

团 体 标 准

T/CSES 184—2025

电子电路制造业挥发性有机物排放清单 核算方法技术指南

Technical guide for the emission inventory calculation methods of volatile
organic compounds in the electronic circuits manufacturing 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	1
4 清单编制原则	2
4.1 科学规范原则	2
4.2 分类指导原则	2
4.3 因地制宜与循序渐进原则	2
5 挥发性有机物排污环节	2
6 清单编制步骤	3
6.1 组织和筹划	3
6.2 前期信息收集	3
6.3 数据核算	3
6.4 清单编制	3
6.5 编制流程	3
7 大气挥发性有机物排放核算方法	4
7.1 大气挥发性有机污染物排放总量计算方法	4
7.2 设备动静密封点泄漏	5
7.3 有机液体储存与调和挥发损失	6
7.4 废水集输、储存、处理处置过程逸散	7
7.5 工艺废气排放	8
7.6 溶剂再生挥发损失	9
7.7 实验室废气排放	9
7.8 排放系数获取途径	10
7.9 不确定性分析	10
8 质量控制	11
8.1 概述	11
8.2 质量控制程序	11
8.3 清单评审和审计	12
8.4 验证	12
9 清单报告编制	12
9.1 概况	12
9.2 企业概况	12

9.3 排放单元与排放源识别·····	13
9.4 排放量核算·····	13
9.5 报告编制·····	13
附录 A(资料性) 企业大气挥发性有机污染物排放监测计划 ·····	14
附录 B(资料性) 企业排放单元与排放源识别 ·····	15
附录 C(资料性) 设备动静密封点泄漏速率的参考 ·····	17
附录 D(资料性) 单位换算表 ·····	19
附录 E(资料性) 固定罐与浮顶罐 VOCs 产生量的计算 ·····	20
附录 F(资料性) 工艺废气排放 VOCs 排放量计算 ·····	30
附录 G(资料性) 不确定性的计算 ·····	35

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。

本文件由暨南大学提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：暨南大学、广东工业大学、广东环境保护工程职业学院、广州紫科环保科技股份有限公司、暨测(广东)仪器有限公司。

本文件主要起草人：王伯光、张成亮、安太成、张春林、温美成、周咪、郭云龙、陈江耀、王瑞文、李云飞、王晓武。

引 言

为贯彻落实国务院《关于加强环境保护重点工作的意见》《大气污染防治行动计划》有关要求,增强大气挥发性有机物污染防治工作的科学性、针对性和有效性,加强对我国电子电路制造业大气污染防治以及大气有机污染物清单编制工作的指导,根据《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》、《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)、《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)及相关法律、法规、标准、文件等编制本文件。

电子电路制造业挥发性有机物排放清单 核算方法技术指南

1 范围

本文件规定了开展大气挥发性有机物清单编制工作的主要编制原则、技术流程、技术方法、工作内容、质量管理等方面的要求。

本文件适用于指导及规范各电子电路制造企业挥发性有机物排放清单的编制工作并确定各企业的挥发性有机物防控重点。

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。

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准
GB 37822—2019 挥发性有机物无组织排放控制标准
HJ 644—2013 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法
HJ 732—2014 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法
HJ 733—2014 泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则
HJ 734—2014 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 819—2017 排污单位自行监测技术指南 总则
HJ 884—2018 污染源源强核算技术指南 总则
T/CI 331—2024 工业污染源产排污核算系数制定通则
大气挥发性有机物源排放清单编制技术指南(试行)(生态环境部公告2014年第55号)
排放源统计调查产排污核算方法和系数手册(生态环境部公告2021年第24号)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

电子电路制造行业 **electronic circuits manufacturing industry**

在绝缘基材上采用印制工艺形成电气电子连接电路,以及附有无源与有源元件的制造,包括印刷电路板及附有元器件构成电子电路功能组合件。

注:具体产品包括刚性印制电路板、挠性印制电路板、刚挠结合印制电路板、IC载板、金属基板、嵌入式印制板、微波单双面印制板、微波多层印制板。

[来源:GB/T 4754—2017,5]

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)、非甲烷总烃(NMHC 表示)作为污染物控制项目。

[来源:GB 37822—2019,3.1]

3.3

排放清单 **emission inventory**

各种排放源在一定的时间跨度和空间区域内向大气中排放的大气污染物的量的集合。

3.4

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]

3.5

系数法 **coefficient method**

根据不同的原辅料及燃料、产品、工艺、规模和治理措施,选取相关行业污染源源强核算技术指南给定产污系数或排污系数,结合单位时间产品产量直接计算确定污染物单位时间排放量或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。

注:系数法包括产污系数法和排污系数法。

[来源:HJ 884—2018,3.11,3.12,有修改]

4 清单编制原则

4.1 科学规范原则

在确保大气挥发性有机物源排放清单编制工作的科学性与规范性的同时,应注重挥发性有机物污染来源的诊断,增强为污染防治决策服务的针对性和可操作性。

4.2 分类指导原则

在统一的技术体系下,根据企业的工作基础、管理需求和实际状况,选择合适的 VOCs 排放清单编制方法。对于基础较好、技术储备充足且对精细化管理有高需求的企业,建议采用准确性较高的实测法;而基础较薄弱的企业可使用简化方法。各地应结合本地排放源特征和管理需求选择适宜的方法,并鼓励有条件的地区使用更精确的计算方法和本地参数,以提升清单的准确性和时空精度。

4.3 因地制宜与循序渐进原则

各地根据自身污染特征、基本条件和污染防治目标,结合社会发展水平与技术可行性,科学选择适合当地实际的源排放清单编制技术方法;随着源解析技术进步与环境信息资料的完备,不断完善和更新源清单结果。

5 挥发性有机物排污环节

编制大气挥发性有机污染物排放清单时应当首先确定排放源的分类分级体系,识别出有机物污染源。电子电路制造业的大气挥发性有机污染物排放主要来自有机液体储存、转移和加工等过程。主要挥发性有机物污染源项包括:

- a) 设备动静密封点泄漏;

- b) 有机液体储存与调和挥发损失；
- c) 废水集输、储存、处理处置过程逸散；
- d) 工艺废气排放；
- e) 溶剂再生挥发损失；
- f) 实验室废气排放。

注：其中，电子电路制造产污工段名称包括清洗、机械加工、棕化/氧化、去膜（脱模）、喷锡、退锡、除油、蚀刻、印刷、贴膜/压膜/显影、表面处理、涂漆。

6 清单编制步骤

6.1 组织和筹划

落实企业内大气挥发性有机污染物排放清单报告工作负责人。组织相关人员参加培训，制定工作计划，编制企业排放年度监测计划，见附录 A。

6.2 前期信息收集

收集本企业组织结构设置、运营管理、产能产量、能源消费等信息，可参考附录 B 收集排放单元和污染源信息，确定清单范围内的排放单元和相关核算数据的来源，为核算大气挥发性有机污染物提供依据。

6.3 数据核算

根据指南和企业的具体情况，收集活动水平、产生系数、排放系数，污染物控制排放设施等相关的活动数据和支持性资料，计算和汇总大气挥发性有机污染物排放量。通过核算过程对监测数据的需求，进一步修改和完善企业大气挥发性有机污染物排放监测计划。

6.4 清单编制

根据本文件中清单章节设置及编制要求，编制企业级挥发性有机物污染物排放源清单。成立内部审核小组，对企业挥发性有机物污染物排放核算结果进行审核，修改并完善排放源清单。

6.5 编制流程

根据电子电路制造业的大气挥发性有机污染物排放特点，VOCs 排放量应分环节分别计算。各企业编制大气挥发性有机污染物排放清单时，应首先对企业内的排放源进行初步摸底调查，明确排放源的主要构成。随后根据自身生产实际，选择相应的污染源项进行大气挥发性有机污染物排放量计算。清单编制流程见图 1。

