs 组分 x 的摩尔质量，克/摩尔。

VOCs 组分 x 在饱和分压下的体积流率可用 VOCs 饱和组分 x 的分压、入口气体净化速率和饱和状态下非冷凝气体的分压求解：

$$F_x^{Sat} = F_{nc} \times \frac{P_x^{Sat}}{P_T - \sum P_x^{Sat}} \quad (\text{公式 4-17})$$

式中：

F_x^{Sat} ——VOCs 组分 x 在饱和分压下的体积流率；

F_{nc} ——不凝气的体积流率(不凝气如空气、氮气等);

P_x^{Sat} ——在饱和溶剂分压条件下不凝气的分压;

P_T ——系统总的压力。

$$S_x = \frac{-(K_x A + F_{nc}) + \sqrt{(K_x A + F_{nc})^2 + 4F_x^{Sat} K_x A}}{2F_x^{Sat}} \quad (\text{公式 4-18})$$

饱和因子 S_x 可以用标准二次方程求解。尽管方程包括两个根，公式 4-18 只写了一个有实际意义的根，因为 S_x 必须是介于 0-1 之间的一个正数。

$$S_{x+1} = \frac{K \times A}{K_x A + F_{nc} + S_x F_x^{Sat} + S_j F_j^{Sat} + \dots + S_n F_n^{Sat}} \quad (\text{公式 4-19})$$

最后 VOCs 组份 X 的产生量可以用公式 4-20 求解，公式与 4-13 类似，除了分压乘以一个饱和因子。

$$E_{0,x} = 0.001 \times \frac{P^{Sat} \times S_x \times M_x \times F_{nc} \times 60 \times OH}{R \times T} \times \frac{P_T}{P_T - \sum P_x^{Sat}} \quad (\text{公式 4-20})$$

对于多组分混合液体而言，公式 4-19 被扩展为包括液体中每种 VOCs 组分的体积流率。

公式 4-19 中，饱和因子计算过程中下角标 x 代表了 VOCs 的种类，j 到 n 代表了液体中的其他种类。

4.4.3 系数法

在实测法和公式法使用条件均无法满足时，采用系数法计算工艺废气排放的 VOCs 产生量。此处产污系数为除设备动静密封点泄漏、有机液体储存与调和挥发损失和废水集输、储存、处理过程逸散之外，包含工艺废气排放、溶剂再生挥发损失和实验室废气排放三个源项 VOCs 产生量，见公式 4-21。

$$E_{0,涂料油墨} = \sum_{i=1}^n (EF_i \times Q_i) \quad (\text{公式 4-21})$$

式中：

$E_{0,涂料油墨}$ ——统计期内涂料油墨生产中的 VOCs 产生量，千克；

EF_i ——物料 i 的产污系数，千克/吨，见表 4-4；

Q_i ——统计期内物料 i 产量，吨；

表 4-4 涂料油墨制造过程产污系数

| 产品名称 | 产污系数 |
|-------|------|
| 印刷油墨 | 60 |
| 涂(颜)料 | 15 |

注：数据摘自台湾《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》

4.5 溶剂再生挥发损失

主要指对清洗等环节产生的废溶剂进行再生利用的过程。在涂料制造生产中，废的清洗溶剂可以被纯化和再使用。

蒸馏是最常用的纯化溶剂的方法之一。间歇蒸馏的过程至少包括三个独立的操作单元，①投入废溶剂，②加热至接近溶剂沸点，③将蒸馏液收集到接收器中，其①和③操作按照公式 4-3 计算 VOCs 产生量。

加热接近沸点的产生量使用公式 5-1。

$$E_{0,溶剂} = \frac{(P_x)_o}{P_{ai}} \times \Delta n \times M_x \quad (\text{公式 5-1})$$

