

团 体 标 准

T/GDAEPI 57—2026

涂料制造业挥发性有机污染物排放清单 编制技术导则

Technical directives for the emissions inventory compilation of volatile organic
compounds of coating manufacturing industry

2026 - 02 - 12 发布

2026 - 03 - 11 实施

目 次

前言	II
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
5 清单编制流程	2
6 技术流程和方法	3
7 清单章节设置	12
8 质量控制	12
9 验证、归类、存档和报告	14
附录 A（资料性） 企业大气挥发性有机污染物排放监测计划	16
附录 B（资料性） 企业排放单元与排放源识别	17
附录 C（资料性） 设备动静密封点泄漏速率	19
附录 D（资料性） 工艺废气排放计算方法	21
附录 E（资料性） 不确定性的计算与质量控制程序	26
参考文献	28

前 言

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

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由广东省环境保护产业协会提出并归口。

本文件起草单位：暨南大学、广东工业大学、广州市环境保护科学研究院有限公司、宇星科技发展（深圳）有限公司、深圳市浩瑞泰科技有限公司、湾区（广州）生态环保研究院、中山市格源环保设备有限公司、青岛华世洁环保科技有限公司、广东环协科技咨询开发中心、暨测（广东）仪器有限公司。

本文件主要起草人：张成亮、王伯光、张春林、安太成、温美成、黄继章、王瑞文、王翼鹏、孟鹤、叶子铭、郭璐璐、朱湘林、庄栋、杨素霞、王涛、陈学盛、李思畅、许杰、马昭、谭沛雄、欧阳莘瑜、冯道、王晓武、林伟。

涂料制造业挥发性有机污染物排放清单编制技术导则

1 范围

本文件确立了涂料制造业挥发性有机污染物排放清单编制的编制原则、编制流程、技术流程和方法、章节设置、质量控制、验证、归类、存档和报告的内容。

本文件适用于各涂料制造企业开展大气挥发性有机物源排放清单编制工作。

本文件不适用于涂料树脂制造的企业。

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 37822 挥发性有机物无组织排放控制标准
- GB 37824 涂料、油墨及胶粘剂工业大气污染物排放标准
- 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 772 生态环境统计技术规范——排放源统计
- HJ 819 排污单位自行监测技术指南 总则
- HJ 1087 排污单位自行监测技术指南 涂料油墨制造
- HJ 1179 涂料油墨工业污染防治可行技术指南

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

涂料 paint

应用于物体表面，能形成具有保护、装饰和特殊功能（如绝缘、防腐、标志等）的固态连续膜的一类液体或固体化工材料的总称。

注：早期的涂料大多用植物油制成故曾被称为油漆。现在合成树脂基本取代了植物油故称为涂料。

3.2

涂料制造 manufacture of paints

在天然树脂或合成树脂中加入颜料、溶剂和辅助材料，经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

挥发性有机物 volatile organics; (VOCs)

在标准状态下饱和蒸气压较高（标准状态下大于13.33 Pa）、沸点较低、分子量小、常温状态下易挥发的有机化合物。

注：本文件适用的挥发性有机物包括烷烃、烯烃、芳香烃、炔烃的C2~C12非甲烷碳氢化合物（Nonmethane hydrocarbons, NMHCs），醛、酮、醇、醚、酯、酚等C1~C10含氧有机物（Oxygenated Volatile Organic Compounds,

OVOCs), 卤代烃 (Halogenated hydrocarbons), 含氮有机化合物 (Organic nitrates), 含硫有机化合物 (Organic sulfur) 等几类152种化合物。

3.4

排放源 emission source

向环境中排放污染物/温室气体等的单位, 包括其设施、装置或场所。

3.5

排放单元 emission unit

由排放源组成的, 具有独立计量的物理单元或生产系统, 包括装置、设施、工序、生产线等。

3.6

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。

4 清单编制原则

4.1 清单编制原则

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是至关重要的, 注重挥发性有机物污染来源的诊断, 增强污染防治决策的针对性和可操作性。

4.2 分类指导原则

4.2.1 充分考虑各个工艺技术、污染控制技术不同带来的排放特征差异, 结合城市工作基础和管理需求以及企业自身实际状况, 选择适合的清单编制方法。

4.2.2 城市宜采取准确性高的实测法等算法编制排放清单, 工作基础较薄弱的城市考虑采用简化方法编制排放清单。

4.3 标本兼治原则

4.3.1 既要满足城市与区域环境空气质量达标的长期需求, 又要服务于重污染事件的源识别、预警与应急控制措施制定。

4.3.2 以大气挥发性有机物源排放清单常态化工作为重点, 同时加强对重污染过程污染来源的解析与验证。

4.4 因地制宜与循序渐进原则

4.4.1 各地区依据自身的污染特点、基础条件和污染治理目标, 同时考虑社会经济发展水平和技术实施的可行性, 合理选择与当地实际情况相适应的源排放清单编制技术方法。