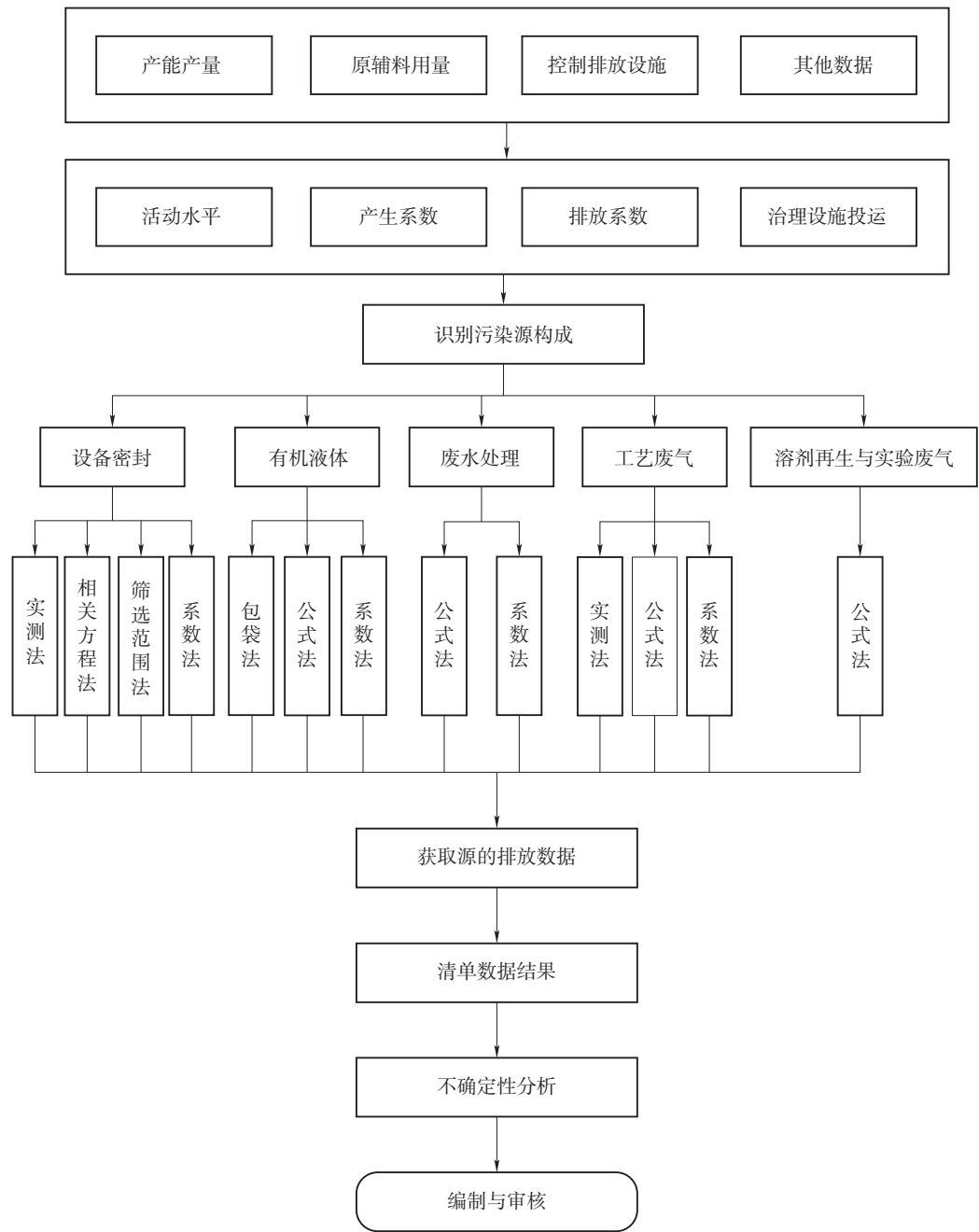


图1 清单编制流程

7 大气挥发性有机物排放核算方法

7.1 大气挥发性有机污染物排放总量计算方法

电子电路制造企业大气挥发性有机排放计算,采用污染物源项归类解析法,排放总量计算方法见公式(1):

$$E_{\text{电子电路}} = \sum_{m=1}^N E_m - \sum_{m=1}^N D_m \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$E_{\text{电子电路}}$ ——统计期内 VOCs 排放量,单位为千克(kg);

E_m ——统计期内第 m 个源项 VOCs 的产生量,单位为千克(kg);

D_m ——统计期内第 m 个源项污染控制设施 VOCs 的去除量,单位为千克(kg);

N ——污染源总数。

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):

$$E_m = \sum_{i=1}^n E_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

E_i ——统计期内某个源项排放的 VOCs 组分 i 的产生量,见公式(3):

$$E_i = \sum_{n=1}^M \left(E_{\text{排放源}n,i} \times \frac{WF_i}{WF_{\text{VOCs}}} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

E_i ——统计期内含 VOCs 组份 i 的排放量,单位为千克(kg);

$E_{\text{排放源}n,i}$ ——统计期内含 VOCs 组份 i 的第 n 个排放源的 VOCs 产生量,单位为千克(kg);

M ——含 VOCs 组份 i 的污染源总数;

WF_i ——流经或储存于污染源的物料中 VOCs 组份 i 的平均质量分数;

WF_{VOCs} ——流经或储存于污染源的物料中 VOCs 的平均质量分数。

7.2 设备动静密封点泄漏

7.2.1 概述

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 VOCs 产生量见公式(4):

$$E_{\text{设备}} = \sum_{i=1}^n \left(e_{\text{TOC},i} \times \frac{WF_{\text{VOC},i}}{WF_{\text{TOC},i}} \times t_i \right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$E_{\text{设备}}$ ——统计期内动静设备密封点的 VOC 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 TOC 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 VOC 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 TOC 的平均质量分数。

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

泄漏速率可采用多种方法进行计算,准确度从高到低排序为:实测法、相关方程法、筛选范围法、系数法,其中前3种方法是基于实测的计算方法,系数法不需要进行实测。

7.2.2 泄漏速率

7.2.2.1 实际测量法

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泄漏情况,企业可选用该方法对密封点泄漏速率进行检测。

7.2.2.2 相关方程法

当密封点的净检测值小于 $1 \mu\text{mol/mol}$ 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

大于或等于 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, 见公式(5):

$$e_{\text{TOC}} = \sum_{i=1}^n \begin{cases} e_{0,i} & (0 \leq SV < 1) \\ e_{f,i} & (1 \leq SV < 50\,000) \\ e_{p,i} & (SV \geq 50\,000) \end{cases} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- e_{TOC} ——密封点的 TOC 泄漏速率, 单位为千克每小时(kg/h);
 - SV ——修正后的净检测值, 单位为微摩尔每摩尔($\mu\text{mol/mol}$);
 - $e_{0,i}$ ——密封点 i 的默认零值泄漏速率, 单位为千克每小时(kg/h);
 - $e_{f,i}$ ——密封点 i 的相关方程核算泄漏速率, 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)。
- 各类型密封点的泄漏速率见附录 C。

7.2.2.3 筛选范围法

筛选范围法用于核算装置不可达法兰或连接件的 VOCs 泄漏速率时, 需至少检测 50% 该装置的其他可达法兰或连接件, 并且至少包含 1 个净检测值大于或等于 10 000 $\mu\text{mol/mol}$ 的点, 以 10 000 $\mu\text{mol/mol}$ 为界, 分析已检测法兰或连接件净检测值可能 $\geq 10\,000 \mu\text{mol/mol}$ 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或等于 10 000 $\mu\text{mol/mol}$ 的不可达点个数向上取整, 可采用附录 C 中系数并按公式(6)计算泄漏速率。

$$e_{\text{TOC}} = \sum_{i=1}^n (FA_i \times WF_{\text{TOC},i} \times N_i) \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- e_{TOC} ——密封点的 TOC 泄漏速率, 单位为千克每小时(kg/h);
- FA_i ——密封点 i 泄漏系数, 见附录 C;
- $WF_{\text{TOC},i}$ ——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。

7.2.2.4 系数法

未进行测试的密封点, 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), 应采用系数法进行计算, 泄露速率表见附录 C, 并按公式(6)计算泄漏速率。

7.2.3 运行时间

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。

7.3 有机液体储存与调和挥发损失

7.3.1 储罐类型

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)。

7.3.2 顶罐 VOCs 的产生

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)。

7.3.3 浮顶罐 VOCs 的产生

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。

7.3.4 布袋法

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。

7.3.5 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,可将排放量的美制单位(b1)转为国际单位制(kg)详细见附录D。

$$E_{\text{储罐}} = \sum_{i=1}^n E_{\text{固},i} + \sum_{i=1}^m E_{\text{浮},i} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$E_{\text{储罐}}$ ——统计期内储罐的 VOCs 产生量,单位为千克(kg);

$E_{\text{固},i}$ ——统计期内固定顶罐 i 的 VOCs 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 VOCs 产生量,单位为千克(kg);

m ——浮顶罐的数量,个。

公式法可应用于计算固定顶罐总损失和浮顶罐总损失,固定罐与浮顶罐的 VOCs 产生量计算方法见附录E。

7.3.6 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 VOCs 产生量,见公式(8)。

$$E_{\text{存储}} = EF \times Q \quad \dots\dots\dots (8)$$

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),单位为千克每立方米(kg/m³),见附录E;

Q ——统计期内物料周转量,单位为立方米(m³)。

7.4 废水集输、储存、处理处置过程逸散

7.4.1 公式法

废水环节的 VOCs 产生量为水面油层和水中 VOCs 产生量的加和,见公式(9)。

$$E_{\text{废水}} = E_{\text{油相}} + E_{\text{水相}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

$E_{\text{废水}}$ ——统计期内废水的 VOCs 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 VOCs 产生量,单位为千克(kg),按固定顶罐的公式法计算,见公式(10),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 VOCs 产生量,单位为千克(kg),按公式(10)计算。

$$E_{\text{油相/水相}} = \sum_{i=1}^n \left[10^{-3} \times Q_i \times (E\text{VOCs}_{\text{进油/水},i} - E\text{VOCs}_{\text{出油/水},i}) \times t_i \right] \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$E_{\text{油相/水相}}$ ——统计期内废水油相或水相的 VOCs 产生量,单位为千克(kg);

Q_i ——废水收集或处理设施的废水流量,单位为立方米每小时(m^3/h);

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

$E\text{VOCs}_{\text{出油/水},i}$ ——废水收集或处理设施 i 出油/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)。

7.4.2 系数法

废水 VOCs 可采用如下排放系数法计算:

$$E_{\text{废水}} = \sum_{i=1}^n (EF \times Q_i \times t_i) \dots\dots\dots (11)$$

式中:

$E_{\text{废水}}$ ——统计期内废水的 VOCs 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/m^3),废水处理厂处理设施取 0.005;

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(m^3/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)。

7.5 工艺废气排放

7.5.1 实际测量法

通过对工艺废气排气筒出口的气体流量和污染物浓度以及污染控制设施的治理效率进行实测,计算工艺废气 VOCs 的排放量,计算方法见公式(12):

$$E_{\text{工艺}} = \sum_{i=1}^n (10^{-6} \times Q_i \times C_i \times t_i) \times \left[\frac{1}{\eta_{\text{捕}} \times (1 - \eta_{\text{去}}) \times k} \right] \dots\dots\dots (12)$$

式中:

$E_{\text{工艺}}$ ——工艺废气的 VOCs 产生量,单位为千克每年(kg/a);

Q_i ——工艺废气污染控制设施 i 出口实测气体流量,单位为立方米每小时(m^3/h);

C_i ——工艺废气污染控制设施 i 出口实测 VOCs 平均浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

$Q_i \times C_i \times 10^{-6}$ ——工艺废气污染控制设施 i 的 VOCs 实测排放速率平均值,单位为千克每小时(kg/h);

t_i ——计算时段内该工艺废气污染控制设施的运行小时数,单位为小时每年(h/a);

$\eta_{\text{捕}}$ ——工艺废气污染控制设施 i 的捕集效率,参照附录 F 选取;