式中：

$E_{0,溶剂}$ ——统计期内溶剂再生环节的 VOCs 产生量；

$(P_x)_o$ ——VOCs 中物质 x 在冷凝室出口温度下的分压（当只有一种化合物时，也指纯化合物的蒸汽压），帕（绝压）；

Δn ——在容器初始温度下的摩尔数，摩尔；

M_x ——物质 x 的摩尔质量，克/摩尔；

P_{ai} ——空气在冷凝室出口温度下的分压，帕（绝压）。

在使用公式 5-1 时需满足以下条件：①当液体达到沸点时，设备顶部的所有气体被排出；②热蒸汽通过冷凝室离开蒸馏室；③冷凝室排出的气体是在同一温度下的饱和 VOCs。

4.6 实验室废气排放

实验室废气排放过程中 VOCs 产生来源于 VOCs 使用。含 VOCs 物料包括但不限于：主剂、固化剂、稀释剂、清洗剂、树脂、助剂等。

根据产品小样实验 VOCs 排放特点，采用公式法计算 VOCs 产生量，见公式 6-1。

$$E_{0,实验} = E_{0,物料} - E_{0,回收} \quad (\text{公式 6-1})$$

式中：

$E_{0,物料}$ ——统计期内使用物料中 VOCs 量之和，千克；

$E_{0,回收}$ ——统计期内各种 VOCs 溶剂与废弃物（含固体和液体）回收物中 VOCs 量之和，千克。

$$E_{0,物料} = \sum_{i=1} W_i \times WF_i \quad (\text{公式 6-2})$$

式中：

W_i ——统计期内含有 VOCs 的物料 i 投用量，千克/年；以库存单据等凭证为计算依据；

WF_i ——统计期内物料 i 的 VOCs 质量百分含量，%；以产品质检报告等为依据。

$$E_{0,\text{回收}} = \sum_{j=1} W_j \times WF_j \quad (\text{公式 6-3})$$

式中：

W_j ——统计期内溶剂或废弃物j的回收量，千克；以接受单位出具发票等凭证为计算依据；

WF_j ——统计期内溶剂或废弃物j的 VOCs 质量百分含量，%；以接受单位出具的成分报告等资料为依据。

附录 A 固定顶罐总损失计算²

固定顶罐总损失是静置损失与工作损失之和。

$$L_{\text{固}} = L_S + L_W \quad (\text{公式 A-1})$$

式中：

$L_{\text{固}}$ ——固定顶罐总损失，磅/年；

L_S ——静置损失，磅/年；

L_W ——工作损失，磅/年。

A.1 静置损失

静置损失是指由于罐体蒸汽空间呼吸导致的储存气相损耗。

通常不考虑地下卧式罐的静置损失，因为地下土层的绝缘作用使得地下储罐的昼夜温差的变化较小。

固定顶罐的静置损失采用公式 A-2 计算。

$$L_S = 365V_V W_V K_E K_S \quad (\text{公式 A-2})$$

式中：

L_S ——静置损失，磅/年；

V_V ——蒸汽空间容积，立方英尺，见公式 A-3；

W_V ——蒸汽密度，磅/立方英尺；

K_E ——蒸汽空间膨胀因子，无量纲；

K_S ——外排蒸气饱和因子，无量纲；

365——常数，取自一年中工作天数 365 天，年⁻¹；

A.1.1 蒸汽空间容积 V_V

立式罐蒸汽空间容积按公式 A-3 计算。

$$V_V = \left(\frac{\pi}{4} D^2 \right) H_{VO} \quad (\text{公式 A-3})$$

式中：

V_V ——蒸汽空间容积，立方英尺；

²固定顶罐总损失计算资料摘自美国环保署 AP 42 Fifth Edition, Volume I, Chapter 7: Liquid Storage Tanks (<http://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch07/index.html>)