4.4.2 随着源解析技术的不断发展和环境信息资料的日益完善, 持续优化并更新源清单的成果。

5 清单编制流程

5.1 组织和筹划

宜落实企业内大气挥发性有机污染物排放清单工作负责人组织相关人员参加培训工作, 制定工作计划, 应按照GB 37822、GB 37824、HJ 733、HJ 819、HJ 1087、的规定, 编制企业排放年度挥发性有机物监测计划, 监测计划表见附录A。

5.2 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，应按照HJ 772、HJ 1087、HJ 1179、的规定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。企业排放单元和排放源识别图见附录B。

5.3 数据核算

根据本文件和企业的具体情况，收集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。

5.4 清单编制和内部审核

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。宜成立内部审核小组，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 技术流程和方法

6.1 通则

6.1.1 编制企业级大气挥发性有机污染物排放清单时宜首先确定排放源的分类分级体系，绘制企业排放单元或排放源识别图。

6.1.2 涂料制造业排放源按三级分类，划分如下：

- a) 宜将涂料制造业排放源的第一分级为产品类型，包括溶剂型涂料、水溶性工业涂料、水溶性建筑涂料等三个类型；
- b) 第二级为工艺过程，其中涂料的生产工艺过程包括备料、配料、搅拌分散、研磨和过滤包装过程以及企业其他有关工艺或设施设备排放；
- c) 第三级为末端治理控制措施。

6.1.3 涂料制造业大气挥发性有机污染物排放主要来自物料生产、运输和加工等过程。主要挥发性有机污染物污染源包括：

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

6.1.4 根据涂料制造业的大气挥发性有机污染物排放特点，宜采用源项归类解析法计算大气挥发性有机污染物排放量。

6.1.5 各企业编制大气挥发性有机污染物排放清单时，宜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。

