《上海市工业企业挥发性有机物排放量通用计算 方法(试行)》 编制说明

上海市环境保护局 2017年2月

为进一步规范本市工业企业挥发性有机物(VOCs)排放量统计核算,促进工业企业的技术进步和 VOCs 污染控制水平提高,满足上海市 VOCs 排污收费试点工作第二、第三阶段管理需求,上海市环境保护局委托上海市环境科学研究院编制了《上海市工业企业挥发性有机物排放量通用计算方法(试行)》(以下称《通用计算方法》)。

一、制定《通用计算方法》的必要性

2015年6月,国家财政部、国家发展改革委、环保部联合发布了《关于印发〈挥发性有机物排污收费试点办法〉(财税〔2015〕71号)》附石油化工和包装印刷行业 VOCs 排放量计算方法,规定自 2015年10月1日石油化工行业和包装印刷行业 VOCs 排污费的征收按该计算方法核定排放量。

在此框架基础上,2015年12月,本市针对《关于开展挥发性有机物(VOCs)排污收费试点工作的通知(沪价费(2015)18号)》中第一阶段排污收费试点的石化、涂料油墨制造业、印刷业、汽车制造业、船舶工业五个典型行业,于2016年2月完成了石化等五个行业计算方法的编制并印发了《上海市环境保护局关于印发石化等5个行业挥发性有机物排放量计算方法(试行)的通知(沪环保防〔2016〕36号)》。同月,上海市环境保护局发布了《上海市环境保护局关于印发工业企业挥发性有机物排放量核算暂行办法的通知(沪环保总〔2016〕62号)》,对使用计算方法等技术性文件的核算原则进行了规定。截至目前,石化等五个典型行业计算方法已全面

在本市排污收费、排污许可、总量控制工作中开展应用,为环境管理奠定了良好的基础。

经过一年多的实践,编制组在已有五大典型行业计算方法的基础上编制了《通用计算方法》,旨在:一、全面覆盖VOCs排放行业,实现五个典型行业以外的排放量计算;二、精细化描述典型排污环节计算过程,满足排污收费、排污许可、污染减排、排放清单、环境影响评价、环境统计等各阶段管理工作需求;三、顺应VOCs排放量计算体系本地化的总体趋势,为本地化计算体系和系统化污染防控管理模式奠定基础。

《通用计算方法》的制定,一方面可以发挥企业主体责任,增强自行监测和执行报告的规范性,另一方面可以进一步指导固定污染源的定量化管理,实现收费(环境税)、统计和排污许可证监督管理等工作的融合。

二、 参考文献

(一) 国内文件

- 《石化行业 VOCs 排放量计算方法》(财税〔2015〕71号 附件2)
- 《包装印刷行业 VOCs 排放量计算方法》(财税〔2015〕 71 号附件 3)
- 《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)

- 《上海市石化行业 VOCs 排放量计算方法(试行)》(沪 环保防〔2016〕36 号附件1)
- 《上海市印刷业 VOCs 排放量计算(试行)》(沪环保防〔2016〕36号附件2)
- 《上海市汽车制造业(涂装) VOCs 排放量计算方法(试行)》(沪环保防〔2016〕36 号附件3)
- 《上海市船舶工业 VOCs 排放量计算方法(试行)》(沪 环保防〔2016〕36 号附件4)
- 《上海市涂料油墨制造业 VOCs 排放量计算方法(试行)》(沪环保防〔2016〕36 号附件5)
- 台湾环保署《公私场所固定源申报空气污染防制费之挥 发性有机物之行业制程排放系数、操作单元(含设备元件)排放系数及控制效率》
- 台湾环保署,2013.设备组件挥发性有机物泄漏率-围封采样法(NIEA A736.70C)
 (二) 国外文件
- (一) 四月入日
- US EPA. AP 42, Fifth Edition. 1995. Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources.
- US EPA. 2015. Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries.
- US EPA. 2001. Emission Inventories Improvement Program Volume II: Stationary Point Source Emission Inventory Development.