D——罐径，英尺；

H_{VO}——蒸汽空间高度，英尺；

$$H_{VO} = H_S - H_L + H_{RO} \quad (\text{公式 A-4})$$

式中：

H_S——罐体（柱体）高度，英尺；

H_L——液体高度，英尺；

H_{RO}——罐顶折算高度，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：

$$H_{RO} = 1/3H_R \quad (\text{公式 A-5})$$

式中：

H_R——罐顶高度，英尺；

$$H_R = S_R R_S \quad (\text{公式 A-6})$$

式中：

S_R——罐锥顶斜率，英尺/英尺；
无数据时，取 0.0625；

R_S——罐壳半径，英尺。

拱顶罐罐顶折算高度：

$$H_{RO} = H_R \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \left[\frac{H_R}{R_S} \right]^2 \right] \quad (\text{公式 A-7})$$

式中：

R_S——罐壳半径，英尺；

H_R——罐顶高度，英尺；

$$H_R = R_R - (R_R^2 - R_S^2)^{0.5} \quad (\text{公式 A-8})$$

式中：

R_R——罐拱顶半径，英尺；

R_R 的值一般介于 0.8D-1.2D 之间，其中 D=2R_S。
如果 R_R 未知，则用罐体直径代替。

R_S——罐壳半径，英尺；

由公式 A-3，公式 A-2 简化为：

$$L_s = 365K_E \left(\frac{\pi}{4} D^2 \right) H_{VO} K_S W_V \quad (\text{公式 A-9})$$

如果是卧式罐，公式 A-3 中的罐径 D 则为有效罐径 D_E：

$$D_E = \sqrt{\frac{L \times D}{\frac{\pi}{4}}} \quad (\text{公式 A-10})$$

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。

A.1.2 蒸汽空间膨胀因 K_E

气相空间膨胀因子 K_E 的计算取决于罐中液体的特性和呼吸阀的设置。

若已知储罐位置,罐体颜色和状况, K_E 计算方式如下:

A.1.2.1 油品(如汽油、柴油)

$$K_E = \frac{\Delta T_V}{T_{LA}} + \frac{\Delta P_V - \Delta P_B}{P_A - P_{VA}} > 0 \quad (\text{公式 A-11})$$

式中:

ΔT_V ——日蒸汽温度范围,兰氏度;

$$\Delta T_V = 0.72\Delta T_A + 0.028\alpha \times I \quad (\text{公式 A-12})$$

式中:

ΔT_A ——日环境温度范围,兰氏度;

$$\Delta T_A = T_{AX} - T_{AN} \quad (\text{公式 A-13})$$

式中:

T_{AX} ——日最大环境温度,兰氏度;

T_{AN} ——日最小环境温度,兰氏度。

α ——罐漆太阳能吸收率,无量纲,见表 A-1/7.1-6;

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;

$$\Delta P_V = \frac{0.50BP_{VA}\Delta T_V}{T_{LA}^2} \quad (\text{公式 A-14})$$

式中:

B ——蒸汽压公式中的常数,兰氏度,见 A.1.6

P_{VA} ——日平均液体表面温度下的蒸汽压,磅/平方英寸,见 A1.1.6

T_{LA} ——日平均液体表面温度,兰氏度,见公式 A.1.5

ΔT_V ——日蒸汽温度范围,兰氏度,见公式 A-12/1-8

ΔP_B ——呼吸阀压力设定范围,磅/平方英寸;

$$\Delta P_B = P_{BP} - P_{BV} \quad (\text{公式 A-15})$$

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 A.1.6；

T_{LA} ——日平均液体表面温度，兰氏度，见 A.1.5。

表 A-1 罐漆太阳能吸收率 (α)

| 漆罐颜色 | 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 |
| 米色/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 | / | 0.17 | 0.34 |

A.1.2.2 纯化学品及其混合物（如苯、对二甲苯）

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

式中：

K_E ——蒸汽空间膨胀因子，无量纲；

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，见表 A-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；