$\eta_{\text{去}}$ ——工艺废气污染控制设施 i 的 VOCs 去除效率,以实测数据或相关规定计;

k ——工艺废气污染控制设施 i 的实际投入运行率,以实际情况计。

7.5.2 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。电子电路制造排放废气的

主要生产工序有：电子清洗、感光成像、表面涂层等，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，见公式(13)和附录 F，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。

$$E_{\text{工艺}, i} = \sum_{i=1}^n E_{\text{工序}, i} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$E_{\text{工艺}, i}$ ——统计期内工艺废气的 VOCs 产生量，单位为千克(kg)；

$E_{\text{工序}, i}$ ——统计期内工艺废气各工序的 VOCs 产生量，单位为千克(kg)。

详细计算方法见附录 F。

7.5.3 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 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 3 个源项 VOCs 产生量，见公式(14)。

$$E = \sum_{i=1}^n (EF_i \times Q_i) \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中：

E —— VOCs 产生量；

EF_i ——物料 i 的排放系数，见附录 F；

Q_i ——统计期内物料 i 的生产量。

7.6 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。在电子电路制造生产中，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：a)投入废溶剂；b)加热至接近溶剂沸点；c)将蒸馏液收集到接收器中。其 a)和 c)操作按照公式(18)计算 VOCs 产生量，b)按照公式(15)计算 VOCs 产生量。

$$E_{\text{溶剂}} = \frac{(P_x)_o}{P_{a1}} \times \Delta n \times M_x \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中：

$E_{\text{溶剂}}$ ——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)，单位为帕(Pa)(绝压)；

Δn ——容器初始温度下的摩尔数，单位为摩尔(mol)；

M_x ——物质 x 的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

P_{a1} ——空气在冷凝室出口温度下的分压，单位为帕(Pa)(绝压)。

在使用公式(15)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。

7.7 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。

根据产品小样试验 VOCs 排放特点，采用公式法计算 VOCs 产生量，见公式(16)。

$$E_{\text{试验}} = E_{\text{物料}} - E_{\text{回收}} \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中:

$E_{\text{物料}}$ ——统计期内使用物料中 VOCs 量之和,单位为千克(kg);

$E_{\text{回收}}$ ——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,单位为千克(kg)。

$$E_{\text{物料}} = \sum_{i=1}^n W_i \times WF_i \quad \dots\dots\dots (17)$$

式中:

W_i ——统计期内含有 VOCs 的物料 i 投用量,单位为千克每年(kg/a),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。

$$E_{\text{回收}} = \sum_{j=1}^n W_j \times WF_j \quad \dots\dots\dots (18)$$

式中:

W_j ——统计期内溶剂或废弃物 j 的回收量,单位为千克(kg),以接收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,%;以接收单位出具的成分报告等资料为依据。

7.8 排放系数获取途径

本文件 VOCs 排放系数来源主要有两个方面:文献调研数据和估算数据。文献调研数据包括国内外科技文献、国外排放系数库、行业报告等来源数据;估算数据包括模型估算和物料衡算法计算数据。根据排放系数来源可靠性及国内外差异性,本文件制定排放系数的确定原则:

- 优先本土实测并验证可信的排放系数以及国家制定的排放标准限值;
- 无本土数据或排放标准限值的情况下参考国外参考文献或排放系数数据库数据,需要考虑与我国技术水平是否吻合,如不吻合,参考《排放源统计调查产排污核算方法和系数手册》提供的我国相应部门工艺、规模等信息对其进行修正;
- 选取的电子电路排放系数的要求具体可参考《工业污染源产排污核算系数制定通则》;
- 以上方法均不可采用的情况下应用模型估算或物料衡算法。

7.9 不确定性分析

7.9.1 不确定性产生的原因

清单编制企业应特别注意的几大类不确定性原因:

- 缺乏完整性:由于排放机理未被识别或者该排放测量方法还不存在,无法获得测量结果及其他相关数据;
- 模型:模型是真实系统的简化,因而不很精确;
- 缺乏数据:在现有条件下无法获得或者非常难于获得某排放所必须的数据,在这种情况下,常用的方法是使用类似类别的替代数据,以及使用内插法或外推法作为估算基础;
- 数据缺乏代表性;例如已有的排放数据是在生产线满负荷运行时获得的,而缺少生产线启动和负荷变化时的数据;
- 样品随机误差:如测量标准和推导资料的不精确等;
- 错误报告或错误分类:由于排放源的定义不完整、不清晰或有错误;
- 丢失数据:如低于检测限度的测量数值。

7.9.2 量化不确定性的方法

通常量化不确定性是通过估算统计学上的置信区间方式,将数据平均值以±百分比的区间来表示。计算步骤如下:第一,选择置信度:通常选择的置信度介于 95.00~99.73(本文件建议使用 95 的置信度);

第二,确定 t 值。具体计算方法见附录G。

7.9.3 降低不确定性的方法

根据出现的不确定性原因,可从以下几个方面降低不确定性:

- a) 改进模型:改进模型结构和参数,以更好地了解 and 描述系统性误差和随机误差,从而降低这些不确定性;
- b) 提高数据的代表性:如使用连续排放监测系统来监测排放数据,可得到不同生产阶段的数据,从而可以更加准确地描述源的排放属性;
- c) 使用更精确的测量方法:包括提高测量方法的准确度以及使用一些校准技术;
- d) 大量收集测量数据:增加样本大小可以降低与随机取样误差相关的不确定性,填补数据漏缺可以减少偏差和随机误差,这对测量和调查均适用;
- e) 消除已知的偏差:包括确保仪器仪表准确地定位和校准,模型或其他估算过程准确且具有代表性,以及系统性地使用专家判断;
- f) 提高清单编制人员的能力:包括增加对排放源类别和过程的了解,从而可以发现以及纠正不完整问题。

7.9.4 合并不确定性的方法

合并不确定性采用误差传递公式,一是加减运算的误差传递公式,二是乘除运算的误差传递公式。当某一估计值为 n 个估计值之和或差时,使用加减运算的误差传递公式;当某一估计值为 n 个估计值之积时,使用乘除运算的误差传递公式。

8 质量控制

8.1 概述

质量控制是一个常规技术活动,用于评估和保证挥发性有机物污染物清单质量,由清单编制企业组织人员执行。质量控制系统旨在:一是提供定期和一致检验来确保数据的内在一致性、正确性和完整性;二是确认和解决误差及疏漏问题;三是将清单材料归档并存档,记录所有质量控制活动。质量保证是一套规划好的评审规则系统,由未直接涉及清单编制过程的人员进行。在执行质量控制程序后,最好由独立的第三方对完成的清单进行评审。评审确认可测量目标已实现;确保清单代表在目前科学知识水平和数据获取情况下排放和清除的最佳估算;而且支持质量控制计划的有效性。质量保证/质量控制过程和不确定性分析彼此间提供了有价值的反馈信息。参加质量保证/质量控制和不确定性分析的人员可以确定,对不确定性水平和清单质量作出贡献的清单估算和数据来源的关键部分,这些应成为清单改进的工作重点。在提高估算使用的方法和数据来源中,以上信息是非常有用的。

8.2 质量控制程序

8.2.1 一般质量控制程序

一般质量控制程序包括适用于与计算、数据处理、完整性和归档相关的通用质量检查。附录G的表G.2挥发性有机物污染物清单编制一般质量控制程序列举了清单编制企业在编制清单时应定期使用的一般质量控制检查程序。不管使用了哪种类型的数据编制清单,都应该使用表G.2中的检查。这些检查同样适用于基于推荐值或国家数据进行估算的类别。

8.2.2 特定类别质量控制程序

特定类别质量控制是一般清单质量控制程序的补充,是针对个别排放源类别方法中使用的特定类型的数据。这些程序要求了解特定类别、可用数据类型和排放或清除的相关参数,并且是表 G.2 所列的一般质量控制检查的额外执行。特定类别程序的应用要视具体情况而定,重点放在关键类别和方法学及数据有重大修正的类别。相关的质量控制程序取决于给定类别排放估算使用的方法。如果由外部机构制定估算,清单编制者可以在评审后参考外部机构的质量控制活动作为质量保证/质量控制计划的一部分。如果清单编制者认为,外部机构实施的质量控制活动符合质量保证/质量控制计划的要求,就不需要重复质量控制活动。

8.3 清单评审和审计

评审可以针对整个清单或优先考虑清单关键类别、方法或数据发生重大变化的类别部分,评审人应未参加清单编制且来自其他机构的独立专家、国内或国际专家,或与清单编制关系不紧密的群体,如无法找到独立于清单编制者以外的第三方评审人,企业内部未参加被评审部分的人员也可以实行质量保证。清单编制者在完成清单前应予以专家评审,专家同行评审包括相关技术领域的专家对计算和假设进行评审,确保通过熟悉具体领域专业的专家所判断的清单结果、假设和方法都是合理的。该程序一般对与方法 and 结果相关的文档记录进行评审,但是通常不包括对数据或参考可能进行的严格认证。对于挥发性有机物污染物清单的专家同行评审,不存在标准方法,应该视情况而定。如果某类别的相关估算有高度的不确定性,专家同行评审有可能能够提供信息以改进估算,或者至少更好地量化不确定性。所有的专家同行评审应该具有良好的文档记录,在显示结果和改进建议的报告或检查表格中进行记录。

使用审计可以针对评估清单编制者运用质量控制程序中所列的最低质量控制规范进行编制的有效性,审计师要尽可能地独立于清单编制者,以便能够对估算过程和数据提供客观评估。在清单编制中、清单编制后或在上一份清单完成后可以进行审计,对原始数据收集、测量工作、抄录、计算和归档进行审计。