- Ministry of the Environment, Government of Japan. Manual for PRTR Release Estimation Methods.
- US EPA, 1995. Protocol for Equipment Leak Emission Estimates.
- Texas Commission on Environmental Quality. 2003.
 Sampling Procedures Manual Appendix P: Cooling Tower Monitoring.

三、《通用计算方法》基本框架与主要内容

本方法由目次、前言、正文和附录四部分组成。其中包含主要内容的正文被细化为方法适用范围、规范性引用文件、术语和定义、工业企业排放量计算方法四节。

(一) 适用范围

本方法适用于上海市固定污染源工业企业的 VOCs 排放量计算。

(二) 规范性引用文件

本方法规范性引用文件为国家发布的相关计算方法文件,包括《石化行业 VOCs 排放量计算方法》(财税〔2015〕71号附件2)、《包装印刷行业 VOCs 排放量计算方法》(财税〔2015〕71号附件3)、《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》(环办〔2015〕104号附件1)。

(三) 术语和定义

本计算方法在术语和定义中对阐明了 VOCs 定义及 VOCs 在不同源项和不同估值途径下的表征方法、排放源项、有组织 和无组织排放、捕集效率、去除效率、控制效率、产污系数、溶剂使用、溶剂加工(生产)。

(四) 计算方法

本方法中排放量计算框架结构为源项累加法,即固定污染源 VOCs 排放量为该污染源内存在的单个 VOCs 排放源项(排放环节)的加和。单个排放源项的 VOCs 排放量按该源项 VOCs 产生量和去除量之差计;该源项 VOCs 产生量可按实测法、公式法、系数法计算,去除量以实测污染控制设施进出口 VOCs 量计。

本方法将工业企业 VOCs 排放场景归纳为工艺废气排放 (分为溶剂使用类工艺和溶剂加工类工艺,包含工艺有组织排放和工艺无组织排放)、设备动静密封点泄漏(含采样排放)、 有机液体装载挥发损失、废水集输储存处理处置过程逸散、燃烧烟气排放、火炬排放、冷却塔循环水系统释放、非正常工况 (含开停工及检维修)、事故排放共计 10 个源项。企业需根据 实际情况排摸梳理统计期内涉及的排放源项。

1. 工艺废气排放

工艺废气排放至在工艺生产过程中产生的 VOCs 排放。溶剂使用类工艺生产过程中理论上来说将使用的溶剂全部挥发,产品中不再含有溶剂,用物料衡算法计算工艺废气源项的 VOCs 排放量;溶剂加工类工艺由于原材料或产品为溶剂,逸散、损失掉的只是小部分,这一小部分通过实测法和公式法进行计算更加符合实际排放情况。

本方法根据一厂一方案中上海市企业实际使用物料的最大 VOCs 体积分数作为新增的表面涂装、电子产品等溶剂使用类工艺参考投用物料 VOCs 含量占比。溶剂加工类工艺系数法中表 1-2 及表 1-4 产污系数摘自台湾《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行业制程排放系数》,炼焦工序产污系数根据美国环保署 AP-42 中 BSO 产污系数及可溶性有机苯系数(按 VOCs/BSO 为 2.2 比例)折算而成,单位为千克/吨焦煤;推焦和焦炉烟囱系数为 AP-42 中 VOCs 产污系数。

2. 设备动静密封点泄漏

设备泄漏是工业企业 VOCs 无组织排放源的重要组成部分。设备动静密封点泄漏既存在于生产装置中,也存在于储存、装卸、供热、供冷等公辅设施中,主要受工艺配置、规划设计、运营管理等因素的影响。

《通用计算方法》中设备动静密封点泄漏计算公式与财政部文件《石化行业挥发性有机物排放量计算方法》一致。炼油企业工艺过程中设备泄漏元件平均值计数表参照美国环保署《Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries 2015》。

3. 有机液体储存与调和挥发损失

有机液体储存与调和挥发损失主要指挥发性有机液体固定 顶罐(立式和卧式)、浮顶罐(内浮顶和外浮顶)的静置呼吸 损耗和工作损耗,几乎所有的化工企业都会涉及有机液体原 料、中间品、产品的调和与存储,是原辅材料储存过程中的主 要排放源项。 《通用计算方法》中有机液体储存与调和挥发损失与财政部文件《石化行业挥发性有机物排放量计算方法》一致。有机液体储存和调和挥发损失的系数参考台湾环保署发布的《公私场所固定源申报空气污染防制费之挥发性有机物之行业制程排放系数、操作单元(含设备元件)排放系数及控制效率》。