0.028——常数，兰氏度·平方英尺·天 / 英热。

A.1.3 外排蒸汽饱和因子 K_s

$$K_s = \frac{1}{1 + 0.053 P_{VA} H_{VO}} \quad (\text{公式 A-17})$$

式中：

K_s ——外排蒸汽饱和因子，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），或参照 A.1.6 章节；

H_{VO} ——蒸汽空间高度，英尺，见公式 A-4；

0.053——常数，（磅/平方英寸（绝压）·英尺）⁻¹。

A.1.4 蒸汽密度 W_v

$$W_v = \frac{M_v P_{VA}}{R T_{LA}} \quad (\text{公式 A-18})$$

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饱和蒸气压，磅/平方英寸（绝压），或参照 A.1.6 章节；

T_{LA} ——日平均液体表面温度，兰氏度，取年平均实际储存温度，见表 A-2；如无该数据，或参照 A.1.5 章节。

表 A-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）。

A.1.5 日平均液体表面温度 T_{LA}

$$T_{LA} = 0.44T_{AA} + 0.56T_B + 0.0079\alpha I \quad (\text{公式 A-19})$$

$$T_{AA} = \left(\frac{T_{AX} + T_{AN}}{2} \right) \quad (\text{公式 A-20})$$

$$T_B = T_{AA} + 6\alpha - 1 \quad (\text{公式 A-21})$$

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，无量纲量，见表 A-1；

I ——太阳辐射强度，英热/（平方英尺·天）。

A.1.6 真实蒸气压 P_{VA}

(1) 对于特定的石油液体储料的日平均液体表面温度下的蒸汽压按公式 A-22 计算。

$$P_{VA} = \exp \left[A - \left(\frac{B}{T_{LA}} \right) \right] \quad (\text{公式 A-22})$$

式中：

A ——蒸汽压公式中的常数，无量纲；

B ——蒸汽压公式中的常数，兰氏度；

T_{LA} ——日平均液体表面温度，兰氏度。

对于油品：

$$\begin{aligned} A &= 15.64 - 1.854S^{0.5} - (0.8742 - 0.3280 S^{0.5}) \ln(RVP) \\ B &= 8742 - 1042S^{0.5} - (1049 - 179.4 S^{0.5}) \ln(RVP) \end{aligned} \quad (\text{公式 A-23})$$

对于原油：

$$A = 12.82 - 0.9672 \ln(RVP), \quad B = 7261 - 1216 \ln(RVP) \quad (\text{公式 A-24})$$