8.4 验证

验证活动包括:与其他企业编制的排放估算的比较,以及与完全独立评估(如大气浓度测量)推导的估算的比较。验证活动为企业级改进其清单提供信息,是质量保证/质量控制与验证总体系统的一部分。如果有明显差别可表明其中一个或两个数据库存在问题。如果不知道哪个数据库更好,需要重新评估清单。选择验证方法时需要考虑:数据的重要程度、验证成本、准确性和精度的期望水平、验证方法设计和实施的复杂性、数据可获得性以及实施要求的专业水平。如果使用了验证技术,就应反映在质量保证/质量控制程序中。与验证技术本身有关的局限性和不确定性在实施验证技术前必须经过充分调查,以正确对结果进行解释。

9 清单报告编制

9.1 概况

企业挥发性有机物污染物排放源清单分为正文和附件两部分,其中报告正文包括企业概况、排放单元与排放源识别、排放量核算三部分内容。

9.2 企业概况

明确企业名称、成立时间、法人性质、组织机构设置(包括部门设置、分公司的数量和名称等)、分公司

情况(需在附图中给出各公司地理位置图及厂区平面图)、经营范围、产品方案、工业总产值及增加值等企业基本情况,以及生产工艺、环保设备运行情况、能源消费情况、企业概况与上一年的变化情况等信息。

9.3 排放单元与排放源识别

为进一步明确各企业大气挥发性有机污染物排放量范围,进行排放单元和排放源的识别。在清单范围内,按组织机构设置、厂房建筑分布或工艺流程,有顺序地确定排放单元和排放源,需绘制企业排放单元或排放源识别图(见附录B)。当企业有多个分公司或多个厂区位置时,首先按分公司运营范围,再按分公司下属厂区位置进行排放单元划分。若公司下辖分公司数量众多,为方便后期VOCs排放量核算时引用,也可参照附录B对排放单元和排放源进行编码,并标记于排放单元和排放源识别图中。

9.4 排放量核算

企业可按照下列步骤核算大气挥发性有机污染物排放量。

a) 确定计算公式

企业根据源清单范围内不同大气挥发性有机污染物排放方式,选择相对应的核算公式计算排放量。若指南中未给出相应的计算公式,企业应及时向相关主管部门反馈信息,以便于指南的修订与完善。

b) 收集数据

企业应根据计算公式所需的数据,进行活动数据、计算参数及排放因子等数据的收集与确定,并在报告中写明各数据的来源。

c) 计算与汇总排放量

企业应分别核算有组织排放和无组织排放,企业大气挥发性有机污染物总量为有组织排放和无组织排放之和。若公司旗下有多个分公司,则需逐一核算各分公司的大气挥发性有机污染物排放量,企业应按照指南要求,编制核算排放量核算过程表和汇总表。

d) 其他应说明的情况

包括企业排放量核算和报告过程中需要补充说明的情况,如大气挥发性有机污染物清除等,以及国家自愿减排项目备案情况等内容。

e) 监测计划执行情况

企业应制定一套配合大气挥发性有机污染物排放量核算的监测计划,在每个报告期前提交至当地行政主管部门。报告期内企业按照监测计划内容,实施相关数据的监测工作,并在报告中写明监测计划执行情况,包括各数据项的监测方案执行情况,以及监测计划需要进一步修改和完善的内容。

f) 附件

报告附件应包括营业执照副本(复印件),组织机构代码证副本(复印件),工业企业能源购进、消费及库存表,工业企业能源购进、消费及库存附表,总公司和各分公司的地理位置图和总平面图,企业大气挥发性有机污染物排放监测计划等。其他相关资料如监测报告、能源审计报告等,企业可根据具体情况提交。

9.5 报告编制

清单编制者应该将重点放在以下活动:一是应该讨论参考质量保证/质量控制计划,其计划执行时间表以及执行的责任;二是描述企业内部实施的各种活动,以及对各个源类别和整个清单所进行的各种外部评审;三是给出关键结果,描述各个类别输入数据、方法、处理或估算质量相关的主要问题,并说明得到如何处理或者在未来计划如何处理;四是解释时间序列中的重要趋势。在该讨论中应该包括任何重新计算或减排计划可能带来的后果。

附 录 A

(资料性)

企业大气挥发性有机污染物排放监测计划

××年××企业大气挥发性有机污染物排放监测计划

一、企业基本情况						
企业名称	(加盖公章)				组织机构代码	
所属行业					法人代表	
厂址				注册地		
排放信息 责任人 联系方式	负责人		职务		电话	
	传真		手机		邮箱	
	通信地址				邮编	
二、监测小组成员						
姓名	职务/职称	部门	负责内容		电话	
			(可增行,下同)			
三、监测方案						
序号	数据项	监测频次	监测方式及依据 ¹			监测部门
备注						
四、监测报告管理						
报告性质	<input type="checkbox"/> 纸版 <input type="checkbox"/> 电子版		保存时间	<input type="checkbox"/> 10年 <input type="checkbox"/> 30年 <input type="checkbox"/> 永久 <input type="checkbox"/> 其他_____年		
¹ 监测方式包括记录、计量、监测等,监测依据一般为相关标准或技术规范。						

附录 B
(资料性)
企业排放单元与排放源识别

B.1 给出了企业排放单元与排放源识别图。

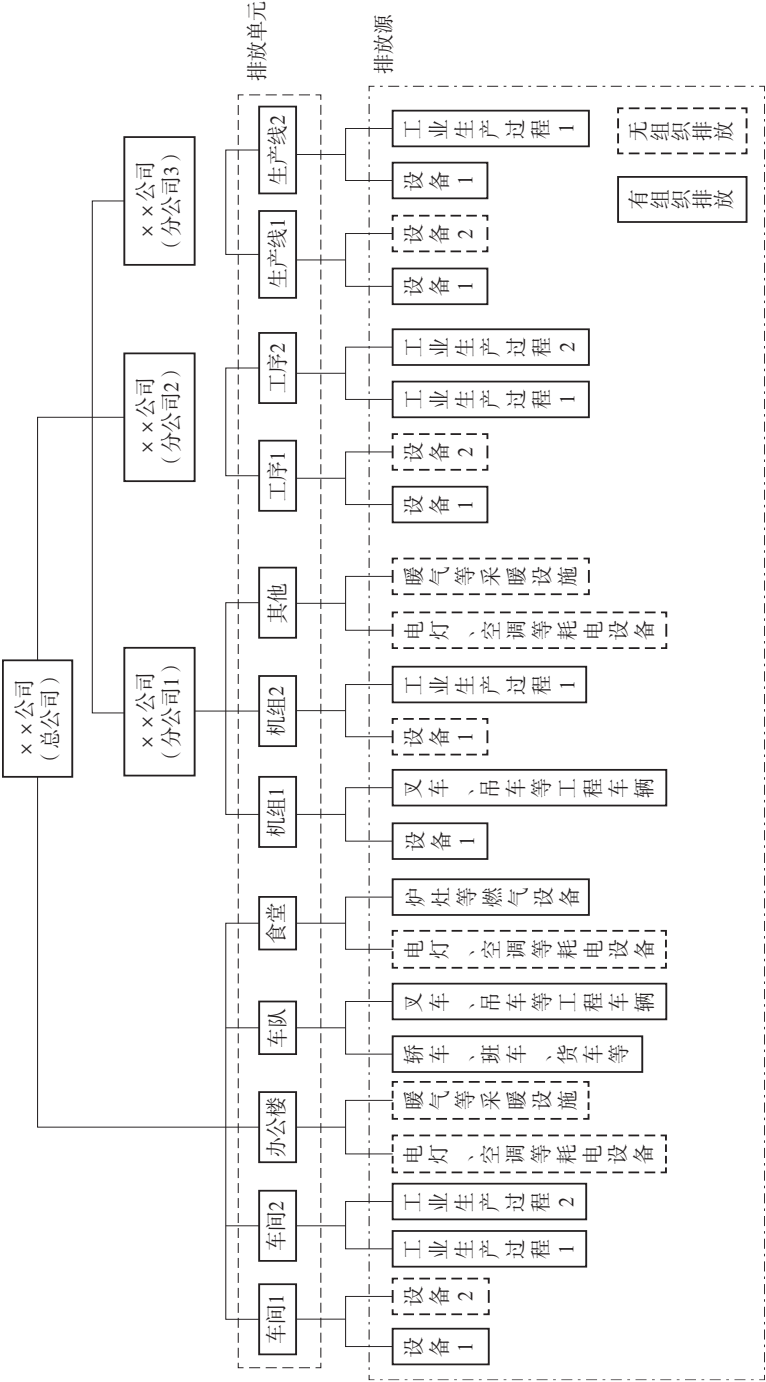
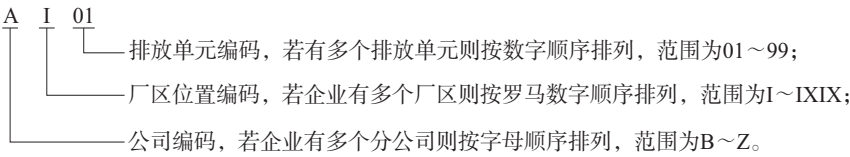


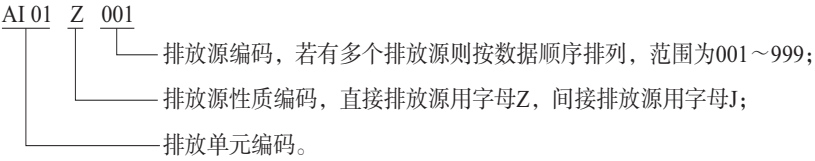
图 B.1 企业排放单元与排放源识别图示例

B.2 排放单元与排放源编码规则。

B.2.1 排放单元编码规则。



B.2.2 排放源编码规则。



附录 C

(资料性)