6.1.6 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。

6.1.7 清单编制技术流程见图1。

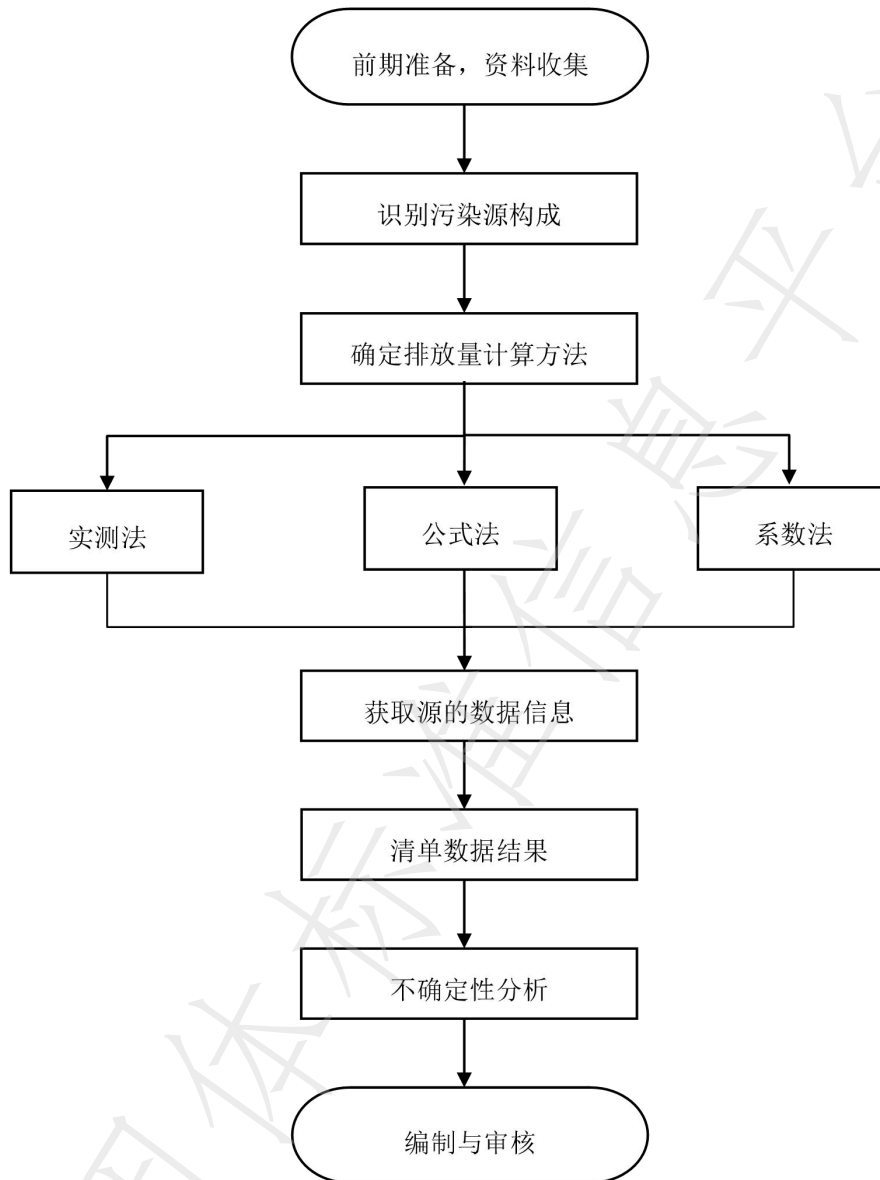


图 1 清单编制技术流程

6.2 大气挥发性有机污染物排放总量计算方法

6.2.1 涂料制造企业大气挥发性有机污染物排放计算宜采用源项归类解析法，排放总量计算方法见式(1)、(2)：

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

式中：

$E_{\text{涂料}}$ —— 涂料为统计期内VOCs排放量，单位为千克（kg）；

N —— 为污染源总数；

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

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

$$D_m = (C_{\text{进口}, j} - C_{\text{出口}, j}) \times Q_j \times t_j \times 10^{-6} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$C_{\text{进口},j}$ ——污染控制设施 j 进口实测VOCs浓度，单位为毫克/立方米（ mg/m^3 ）

$C_{\text{出口},j}$ ——污染控制设施 j 出口实测VOCs浓度，单位为毫克/立方米（ mg/m^3 ）

Q_j ——污染控制设施 j 实测气体流量，单位为立方米/小时（ m^3/h ）

t_j ——统计期内污染物控制设施 j 的运行时间，单位为小时（h）。

6.2.2 各源项VOCs产生量为该源项每一种VOCs组分产生量的加和，见公式（3）：

$$E_m = \sum_{i=1}^n E_i \quad \text{..... (3)}$$

式中：

E_i ——为统计期内某个源项排放的VOCs组分 i 的产生量，单位为千克（kg）。

6.3 设备动静密封点泄漏

工艺管线和设备动静密封点包括泵、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产生量计算见式（4）：

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

式中：

$E_{\text{设备}}$ ——为统计期内动静设备密封点的VOCs产生量，单位为千克（kg）；

$e_{\text{TOC},i}$ ——为密封点 i 的TOCs泄漏速率，单位为千克/小时（ kg/h ）；

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

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

t_i ——为统计期内密封点 i 的运行时间，单位为小时（h）。

注1：如未提供物料中VOCs的平均质量分数，则按 $\frac{WF_{\text{voc},i}}{WF_{\text{TOC},i}} = 1$ 计；

注2：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VOCs物料逸散至大气中的现象。

6.3.1 泄漏速率的计算方法

6.3.1.1 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，其中前三种方法是基于实际测量的计算方法，系数法不需要进行实际测量。

6.3.1.2 实测法采用包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，企业考虑选用该方法对密封点泄漏速率进行检测。设备动静密封点泄漏速率见附录C。

6.3.2 运行时间

6.3.2.1 使用中点法来确定密封点的排放时间，具体来说，第 n 次检测值所代表的时间段起点是第 $n-1$ 次和第 n 次检测时间的中点，而终点则是第 n 次和第 $n+1$ 次检测时间的中点。

6.3.2.2 若发生泄漏并进行修复，修复后的复测时间点被视为泄漏时间段的终点。

6.4 有机液体储存与调和挥发损失

6.4.1 通则

6.4.1.1 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）。

6.4.1.2 固定顶罐中的 VOCs 排放主要源自两个过程：一是在储存期间因蒸发而产生的静态损失（通常称为小呼吸），二是在接收物料时产生的动态损失（通常称为大呼吸）。