式中：

S ——10%蒸发量下 ASTM 蒸馏曲线斜率，华氏度/体积百分比；

$$S = \frac{15\% \text{馏出温度} - 5\% \text{馏出温度}}{15 - 5}$$

RVP ——雷德蒸汽压，磅/平方英寸。

(2) 对于纯物质（如苯、对二甲苯）的日平均液体表面蒸气压，采用安托因方程计算。

$$\lg P_{VA} = A - \left(\frac{B}{T_{LA} + C} \right) \quad (\text{公式 A-25})$$

式中：

A、B、C——安托因常数；

T_{LA} ——日平均液体表面温度，摄氏度；

P_{VA} ——日平均液面温度下的饱和蒸气压，毫米汞柱。

A.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 A-26 计算。

$$L_W = \frac{5.614}{RT_{LA}} M_V P_{VA} Q K_N K_P K_B \quad (\text{公式 A-26})$$

式中：

L_W ——工作损失，磅/年；

M_V ——蒸汽分子量，磅/磅-摩尔；

P_{VA} ——日平均液体表面温度下的蒸气压，磅/平方英寸（绝压），或参照 A.1.1.6 章节；

Q ——物料周转量，桶/年；

K_P ——工作损失产品因子，无量纲，原油 $K_P=0.75$ ，其他 $K_P=1$ ；

K_N ——工作损失周转（饱和）因子，无量纲；

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；

$$N = \frac{5.614Q}{V_{LX}} \quad (\text{公式 A-27})$$

式中：

V_{LX} ——储罐的最大液体容量，立方英尺；

R ——理想气体状态常数，10.731 磅/（磅-摩尔·英尺·兰氏度）；

T_{LA} ——日平均液体表面温度，兰氏度，见 A.1.1.5。

K_B ——呼吸阀设定校正因子，呼吸阀开启压力设置在 ± 0.03 磅/平方英寸范围内时， $K_B=1$ 。

呼吸阀开启压力设置在 ± 0.03 磅/平方英寸范围以上时， K_B 计算如下：

$$\text{当 } K_N \left[\frac{P_{BP} + P_A}{P_I + P_A} \right] > 1.0 \quad (\text{公式 A-28})$$

$$K_B = \left[\frac{\frac{P_I + P_A}{K_N} - P_{VA}}{P_{BP} + P_A - P_{VA}} \right] \quad (\text{公式 A-29})$$

式中:

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) $P_I=0$;

P_A ——大气压,磅/平方英寸(绝压);

P_{VA} ——日平均液面温度下的蒸气压,磅/平方英寸(绝压),或参照 A.1.1.6 章节;

P_{BP} ——呼吸阀设定压力,磅/平方英寸(表压)。

附录 B 浮顶罐总损失计算³

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 B-1。

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。

$$L_{\text{浮}} = L_R + L_{WD} + L_F + L_D \quad (\text{公式 B-1})$$

式中：

$L_{\text{浮}}$ ——浮顶罐总损失，磅/年；

L_R ——边缘密封损失，磅/年；

L_{WD} ——挂壁损失，磅/年；

L_F ——浮盘附件损失，磅/年；

L_D ——浮盘缝隙损失（只限螺栓连接式的内浮盘或浮顶），磅/年。

B.1 边缘密封损失 L_R

$$L_R = (K_{Ra} + K_{Rb}v^n)DP^*M_VK_C \quad (\text{公式 B-2})$$

式中：

L_R ——边缘密封损失，磅/年；

K_{Ra} ——零风速边缘密封损失因子，磅-摩尔/英尺·年，见表 B-1；

K_{Rb} ——有风时边缘密封损失因子，磅-摩尔/（迈ⁿ·英尺·年），见表 B-1；

v ——罐区平均环境风速，英里/小时；

n ——密封相关风速指数，无量纲，见表 B-1；

D ——罐体直径，英尺；

M_V ——平均蒸汽分子质量，磅/磅-摩尔；

K_C ——产品因子，原油为 0.4，其他有机液体为 1；

P^* ——蒸汽压函数，无量纲；

³浮顶罐总损失计算资料摘自美国环保署 AP 42 Fifth Edition, Volume I, Chapter 7: Liquid Storage Tanks
(<http://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch07/index.html>)

$$P^* = \frac{\frac{P_{VA}}{P_A}}{\left[1 + \left(1 - \frac{P_{VA}}{P_A}\right)^{0.5}\right]^2} \quad (\text{公式 B-3})$$

式中：

P^* ——蒸气压函数，无量纲；

P_{VA} ——日平均液体表面温度下的蒸气压，磅/平方英寸（绝压），或参照 A.1.1.6 章节

P_A ——大气压，磅/平方英寸（绝压）。

表 B-1 浮顶罐边缘密封损失系数

| 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） | | | |
| | 只有一级 | 1.6 | 0.3 | 1.5 |
| | 挡雨板 | 0.7 | 0.3 | 1.2 |
| | 边缘刮板 | 0.3 | 0.6 | 0.3 |
| | 气体镶嵌式（不接触液面） | | | |
| | 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 米/秒以下

B.2 挂壁损失 L_{WD}

$$L_{WD} = \frac{(0.943)QC_S W_L}{D} \left[1 + \frac{N_C F_C}{D}\right] \quad (\text{公式 B-4})$$