设备动静密封点泄漏速率的参考

表 C.1~表 C.3 分别给出了相关方程计算时泄露速率、筛选范围泄漏系数、平均泄漏系数。

表 C.1 相关方程计算时泄露速率^a

单位为千克/小时/排放源

密封点类型	默认零值泄漏速率	限定泄漏速率	相关方程
气体阀门	6.6×10^{-7}	0.11	$1.87 \times 10^{-6} \times SV^{0.873}$
液体阀门	4.9×10^{-7}	0.15	$6.41 \times 10^{-6} \times SV^{0.797}$
轻液体泵	7.5×10^{-6}	0.62	$1.90 \times 10^{-5} \times SV^{0.824}$
重液体泵	7.5×10^{-6}	0.62	$1.90 \times 10^{-5} \times SV^{0.824}$
压缩机	7.5×10^{-6}	0.62	$1.90 \times 10^{-5} \times SV^{0.824}$
搅拌器	7.5×10^{-6}	0.62	$1.90 \times 10^{-5} \times SV^{0.824}$
泄压设备	7.5×10^{-6}	0.62	$1.90 \times 10^{-5} \times SV^{0.824}$
法兰或连接件	6.1×10^{-7}	0.22	$3.05 \times 10^{-6} \times SV^{0.885}$
开口阀或开口管线	2.0×10^{-6}	0.079	$2.20 \times 10^{-6} \times SV^{0.704}$
其他	4.0×10^{-6}	0.11	$1.36 \times 10^{-5} \times SV^{0.589}$
注：对于表中涉及的千克/小时/排放源=每个排放源每小时的 TOC 产生量(千克)。			
^a 数据摘自 EPA 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”的泄漏系数;如采样瓶未与采样口连接,则使用“开口管线”的泄漏系数。			

表 C.2 筛选范围泄漏系数

单位为千克/小时/排放源

密封点类型	介质	$\geq 10\,000\ \mu\text{mol/mol}$	$< 10\,000\ \mu\text{mol/mol}$
法兰、连接件	所有	0.113	0.000 081
注：数据摘自 EPA, 1995b 报告的数据。			

表 C.3 平均泄漏系数^a

单位为千克/小时/排放源

密封点类型	介质	泄漏系数 ^b
阀	气体	0.005 97
	轻液体	0.004 03
	重液体	0.000 23
泵 ^c	轻液体	0.019 90
	重液体	0.008 62
压缩机	气体	0.228 00
泄压设备	气体	0.104 00

表 C.3 平均泄漏系数^a (续)

单位为千克/小时/排放源		
密封点类型	介质	泄漏系数 ^b
法兰、连接件	所有	0.001 83
开口阀或开口管线	所有	0.001 70
采样连接系统	所有	0.015 00
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,采用系数法计算排放量。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”泄漏系数进行计算。		
^a 数据摘自 EPA,1995b 报告的数据。 ^b 涂料油墨制造泄漏系数用于 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。		

附 录 D

(资料性)

单位换算表

表 D.1 给出了美制转为国际单位制换算。

表 D.1 美制转为国际单位制换算

类别	国际单位制	美制	单位换算
长度	米(m)	英尺(ft)	1 米=3.280 8 英尺
体积	立方米(m ³)	加仑(gal)	1 立方米=264.172 1 加仑
	立方米(m ³)	桶(bbl)	1 立方米=6.289 8 桶
	立方米(m ³)	立方英尺(cu ft)	1 立方米=35.314 7 立方英尺
质量	千克(kg)	磅(lb)	1 千克=2.204 6 磅
密度	千克/立方米(kg/m ³)	磅/加仑(lb/gal)	1 千克/立方米=0.008 345 磅/加仑
	千克/立方米(kg/m ³)	磅/立方英尺(lb/cu ft)	1 千克/立方米=0.062 42 磅/立方英尺
压力	千帕(kPa)	毫米汞柱(mmHg)	1 千帕=7.500 6 毫米汞柱
	千帕(kPa)	磅/平方英寸(lb/psi)	1 千帕=0.145 磅/平方英寸(绝压)
风速	米/秒(m/s)	英里/小时(mile/h)	1 米/秒=2.236 9 英里/小时
边缘密封损失系数	千克-摩尔/(米·年) [kg-mol/(m·a)]	磅-摩尔/(英尺·年) [lb-mol/(ft·a)]	1 千克-摩尔/(米·年)=0.672 0 磅-摩尔/(英尺·年)
油垢因子	立方米/1 000 平方米 (m ³ /1 000 m ²)	桶/1 000 平方英尺 (bbl/1 000 cu ft)	1 立方米/1000 平方米=0.584 3 桶/1 000 平方英尺
太阳辐射因子	瓦/(平方米·天)(W/m ² ·d)	英热/(平方英尺·天) [btu/(cu ft·d)]	1 瓦/(平方米·天)=0.000 08 英热/(平方英尺·天)
温度	摄氏度(°C)	兰氏度(°R)	1 兰氏度=-272.59 摄氏度
	摄氏度(°C)	开氏度(K)	1 开氏度=-272.15 摄氏度

附录 E

(资料性)

固定罐与浮顶罐 VOCs 产生量的计算

E.1 固定罐 VOCs 产生量的计算

固定罐产生 VOCs 产生量包括静置损失和工作损失。

$$E_{\text{固}} = E_s + E_w \quad \dots\dots\dots (\text{E.1})$$

式中:

$E_{\text{固}}$ ——统计期内固定浮顶罐总损失,单位为磅(lb);

E_s ——统计期内静置损失,单位为磅(lb),见公式(E.2);

E_w ——统计期内工作损失,单位为磅(lb)。

a) 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。

$$E_s = 365 V_v W_v K_E K_S \quad \dots\dots\dots (\text{E.2})$$

式中:

E_s ——统计期内静置损失(地下卧式罐的 E_s 取 0),单位为磅(lb);

V_v ——气相空间容积,单位为立方英尺(ft³);

W_v ——储藏气相密度,单位为磅每立方英尺(lb/ft³);

K_E ——气相空间膨胀因子,无量纲;

K_S ——排放蒸气饱和因子,无量纲。

1) 气相空间容积 V_v 计算

立式罐气相空间容积 V_v ,通过公式(E.3)计算:

$$V_v = \left(\frac{\pi}{4} D^2 \right) H_{VO} \quad \dots\dots\dots (\text{E.3})$$

式中:

V_v ——气相空间容积,单位为立方英尺(ft³);

D ——罐径,单位为英尺(ft);

H_{VO} ——气相空间高度,单位为英尺(ft)。

$$H_{VO} = H_S - H_L + H_{RO} \quad \dots\dots\dots (\text{E.4})$$

式中:

H_{VO} ——气相空间高度,单位为英尺(ft);

H_S ——罐体高度,单位为英尺(ft);

H_L ——液体高度,单位为英尺(ft);

H_{RO} ——罐顶计量高度,单位为英尺(ft)(罐顶积折算为相等容积的罐体高度)。

锥顶罐罐顶折算高度:

$$H_{RO} = \frac{1}{3} H_R \quad \dots\dots\dots (\text{E.5})$$

式中:

H_R ——罐顶高度,单位为英尺(ft)。

$$H_R = S_R R_s \quad \dots\dots\dots (E.6)$$

式中:

S_R ——罐锥顶斜率,单位为英尺每英尺(ft/ft),无数据时,取0.0625;

R_s ——罐壳半径,单位为英尺(ft)。

拱顶罐灌顶折算高度:

$$H_{R0} = H_R \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \left(\frac{H_R}{R_s} \right)^2 \right] \quad \dots\dots\dots (E.7)$$

式中:

R_s ——罐壳半径,单位为英尺(ft);

H_R ——罐顶高度,单位为英尺(ft)。

$$H_R = R_R - (R_R^2 - R_s^2)^{0.5} \quad \dots\dots\dots (E.8)$$

式中:

R_R ——罐拱顶半径,单位为英尺(ft);

R_R ——值一般介于 $0.8D \sim 1.2D$,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,单位为英尺(ft)。

如果是卧式罐,公式(E.3)中的罐径 D 则为有效罐径 D_E :

$$D_E = \sqrt{\frac{LD}{0.785}} \quad \dots\dots\dots (E.9)$$

式中:

L ——卧式罐(含封头)总长,单位为英尺(ft);

D ——卧式罐垂直剖面的直径,单位为英尺(ft)。

2) 气相空间膨胀因子 K_E 计算

$$K_E = 0.0018 \Delta T_V = 0.0018 [0.72(T_{AX} - T_{AN}) + 0.028 \alpha I] \quad \dots\dots\dots (E.10)$$

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,单位为兰氏度($^{\circ}R$);

T_{AX} ——日最高环境温度,单位为兰氏度($^{\circ}R$);

T_{AN} ——日最低环境温度,单位为兰氏度($^{\circ}R$);

α ——罐漆太阳能吸收率,无量纲量,见表E.1;

I ——太阳辐射强度,英热/(平方英尺·天)($\text{btu}/\text{ft}^2 \cdot \text{d}$);0.0018为常数,兰氏度($^{\circ}R$) $^{-1}$;0.72为常数,无量纲量;0.028为常数,兰氏度·平方英尺·天/英热($^{\circ}R \cdot \text{ft}^2 \cdot \text{d}/\text{btu}$)。

注: 兰氏度=(摄氏度+273.15)×9/5。

表 E.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

表 E.1 罐漆太阳能吸收率(α) (续)

罐漆颜色	喷漆色光	罐漆吸收率(α)	
		罐漆状况	
		好	差
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

3) 排放蒸汽饱和因子 K_s

$$K_s = \frac{1}{1 + 0.053 P_{VA} H_{VO}} \dots\dots\dots (E. 11)$$

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蒸气压,单位为磅每平方英寸(绝压)(lb/sq in),见公式(E. 16);

H_{VO} ——蒸汽空间高度(英尺),见公式(E. 4);0.053为常数,单位为[磅每平方英寸(绝压)·英尺]⁻¹(lb/sq in·ft)。

4) 蒸汽密度 W_v 计算

$$W_v = \frac{M_v P_{VA}}{R T_{LA}} \dots\dots\dots (E. 12)$$

式中:

W_v ——蒸汽密度,单位为磅每立方英尺(lb/ft³);

M_v ——蒸汽分子质量,单位为(磅/磅-摩尔)(lb/lb-mol);