4. 有机液体装卸挥发损失

有机液体装卸挥发损失主要指各种有机液体在车、船装卸作业过程中,由于置换了车厢或船舱中的物料蒸汽以及物料本身的挥发,从而产生的 VOCs 排放,受物料性质、环境温度、物料周转量、装载形式、装载方式等因素影响。

《通用计算方法》中有机液体储存与调和挥发损失与财政部文件《石化行业挥发性有机物排放量计算方法》一致。装载平衡管控制效率、摘自美国环保署《Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries 2015》。

5. 废水集输、储存、处理处置过程逸散

废水包括工艺污水、污染雨水、循环冷却水排污水、化学水制水排污水、蒸汽发生器排污水、余热锅炉排污水等。大部分工业企业都会产生废水、废液,其中含有的有机成分随着温度变化,可能释放到大气中,有时不同类型的废水在收集系统中发生化学反应也会释放 VOCs 到大气中。

《通用计算方法》中废水集输、储存、处理处置过程逸散计算方法与环保部《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》一致。模型法摘自美国环保署 WATER9 模型法。

6. 燃烧烟气排放

燃烧烟气排放主要指工艺装置加热炉、动力站锅炉以及自备电站的内燃机和燃气轮机等设备的燃烧过程中产生的 VOCs排放。

《通用计算方法》中燃烧烟气排放与环保部《石化行业挥发性有机物排放量计算方法》一致。

7. 火炬排放

火炬系统主要用于处理石化企业内正常生产以及非正常生产(包括开停工、检维修、设备故障等)过程中工艺装置无法回收的工艺废气、过程燃料气以及吹扫废气中的可燃有机化合物,这些可燃的有机化合物中绝大多数为 VOCs,在火炬系统设计和操作条件不能满足充分燃烧条件时,不同程度地排放VOCs。火炬工作情况可分为正常、非正常和故障下运行,且通常火炬在有蒸汽助燃或空气助燃条件下运行。

《通用计算方法》中火炬排放与环保部《石化行业挥发性有机物排放量计算方法》一致。采用系数法计算火炬排放量时,事故排放中的容器超压排放则并未计入火炬排放,需另行计算(见10.事故排放)。

8. 非正常工况(含开停工及维修)排放

非正常工况排放在开车、停车、检维修过程中,工艺操作并非正常状态下发生,开车过程中,反应器温度可能不满足发生反应的需要,或工艺物料流量低于正常操作条件,在这些情况下,正常不排气的工艺过程可能会有大量的排放。

《通用计算方法》中非正常工况(含开停工及维修)排放与环保部《石化行业挥发性有机物排放量计算方法》一致。如在火炬排放环节的计算采用基于火炬的物料衡算或热值系数法,则不需重复在开停工环节计算;如使用其他方法计算火炬排放,则应全部计入停工及检修泄压、吹扫的 VOCs 产量计算。

9. 冷却塔、循环水冷却系统释放

冷却塔、循环水冷却系统释放主要指由于回用水处理不彻底、添加水质稳定剂以及工艺物料泄漏将污染物带入循环冷却水中,并通过循环水冷却塔的闪蒸、汽提和风吹等作用释放到大气中的 VOCs。

《通用计算方法》中冷却塔、循环水冷却系统释放与环保部《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》一致。实测法为美国《Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries 2015》推荐方法。

10. 事故排放

事故排放主要指生产装置发生泄漏、火灾、爆炸等事故 VOCs的排放,事故发生时,企业的首要任务是应急与撤离, 各种物料均可能直接排空,造成污染也是无法避免的,同时泄 漏的物料可能发生化学反应生成次生污染。

《通用计算方法》中事故排放与环保部《石化行业挥发性有机物排放量计算方法》一致。

如火炬采用系数法计算,则需另行计算容器超压排放,建 议采用美国环保署《Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries 2015》中相关公式进行计算。