式中：

L_{WD} ——挂壁损失，磅/年；

Q——年周转量，桶/年；

C_S ——罐体油垢因子，见表 B-2；

W_L ——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/平方桶；

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

F_C——有效柱直径，英尺，取值 1。

表 B-2 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 |
| 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，为轻锈。

B.3 浮盘附件损失 L_F

$$L_F = F_F P^* M_V K_C \quad (\text{公式 B-5})$$

式中：

E_F——浮盘附件损失，磅/年；

F_F——总浮盘附件损失因子，磅-摩尔/年；

$$F_F = [(N_{F1} K_{F1}) + (N_{F2} K_{F2}) + \dots + (N_{Fn} K_{Fn})] \quad (\text{公式 B-6})$$

式中：

N_{Fi}——i 类浮盘附件数，无量纲；

K_{Fi}——i 类附件损失因子，磅-摩尔/年，见公式 B-1；

n_f——不同类浮盘附件的总数，无量纲；

P*，M_V，K_C 的定义见公式 B-2。

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} 可由公式 B-7 计算：

$$K_{Fi} = K_{Fa_i} + K_{Fb_i} (K_v v)^{m_i} \quad (\text{公式 B-7})$$

式中：

K_{Fi}——浮盘附件损失因子，磅-摩尔/年；

K_{Fai}——无风情况下浮盘附件损失因子，磅-摩尔/年，见表 B-3；

K_{Fbi}——有风情况下浮盘附件损失因子，磅-摩尔/((英里/小时)^m·年)，见表 B-3；

m_i——某类浮盘损失因子，无量纲，见表 B-3；

K_v——附件风速修正因子，无量纲（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，英里/小时。

表 B-3 浮顶罐浮盘附件损失系数表

| 附件 | 状态 | k_{fa} 磅-摩尔/ 年 | k_{fb} 磅-摩尔/(英里/小时) m·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 | 31 | 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 |

| 附件 | 状态 | k_{fa} 磅-摩尔/ 年 | k_{fb} 磅-摩尔/(英里/小时) m·年 | m |
|-------|----------------|------------------------|---------------------------------|------|
| 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 k_{fa} , k_{fb} , n 只适用于风速 6.8 米/秒以下

B.4 浮盘缝隙损失 L_D

螺栓固定的浮盘存在盘缝损失, 由公式 B-8 计算:

$$L_D = K_D S_D D^2 P^* M_V K_C \quad (\text{公式 B-8})$$

式中:

K_D ——盘缝损耗单位缝长因子, 焊接盘为 0, 螺栓固定盘为 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, 无数据时参见表 B-4;

D 、 P^* 、 M_V 和 K_C 的定义见公式 B-2。

表 B-4 盘缝长度因子

| 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。

附录 C 单位换算表

美制转为国际单位制换算见表C。

表 C 单位换算表

| 类别 | 单位换算 |
|----------|---|
| 长度 | 1 米 = 3.2808 英尺 |
| 体积 | 1 立方米 = 264.1721 加仑 1 立方米 = 6.2898 桶 1 立方米 = 35.3147 立方英尺 |
| 质量 | 1 千克 = 2.2046 磅 |
| 密度 | 1 千克/立方米 = 0.008345 磅/加仑 1 千克/立方米 = 0.06242 磅/立方英尺 |
| 压力 | 1 千帕 = 7.5006 毫米汞柱 1 千帕 = 0.145 磅/平方英寸 (绝压) |
| 风速 | 1 米/秒=2.2369 英里/小时 |
| 边缘密封损失系数 | 1 千克-摩尔/ (米·年) = 0.6720 磅-摩尔/ (英尺·年) |
| 油垢因子 | 1 立方米/1000 平方米 = 0.5843 桶/1000 平方英尺 |
| 太阳辐射因子 | 1 瓦/ (平方米·天) = 0.00008 英热/ (平方英尺·天) |