R ——理想气体状态常数,10.731磅/[(磅-摩尔·英尺·兰氏度)(10.731lb/(lb-mol·ft·°R))];

P_{VA} ——日平均液面温度下的蒸气压,单位为磅每平方英寸(lb/sq in),绝压;见公式(E. 16);

T_{LA} ——日平均液体表面温度,单位为兰氏度(°R);取年平均实际储存温度,见表 E. 2;如无该数据,用公式(E. 13)计算。

日平均液体表面温度 TLA 的计算方法如下:

$$T_{LA} = 0.44 T_{AA} + 0.56 T_B + 0.0079 \alpha I \dots\dots\dots (E. 13)$$

$$T_{AA} = \left(\frac{T_{AX} + T_{AN}}{2} \right) \dots\dots\dots (E. 14)$$

$$T_B = T_{AA} + 6\alpha - 1 \dots\dots\dots (E. 15)$$

式中:

T_{LA} ——日平均液体表面温度,单位为兰氏度(°R);

T_{AA} ——日平均环境温度,单位为兰氏度(°R);

T_{AX} ——计算月的日最高环境温度,单位为兰氏度(°R);

T_{AN} ——计算月的日最低环境温度,单位为兰氏度($^{\circ}R$);

T_B ——储液主体温度,单位为兰氏度($^{\circ}R$);

α ——罐漆太阳能吸收率,无量纲,见表 E. 1;

I ——太阳辐射强度,单位为英热/(平方英尺·天)(btu/ft²·d)。

当 T_{LA} 值无法取得时,可用表 E. 2 计算。

表 E. 2 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	$T_{AA} + 0.0$
铝	$T_{AA} + 2.4$
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)。	

真实蒸气压 P_{VA} 的计算方法如下:

对于液体出料的日平均液体表面温度下的蒸汽压,可按照公式(E. 16)计算。

$$P_{VA} = \exp \left[A - \left(\frac{B}{T_{LA}} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (E. 16)$$

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,单位为兰氏度($^{\circ}R$);

T_{LA} ——日平均液体表面温度,单位为兰氏度($^{\circ}R$);

P_{VA} ——日平均液体的表面蒸气压,单位为磅/平方英寸(lb/sq in)(绝压)。

对于油品:

$$A = 15.64 - 1.854S^{0.5} - (0.8742 - 0.3280S^{0.5}) \ln(RVP) \quad \dots\dots\dots (E. 17)$$

$$B = 8742 - 1042S^{0.5} - (1049 - 179.4S^{0.5}) \ln(RVP) \quad \dots\dots\dots (E. 18)$$

对于原油:

$$A = 12.82 - 0.9672 \ln(RVP) \quad \dots\dots\dots (E. 19)$$

$$B = 7261 - 1216 \ln(RVP) \quad \dots\dots\dots (E. 20)$$

$$S = \frac{15\% \text{ 馏出温度} - 5\% \text{ 馏出温度}}{15 - 5} \quad \dots\dots\dots (E. 21)$$

式中:

RVP ——雷德蒸气压,单位为磅/平方英寸(lb/sq in);

S ——10% 蒸发量下 ASTM 蒸馏曲线斜率。

对于单一物质(如苯、对二甲苯)的日平均液体表面蒸气压,可按照公式(E. 22)计算。

$$\lg P_{VA} = A - \left(\frac{B}{T_{LA} + C} \right) \quad \dots\dots\dots (E. 22)$$

式中:

A 、 B 、 C ——安托因常数;

T_{LA} ——日平均液体表面温度,单位为摄氏度($^{\circ}C$);

P_{VA} ——日平均液面温度下的饱和蒸气压,单位为毫米汞柱(mmHg)。

b) 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(E. 23)计算。

$$E_w = \frac{5.614}{RT_{LA}} M_v P_{VA} Q K_N K_P K_B \quad \dots\dots\dots (E. 23)$$

式中:

E_w ——统计期内工作损失,单位为磅(lb);

M_v ——气相分子量,磅/磅-摩尔(lb/lb-mol);

P_{VA} ——日平均液体表面温度下的蒸气压,磅/平方英寸(lb/sq in)(绝压),见公式(E. 16);

Q ——统计期内物料周转量,单位为桶(bbl);

K_B ——呼吸阀工作时的校正因子;

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_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 , $K_N=1$;

R ——理想气体状态常数,10.731磅/(磅-摩尔·英尺·兰氏度)[10.731lb/(lb-mol·ft·°R)];

T_{LA} ——日平均液体表面温度,单位为兰氏度(°R);

N ——年周转数量,无量纲。

$$N = \frac{5.614Q}{V_{LX}} \quad \dots\dots\dots (E. 24)$$

式中:

V_{LX} ——储罐的最大液体容量,单位为立方英尺(lb/ft³);

K_B 可用公式(E. 25)和公式(E. 26)计算。

当

$$K_N \left[\frac{P_{BP} + P_A}{P_I + P_A} \right] > 1 \quad \dots\dots\dots (E. 25)$$

时

$$K_B = \left[\frac{\frac{P_I + P_A}{K_N} - P_{VA}}{P_{BP} + P_A - P_{VA}} \right] \quad \dots\dots\dots (E. 26)$$

当公式(E. 25) < 1 时, $K_B=1$ 。

式中:

P_I ——正常工况条件下气相空间压力,单位为磅/平方英寸(lb/sq in)(表压),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,单位为磅/平方英寸(lb/sq in)(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,单位为磅/平方英寸(lb/sq in)(绝压),见公式(E. 16);

P_{BP} ——吸阀压力设定,单位为磅/平方英寸(lb/sq in)(表压)。

E.2 浮顶罐 VOCs 产生量的计算

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(E. 27)。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。

$$E_{\text{浮}} = E_R + E_{WD} + E_F + E_D \quad \dots\dots\dots (E. 27)$$

式中:

$E_{\text{浮}}$ ——统计期内浮顶罐总损失,单位为磅(lb);

E_R ——统计期内边缘密封损失,单位为磅(lb);

E_{WD} ——统计期内挂壁损失,单位为磅(lb);

E_F ——统计期内浮盘附件损失,单位为磅(lb);

E_D ——浮盘缝隙损失(只限螺栓连接式的浮盘或浮顶),单位为磅(lb)。

1) 边缘密封损失 E_R 计算

$$E_R = (K_{Ra} + K_{Rb} v^n) DP^* M_V K_C \quad \dots\dots\dots (E. 28)$$

式中:

E_R ——统计期内边缘密封损失,单位为磅(lb);

K_{Ra} ——零风速边缘密封损失因子,单位为磅-摩尔/英尺·年(lb-mol/ft·a),见表 E. 3;

K_{Rb} ——有风时边缘密封损失因子,单位为磅-摩尔/(迈ⁿ·英尺·年)(lb-mol/(mphⁿ·ft·a)),见表 E. 3;

v ——罐点平均环境风速,单位为迈(mph);

n ——密封相关风速指数,无量纲量,见表 E. 3;

D ——罐体直径,单位为英尺(ft);

M_V ——气相分子质量,单位为磅/磅-摩尔(lb/lb-mol);

K_C ——产品因子,原油 0.4,其他挥发性有机液体为 1;

P^* ——蒸气压函数,无量纲量。

$$P^* = \frac{\frac{P_{VA}}{P_A}}{\left[1 + \left(1 - \frac{P_{VA}}{P_A} \right)^{0.5} \right]^2} \quad \dots\dots\dots (E. 29)$$

式中:

P_{VA} ——平均液体表面蒸气压,单位为磅/平方英寸(lb/sq in)(绝压),见公式(E. 16);

P_A ——大气压,单位为磅/平方英寸(lb/sq in)(绝压)。

表 E. 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
	只有一级	5.8	0.3	2.1
	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

$$E_{WD} = \frac{0.943QC_S W_L}{D} \left(1 + \frac{N_C F_C}{D} \right) \dots\dots\dots (E. 30)$$

式中:

E_{WD} ——统计期内挂壁损失,单位为磅(lb);

Q ——统计期内周转量,单位为桶(bbl);

C_S ——储罐罐壁油垢因子,见表 E. 4;

W_L ——有机液体密度,单位为磅/加仑(lb/gal);

D ——罐体直径,单位为英尺(ft);

0.943——常数,1 000 立方英尺·加仑/桶²(1 000 ft³·gal/bbl²);

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,单位为英尺(ft),取值 1。

表 E. 4 储罐罐壁油垢因子

单位为桶/1 000 平方英尺

介质	罐壁状况		
	轻锈	中锈	重锈
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

$$E_F = F_F P^* M_V K_C \dots\dots\dots (E. 31)$$

式中:

E_F ——统计期内浮盘附件损失,单位为磅(lb);

F_F ——总浮盘附件损失因子,磅-摩尔/年(lb-mol/a)。

$$F_F = [(N_{F1} K_{F1}) + (N_{F2} K_{F2}) + \dots + (N_{Fi} K_{Fi}) + \dots + (N_{Fn} K_{Fn})] \dots\dots\dots (E. 32)$$

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(lb-mol/a),见公式(E. 33);

N_F ——某类的附件总数,无量纲量;

P^* , M_V , K_C 的定义见公式(E. 28)。 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(E. 33)计算。

$$K_{Fi} = K_{Fa_i} + K_{Fb_i} (K_v v)^{m_i} \dots\dots\dots (E. 33)$$

式中:

K_{Fi} ——浮盘附件损失因子,磅-摩尔/年(lb-mol/a);

K_{Fa_i} ——无风情况下浮盘附件损失因子,磅-摩尔/年(lb-mol/a),见表 E. 5;

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

m_i —— i 类浮盘损失因子,无量纲量,见表 E. 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(mph)。