首先判断排放气流是否堵塞:

$$P_{m}$$
 = $P_{\text{出口}} \left(\frac{k+1}{2} \right)^{k/(k-1)}$

式中:

P 临界——音速流情况下的临界容器压,标准大气压;

P 出口 一排气管出口气压,标准大气压;

k ——恒压下比热容与恒体积下比热容比率, C_P/C_V ,表 5-1 为不同气体 k 值。

表1不同气体k值

排放气体	k
乙烯	1.20
丙烷	1.14
丁烷	1.11
戊烷	1.09
 己烷/环己烷	1.08
苯	1.1

如真实容器压小于 P 临界, 则说明排气未发生节流, 则需 计算 $M = \sqrt{\left(\frac{2}{k-1}\right) \times \left[\left(\frac{P_{\text{容器}}}{P_{\text{出口}}}\right)^{\left(\frac{k-1}{k}\right)} - 1\right]} \quad 排放气流马赫数:$

$$M = \sqrt{\left(\frac{2}{k-1}\right)} \times \left| \left(\frac{P_{\widehat{\alpha}_{\mathbb{K}}}}{P_{\mathbb{H}\square}}\right)^{\left(\frac{k-1}{k}\right)} - 1 \right|$$

式中:

M——排放气流马赫数;

k——等压热容与等体积热容的比值;

P 容器——容器气压 (绝压), 标准大气压;

P 出口气压,标准大气压。

质量排放速率计算:

$$E_{i} = C_{i} \times A \times P_{\text{\tiny \begin{subarray}{c} P_{\text{\tiny α}} \\ \text{\tiny α} \end{subarray}}} \times \sqrt{\frac{k \times MWt}{R \times T_{\text{\tiny \begin{subarray}{c} P_{\text{\tiny α}} \\ \text{\tiny α} \end{subarray}}}} \times \frac{M}{\left(1 + \frac{M^{2} \left(k - 1\right)}{2}\right)^{\frac{k + 1}{2(k - 1)}}}$$

式中:

E:——超压容器 i 排放速率, 磅/秒;

C_i——超压容器 i 排气管中 VOCs 浓度 (质量分数);

A——排气管出口横切面面积,平方米;

P 容器——容器气压 (绝压), 标准大气压;

k——等压热容与等体积热容的比值;

MW_r——排放气体的摩尔质量, 千克/摩尔;

R——理想气体常数, 8.314×10³ 焦耳/(摩尔·开氏度);

T 容器——容器气体温度, 开氏度。

如真实气压大于 $P_{\text{\tiny hop}}$,气流为节流(小于音速),则M值取1,按质量排放公式计算。

本方法还包含 8 个附录,分别为附录 A《工业企业 VOCs排放量计算流程》、附录 B《上海市典型行业工艺类型参考》、附录 C《上海市典型行业工业企业参考 VOCs排放源项》、附录 D《溶剂使用类工艺常用物料 VOCs参考含量》、附录 E《固定顶罐总损失计算》、附录 F《浮顶罐总损失计算》、附录 G《单位换算表》、附录 H《排放源项适用检测方法》。

四、本方法特点及与既有核算办法的关系

(一) 本方法特点

- 一是区分了溶剂加工类和溶剂使用类工艺。溶剂使用指原辅材料中含有的 VOCs 通过多种形式促使产品达到一定的特性和功能,但不以产品组份存在的生产工艺过程;采用物料衡算法计算工艺废气源项的 VOCs 排放量。溶剂加工(生产)指原辅材料中含有的挥发性有机物通过物理或化学过程,使产品形成一定的特性和功能,并且成为产品组份存在的生产工艺过程;该类生产过程中排放 VOCs 仅占原辅材料极小部分,通过实测法和公式法进行计算更加精确。
- 二是实现了无组织排放的认定。本方法根据排污许可中 VOCs污染排放"应收尽收"的要求,对有组织排放和无组织 排放进行了定义。气态污染物经密闭管道在规定高度排放的称 之为有组织排放,反之气态污染物呈逸散状态排放的称之为无 组织排放。溶剂使用类工艺废气无组织排放量按物料衡算法计 算源项 VOCs产生量与实测有组织排放量之差计;溶剂加工类 工艺无组织排放量则根据实测有组织排放量、实测(如无实测 值则按参考值)末端处理设施捕集效率、实测末端处理设施去