表 E.5 浮顶罐浮盘附件损失系数表

附件	状态	K_{Fa_i} (磅-摩尔/年)	K_{Fb_i} (磅-摩尔/(迈 ⁿ ·年))	m
入孔	螺栓固定盖子,有密封件	1.60	0.00	0.00
	无螺栓固定盖子,无密封件	36.00	5.90	1.20
	无螺栓固定盖子,有密封件	31.00	5.20	1.30
计量井	螺栓固定盖子,有密封件	2.80	0.00	0.00
	无螺栓固定盖子,无密封件	14.00	5.40	1.10
	无螺栓固定盖子,有密封件	4.30	17.00	0.38
支柱井	内嵌式柱形滑盖,有密封件	33.00	—	—
	内嵌式柱形滑盖,无密封件	51.00	—	—
	管柱式滑盖,有密封件	25.00	—	—
	管柱式挠性纤维衬套密封	10.00	—	—
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	2.30	0.00	0.00
	切膜纤维密封(开度10%)	12.00	—	—
有槽导杆和取样井	无密封件滑盖(不带浮球)	43.00	270.00	1.40
	有密封件滑盖(不带浮球)			
	无密封件滑盖(带浮球)	31.00	36.00	2.00
	有密封件滑盖(带浮球)			
	有密封件滑盖(带导杆凸轮)	41.00	48.00	1.40
	有密封件滑盖(带导杆衬套)	11.00	46.00	1.40
	有密封件滑盖(带导杆衬套及凸轮)	8.30	4.40	1.60
	有密封件滑盖(带浮球和导杆凸轮)	21.00	7.90	1.80
	有密封件滑盖(带浮球、衬套和凸轮)	11.00	9.90	0.89
无槽导杆和取样井	无衬垫滑盖	13.00	150.00	1.40
	无衬垫滑盖带导杆	25.00	2.20	2.10
	衬套衬垫带滑盖	25.00	13.00	2.20
	有衬垫滑盖带凸轮	14.00	3.70	0.78
	有衬垫滑盖带衬套	8.60	12.00	0.81
呼吸阀	附重加权,未加密封件	7.80	0.01	4.00
	附重加权,加密封件	6.20	1.20	0.94
浮盘支柱	可调式(浮筒区域)有密封件	1.30	0.08	0.65
	可调式(浮筒区域)无密封件	2.00	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

表 E.5 浮顶罐浮盘附件损失系数表 (续)

附件	状态	K_{Fa_i} (磅-摩尔/年)	K_{Fb_i} (磅-摩尔/(迈 ⁿ ·年))	m
浮盘支柱	可调式(浮筒区域),衬垫	1.20	0.14	0.65
	可调式(中心区域),衬垫	0.49	0.16	0.14
	固定式	0.00	0.00	0.00
边缘通气阀	配重机械驱动机构,有密封件	0.71	0.10	1.00
	配重机械驱动机构,无密封件	0.68	1.80	1.00
楼梯井	滑盖,有密封件	98.00	—	—
	滑盖,无密封件	56.00	—	—
浮盘排水	—	1.20	—	—

注:表中浮盘附件密封损失因子 K_{Fa_i} 、 K_{Fb_i} 、 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,由公式(E.34)计算:

$$E_D = K_D S_D D^2 P^* M_V K_C \dots\dots\dots (E.34)$$

式中:

- K_D ——盘缝损耗单位缝长因子单位为磅-摩尔/(英尺·年)(lb-mol/ft·a),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,单位为英尺/平方英尺(ft/ft²),为浮盘缝隙长度与浮盘面积的比值,无数据时,见表E.6; D 、 P^* 、 M_V 和 K_C 的定义见公式(E.28)。

表 E.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 m³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。

表 E.7 储罐 VOCs 产污系数

单位为千克/立方米

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

表 E.7 储罐 VOCs 产污系数 (续)

单位为千克/立方米

存储物料	产污系数	存储物料	产污系数	存储物料	产污系数
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	丙烯腈	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	2.656	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之操作单元排放系数》。					

附 录 F

(资料性)

工艺废气排放 VOCs 排放量计算

F.1 实际测量法

工艺废气污染控制设施的捕集效率,可参考表 F.1。

表 F.1 不同情况下污染治理设施的捕集效率

类别	控制效率	
	条件	捕集效率/%
密闭操作	VOCs通过密闭管道直接排入处理设施,不向大气无组织排放;或在密闭空间区域内无组织排放但通过抽风设施排入处理设施,无组织排放区域、人员、物料进出口均处于负压操作状态,并设有压力监测器	100
	VOCs在密闭空间区域内无组织排放但通过抽风设施排入处理设施,无组织排放区域处于负压操作状态,并设有压力监测器	90
排气柜	VOCs在非密闭空间区域内无组织排放但通过抽风设施排入处理设施,且采用集气柜作为废气收集系统	80
外部吸(集、排)气罩	VOCs在非密闭空间区域内无组织排放但通过抽风设施排入处理设施,且采用外部吸(集、排)气罩作为废气收集系统	60
无集气设施	无废气收集系统或抽风设备不运行的	0

F.2 公式法

F.2.1 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(F.1)计算。

$$E_{\text{加料}} = 1.2 \times 10^{-4} \times \frac{S \times P \times M \times V}{T} \dots\dots\dots(\text{F.1})$$

式中:

- $E_{\text{加料}}$ ——统计期内加料(罐装)的 VOCs 产生量,单位为千克(kg);
- S ——饱和系数,详见表 F.2;
- P ——在温度 T 下,液体物料的蒸汽压,单位为千帕(kPa)(绝压);
- M ——蒸汽摩尔质量,单位为千克每摩尔(kg/mol);
- V ——统计期内液体物料装载(罐装)量,单位为升(L);
- T ——液体装载温度,单位为开氏度(K)(绝对温度)。

表 F.2 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

F.2.2 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。

$$E_{\text{升温}} = \sum_{i=1}^B (N_{x,\text{out}} \times M_a \times 10^{-3}) \quad \dots\dots\dots (\text{F.2})$$

式中：

$E_{\text{升温}}$ ——统计期内反应釜内物料升温过程的 VOCs 产生量，单位为千克(kg)；

$N_{x,\text{out}}$ ——每批次加热作业 VOCs 产生摩尔数，单位为摩尔(mol)；

M_a ——产生 VOCs 的平均摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

B ——统计期内生产总批次量，批次。

$$N_{x,\text{out}} = N_{\text{avg}} \ln \left(\frac{P_{a1}}{P_{a2}} \right) - (n_{x,2} - n_{x,1}) \quad \dots\dots\dots (\text{F.3})$$

式中：

N_{avg} ——温度升高过程中蒸汽平均摩尔数，单位为摩尔(mol)；

P_{a1} ——初始温度下设备顶部空间非冷凝气体分压，单位为帕(Pa)(绝压)；

P_{a2} ——最终温度下设备顶部空间非冷凝气体分压，单位为帕(Pa)(绝压)；

$n_{x,1}$ ——初始温度下设备顶部空间 VOCs 组份 x 的摩尔数，单位为摩尔(mol)；

$n_{x,2}$ ——最终温度下设备顶部空间 VOCs 组份 x 的摩尔数，单位为摩尔(mol)。

当设备内为混合物质时，公式(F.3)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(F.4)计算：

$$N_{\text{avg}} = \frac{n_1 + n_2}{2} \quad \dots\dots\dots (\text{F.4})$$

式中：

n_1 ——初始温度下设备顶部空间 VOCs 的总体摩尔数，单位为摩尔(mol)；

n_2 ——最终温度下设备顶部空间 VOCs 的总体摩尔数，单位为摩尔(mol)。

总摩尔数 n_1, n_2 可以用公式(F.5)、(F.6)的理想气体方程式求得：

$$n_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} \quad \dots\dots\dots (\text{F.5})$$

$$n_2 = \frac{P_2 V}{RT_2} \quad \dots\dots\dots (\text{F.6})$$

式中：

P_1 ——初始温度下的总压，单位为帕(Pa)(绝压)；

P_2 ——最终温度下的总压，单位为帕(Pa)(绝压)；

V ——设备内气体体积,单位为立方米(m^3);

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($8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$);

T_1 ——设备内气体初始温度,开氏度(K);

T_2 ——设备内气体最终温度,开氏度(K)。

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(F.5)和公式(F.6)计算,其中总压用 VOCs 组份 x 的分压代替。

F.2.3 表面蒸发损失

设备敞口或半敞口产生的 VOCs,可由公式计算产生量:

$$E_x = 0.001 \times \frac{M_x \times K_x \times A \times P_x \times 3600 \times H}{R \times T} \times B \quad \dots\dots\dots (\text{F.7})$$

式中:

E_x ——统计期内 VOCs 组份 x 的产生量,单位为千克(kg);

M_x ——VOCs 组份 x 的分子量,单位为克每摩尔(g/mol);

K_x ——VOCs 组份 x 的气相传质系数,单位为米每秒(m/s);

A ——设备敞口面积,单位为平方米(m^2);

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(Pa)(绝压);

3600——3600秒/小时(s/h);

H ——生产一批产品所需的时间,小时/批(h/batch);

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($8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$);

T ——液体温度,单位为开氏度(K);

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(F.8)计算:

$$\frac{K_x}{K_0} = \left(\frac{D_x}{D_0} \right)^{2/3} \quad \dots\dots\dots (\text{F.8})$$

$$\frac{D_i}{D_0} = \left(\frac{M_0}{M_i} \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (\text{F.9})$$

式中:

D_i ——VOCs 组份 i 的气相扩散系数,单位为米每秒(m/s);

D_0 ——参考组分的气相扩散系数,单位为米每秒(m/s);

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 为 VOCs 组份 i 的摩尔质量,克/摩尔; M_0 为参考组分的分子摩尔质量,克/摩尔。

整合公式(F.8)和公式(F.9):

$$K_x = K_0 \left(\frac{M_0}{M_x} \right)^{1/3} \quad \dots\dots\dots (\text{F.10})$$

总 VOCs 产生量等于各 VOCs 组分之和。

F.2.4 气体吹扫损失

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 a 或方法 b 计算。

方法 a:

$$E_x = 0.001 \times \frac{P_x \times F_{nc} \times M_x \times 60 \times OH}{R \times T} \times \frac{P_T}{P_T - \sum P_x} \dots\dots\dots (F. 11)$$

式中:

E_x ——统计期内 VOCs 组分 x 的产生量,单位为千克(kg);

P_x ——VOCs 组份 x 的分压,单位为帕(Pa)(绝压);

F_{nc} ——净化吹扫的流量,单位为立方米每分钟(m^3/min);

M_x ——VOCs 组份 x 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

60 ——分钟/小时;

OH ——统计期内吹扫或净化的时间,单位为小时(h);

R ——理想气体常数,8.314 焦耳/摩尔·开氏度(8.314 J/mol·K);

T ——排放气体的温度,单位为开氏度(K);

P_T ——系统总的压力,帕(Pa)(绝压)。

按照公式(F. 11)计算时注意:①如果进入设备内的气流速度小于 $2.83 m^3/min$,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 $2.83 m^3/min$,蒸汽饱和度设定为 25%。

方法 b:

方法 b 在方法 a 基础上增加了排气口的 VOCs 组份的特定饱和因子。方法 b 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。

$$S_x = \frac{P_x}{P_x^{sat}} = \frac{K_x A}{F + K_x A} = \frac{K_x A}{K_x A + F_{nc} + S_x F_x^{sat}} \dots\dots\dots (F. 12)$$

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。

$$E_m = 0.001 \times \frac{M_x K_x A}{RT} (P_x^{sat} - P_x) \dots\dots\dots (F. 13)$$

式中:

E_m ——VOCs 组份 x 蒸发率,单位为千克每分钟(kg/min);

M_x ——VOCs 组分 x 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

K_x ——传质系数,单位为米每分钟(m/min),见公式(F. 10);

A ——表面积,单位为平方米(m^2);

R ——理想气体常数,8.314 焦耳/摩尔·开氏度(8.314 J/mol·K);

T ——流体的温度,单位为开氏度(K)(绝对温度);

P_x^{sat} ——在饱和和溶剂分压条件下不凝气的分压,帕(Pa)(绝压);

P_x ——液体表面的气体实际分压,单位为帕(Pa)(绝压)。

公式(F. 13)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。

$$E_v = 0.001 \times \frac{FP_T}{RT} \frac{P_x}{P_T} M_x = 0.001 \times \frac{M_x FP_T}{RT} \dots\dots\dots (F. 14)$$

式中:

E_v ——统计期内容器口 VOCs 产生量,单位为千克(kg);

F ——出气口流量,立方米每分钟(m^3/min);
 P_{T} ——系统整体压力,单位为帕(Pa)(绝压);
 R ——理想气体常数,8.314焦耳/摩尔·开氏度($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$);
 T ——流体的温度,单位为开氏度(K)(绝对温度);
 P_x ——VOCs组分 x 的分压,单位为帕(Pa)(绝压);
 M_x ——VOCs组分 x 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

VOCs组分 x 在饱和分压下的体积流率可用VOCs饱和和组分 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:

$$F_x^{sat} = F_{nc} \times \frac{P_x^{sat}}{P_{\text{T}} - \sum P_x^{sat}} \dots\dots\dots (\text{F. 15})$$

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。

$$S_x = \frac{-(K_x A + F_{nc}) + \sqrt{(K_x A + F_{nc})^2 + 4F_x^{sat} K_x A}}{2F_x^{sat}} \dots\dots\dots (\text{F. 16})$$

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(F. 16)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。

$$S_{x=1} = \frac{K \times A}{K_x A + F_{nc} + S_x F_x^{sat} + S_j F_j^{sat} + \dots + S_n F_n^{sat}} \dots\dots\dots (\text{F. 17})$$

最后 VOCs 组份 X 的产生量可以用公式(F. 18)求解,与公式(F. 11)类似,除了分压乘以了一个饱和因子。

$$E_x = 0.001 \times \frac{P^{sat} \times S_x \times M_x \times F_{nc} \times 60 \times OH}{R \times T} \times \frac{P_{\text{T}}}{P_{\text{T}} - \sum P_x^{sat}} \dots\dots\dots (\text{F. 18})$$

对于多组分混合液体而言,公式(F. 17)被扩展为包括液体中每种 VOCs 组分的体积流率。
公式(F. 17)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。

F.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 VOCs 排放量时可参考表 F. 3。

表 F.3 电子制造过程 VOCs 排放系数^a

工艺名称	排放系数
覆铜板生产	0.1 kg/m ²
漆包线生产	40.08 kg/t
印刷电路板生产	0.234 4 kg/m ²
铝电解电容器	1.16 kg/百万块
集成电路生产	0.070 9/万块
^a 梁小明等.中国工业源挥发性有机物排放清单[J].环境科学,2020.	

附 录 G
(资料性)
不确定性的计算

t 值与测量样本数的对应关系见表 G.1。

表 G.1 t 值与测量样本数的对应关系

测量样本数	3	5	8	10	50	100	∞
95置信度下的 t 值	4.30	2.78	2.37	2.26	2.01	1.98	1.96

计算样本平均值以及标准偏差 S ：

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_k \quad \dots\dots\dots (G.1)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (X_k - \bar{X})^2} \quad \dots\dots\dots (G.2)$$

式中：

S_x ——标准偏差,无量纲量；

\bar{X} ——样本平均数,无量纲量；

X_k ——第 k 个随机变量。

计算相关区间：

$$\left[\bar{X} - \frac{S \times t}{\sqrt{n}}; \bar{X} + \frac{S \times t}{\sqrt{n}} \right] \quad \dots\dots\dots (G.3)$$

以上区间可转换成不确定性范围,并以 \pm 百分比来表示。

合并不确定性有两种方法,一是使用简单的误差传递公式,二是使用蒙特卡罗或类似的技术,蒙特卡罗主要适用于模型方法,在此重点介绍误差传递公式,当某一估计值为 n 个估计值之和或差时,该估计值的不确定性采用公式(G.4)计算：

$$U_c = \frac{\sqrt{(U_{S1} \cdot \mu_{s1})^2 + (U_{S2} \cdot \mu_{s2})^2 + \dots + (U_{Sn} \cdot \mu_{sn})^2}}{|\mu_{s1} + \mu_{s2} + \dots + \mu_{sn}|} = \frac{\sqrt{\sum_{n=1}^N (U_{Sn} \cdot \mu_{sn})^2}}{\sum_{n=1}^N |\mu_{sn}|} \quad \dots\dots\dots (G.4)$$

式中：

U_c ——为 n 个估值之和或差的不确定性, %；

$U_{S1} \dots U_{Sn}$ —— n 个相加减的估值的不确定性, %；

$\mu_{s1} \dots \mu_{sn}$ —— n 个相加减的估计值。

当某一估计值为 n 个估计值之积时,该估计值的不确定性采用公式(G.5)计算：

$$U_c = \sqrt{U_{s1}^2 + U_{s2}^2 + \dots + U_{sn}^2} = \sqrt{\sum_{n=1}^N U_{Sn}^2} \quad \dots\dots\dots (G.5)$$

式中：

U_c —— n 个估值之积的不确定性, %；

$U_{s1} \dots U_{sn}$ —— n 个相乘的估值的不确定性, %。

表 G.2 企业级挥发性有机物污染物清单编制一般质量控制程序

质量控制活动	程序
检查主要并归档	对活动水平数据、排放因子和其他估算参数进行交叉检查,并确保其正确记录和归档
检查数据输入和参考文献中的抄录误差	确认内部文件是否正确引用了参考文献。对各个类别的输入数据样本(计算中使用的测量值或参数)进行了抄录误差的交叉检查
检查排放源计算的正确性	复制一组排放计算。使用简单近似的方法得到与原始和更复杂计算相似的结果,以确保不存在数据输入误差或计算误差
检查是否正确记录了参数、单位	检查在计算表中是否正确标记了单位;检查在计算前后使用的单位是否正确
检查数据库文件的内在一致性	检验包括的内部文件以:确认数据库中正确描述了合适的数据处理步骤;确认数据库中正确描述了数据关系;确保数据域标记正确以及有正确的设计规范
检查类别间数据的一致性	确定多种类别中的共同参数(如活动数据、常数)在计算中使用了一致数值
检查处理步骤中清单数据移动的正确性	排放数据从较低报告水平汇总时是否正确移动;检查不同的中间产物间排放数据是否正确转换
检查排放不确定性估算和计算的正确性	检查为不确定性估算提供专家判断的个人是否具有适当资格;检查记录资格、假设和专家判断;检查计算得到的不确定性是否完整且正确计算
检查时间序列一致性	检查各个类别输入数据时间序列的一致性;检查整个时间序列中计算方法的一致性;检查引起重新计算的方法学和数据变化;检查时间序列计算适当地反映了减排活动的结果
检查完整性	确认从基年到目前清单编制的所有年份中对所有类别的估算进行了报告;关于子类别,确认包括了整个类别;提供“其他”类型的类别的明晰定义;检查是否归档了引起不完整估算的已知数据漏缺,包括估算对于整个排放的重要性的定性评估
趋势检查	对各个类别,目前的清单估算应该与先前的估算(如果可得)进行比较。如果趋势存在重大变化或偏离,重新检查估算并对任何差异做出解释。与以前年份的排放或清除有重大变化,可能说明出现了可能的输入或计算误差;检查时间序列的活动水平数据或其他参数中,是否存在任何异常和未解释的趋势
评审内部文件和存档	检查是否有详细的内部文档记录,可支持估算并能够复制排放、清除和不确定性估算;检查清单数据、支持数据以及清单记录已经归档和储存,以便于详细评审;检查在清单完成后,存档密闭并保管在安全场所;检查参与清单编制的外部组织任何数据存档安排的内在一致性

中国环境科学学会
团 体 标 准
电子电路制造业挥发性有机物排放清单
核算方法技术指南
T/CSES 184—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 2.75 字数 77 千字
2025年8月第1版 2025年8月第1次印刷

*

书号:155066·5-13839 定价 70.00 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