除效率按规定公式计算得出。已有算法的五个行业无组织排放认定亦参照本方法。

三是制定了溶剂加工类工艺废气的公式法。本方法中枚举了加料损失、升温损失、表面蒸发损失、气体吹扫排放、气体逸出损失、减压损失共6个溶剂加工类工艺的典型生产工序。VOCs产生量计算公式编译自 EIIP《Technical Report Series Volume 2 Point Sources Charpter16 Methods for Estimating Air Emissions from Chemical Manufacturing Facilities》。其中,加料损失、升温损失、表面蒸发损失、气体吹扫排放公式与《上海市涂料油墨制造业 VOCs 排放量计算方法(试行)》工艺废气环节对应公式原理一致,但本方法中细化了部分工序(如气体吹扫排放分为吹扫空容器与吹扫有残余液体容器的情况),计算结果更能反映实际情况。气体逸出损失和减压损失为本方法新增的两个工序。气体逸出损失指一些反应产生的副产品气体逸出时带出的 VOCs;减压损失指在较低温度下通过减压造成的气体逸出。

四是实现了有机液体储存与调和挥发损失源项的物料实际周转量的认定。美国环保署 AP-42 和 TANKS 计算模型中对有机液体储罐周转量的定义为"进入或流出储罐的物料量",周转次数定义为"储罐周转量除以储罐工作容积(最高液位高度与储罐底面积乘积)"。在计算储罐工作损失时需要用到周转量作为参数。在以上定义的条件下,每次周转指假设物料无间断通入储罐使储罐液面高度从零升至最高液位高度的全过程。由于实际储罐物料每次进出高度有限,基本很少有空罐注满的情

况,对于周转次数的定义无法反映储罐实际工作情况,计算结果偏大。因此,参照美国 AP-42,实测液位高度变化与最高液位高度比值对储罐周转量进行修正,得到实际周转量。

五是明确了废水集输、储存、处理处置源项的 WATER9 模型法。WATER9 是美国环保署开发的用以计算废水设施单个污染组份的大气排放的模型,是美国 AP-42 中废水环节推荐的计算方法。WATER9 具有计算其他估值途径无法精确测算的生物处理条件下的污染物排放量的优势。在没有 EVOCs 公式法所需相关数据或数据无效且废水中 VOCs 全组份种类及浓度已确定的情况下,采用 WATER9 计算。本方法编制主要参考环保部《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》对WATER9 的解析。

六是完善了冷却塔、循环水冷却系统释放源项的汽提实测法。汽提法是美国环保署《Emission Estimation Protocol for Petroleum Refineries 2015》中冷却塔、循环水的排放估算推荐方法。该方法基于德州环境质量委员会研究(Texas Commission on Environment Quality)的 El Paso 法,用以检测废水中的易于汽提的沸点低于 60℃组份的量挥发性有机物,然后使用火焰离子检测分析仪(FID)分析汽提气中的VOCs。在空气汽提塔的空气出口,使用在线 FID 分析仪测量VOCs 浓度以确定总可汽提 VOCs,或用在线便携式气相色谱(GC),或用样品罐收集样品,在实验室分析空气污染物的浓度。此方法与环保部《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》

在冷却塔、循环水冷却释放源项中汽提法对接,补充了冷却塔源项的实测估值途径。

(二) 与既有核算办法的关系

《通用计算方法》与既有计算方法互为补充,实现行业全覆盖,形成完整计算方法体系。五个行业计算方法分别适用于石化行业、涂料油墨制造业、印刷业、汽车制造业(涂装)、船舶工业(涂装)排放量计算;未在行业计算方法适用范围内的固定污染源,按《通用计算方法》计算 VOCs 排放量。

计算方法是核算方法的技术基础,核算办法是计算方法在管理应用中的原则和依据。