6.4.1.3 对于浮顶罐，VOCs 的排放主要涉及以下几个方面：边缘密封处的损失、浮盘附件的损失、浮盘缝隙的损失以及挂壁损失。其中，边缘密封损失、浮盘附件损失和浮盘盘缝损失属于静态损失，而挂壁损失则属于动态损失。

6.4.2 储罐排放挥发性有机物排放的计算方法

储罐排放挥发性有机物排放的计算方法主要包括实测法、公式法和系数法，具体如下：

- 实测法采用布袋法和大体积采样法；
- 公式法宜适用符合环保标准，可知蒸汽压且组分稳定的储存在固定顶罐和浮顶罐中的挥发性有机物的排放情况；具体计算方法宜参考《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》（中附录内容）；
- 在实测法和公式法均无法满足时，采用系数法计算排放量，计算方法见式（5）：

$$E_{\text{存储}} = EF \times Q \quad \text{..... (5)}$$

式中：

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

EF ——为产污系数（单位体积周转物料的物料挥发损失），单位为千克/立方米（kg/m³），见表1；

Q ——为统计期内物料周转量，单位为立方米（m³）。

表 1 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
1-戊烯	1.749	丙醇	0.252	炼油	0.739
戊二烯	1.006	二乙基二醇	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

表 1 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
二异丙基苯	0.03	二乙基二醇单甲醚	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	丙烯乙酯	0.755
邻二氯苯	0.089	丙烯酸	0.086	丙烯酸异丁酯	0.05
对二氯苯	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之操作单元排放系数》

6.5 废水集输、储存、处理处置过程逸散

6.5.1 通则

废水在储存罐或池中存放时，由于液面上方的空气交换，VOCs会从液相转移到气相，进而逸散到大气中。在废水处理过程中，如曝气、搅拌等操作会促进VOCs从液相逸散到气相。此外，废水处理设施的密封性和操作条件也会影响VOCs的逸散。

6.5.2 废水排放挥发性有机物排放的计算方法

废水集输、储存、处理处置过程VOCs产生量计算方法包括公式法和系数法。公式法宜在计算废水储存与处理逸散的情况下使用，具体计算方法见《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》中附录内容。系数法宜在已知污水处理设施产污系数的情况下使用，计算方法见式(6)：

$$E_{\text{废水}} = \sum_{i=1}^n (EF \times Q_i \times t_i) \dots \dots \dots (6)$$

式中：

$E_{\text{废水}}$ ——为统计期内废水的VOCs产生量，单位为千克(kg)；

EF ——为废水收集/处理设施*i*的产污系数，单位为千克/立方米(kg/m³)，见表2；

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

t_i ——为统计期内废气处理设施*i*的运行时间，单位为小时(h)。

表 2 废水收集或处理设施 VOCs 产污系数

单位为千克/立方米

适用范围	单位排放强度
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：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。

6.6 工艺废气排放

6.6.1 通则

在涂料制造过程中，工艺废气主要产生于混合、磨细、分散、搅拌、灌装以及溶剂的清洗和再生等环节。

6.6.2 工艺废气中挥发性有机物排放计算方法

6.6.2.1 工艺废气中挥发性有机物排放计算方法主要包括实际测量法、公式法和系数法。

6.6.2.2 企业宜优先采取实测法，通过对工艺废气排气出口的气体流量和挥发性有机物的浓度以及污染控制设施的末端控制处理效率进行实际测量，可以达到最精确的排放量计算。

6.6.2.3 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，计算方法见式（7）：

$$E_{\text{工艺}} = \sum_{i=1}^n (10^{-6} \times Q_i \times C_i \times t_i) \times \left[\frac{1}{\eta_{\text{捕}} \times (1 - \eta_{\text{去}}) \times k} \right] \dots\dots\dots (7)$$

式中：

- $E_{\text{工艺}}$ ——为工艺废气的VOCs产生量，单位为千克/年（kg/a）；
- Q_i ——为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/小时（m³/h）；
- C_i ——为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/立方米（mg/m³）；
- $10^{-6} \times Q_i \times C_i$ ——为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/小时（kg/h）；
- t_i ——为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/年（h/a）；
- $\eta_{\text{捕}}$ ——为工艺废气污染控制设施*i*的捕集效率，参照表3选取；
- $\eta_{\text{去}}$ ——为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 ——为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。

表3 不同情况下污染治理设施的捕集效率

单位为%

废气收集类型	废气收集方式	情况说明	收集效率（%）
全密闭封闭型/空间	单层密闭负压	VOCs 产生源设置在密闭车间，密闭设备（含反应釜）、密闭管道内，所有开口处，包括人员或物料进出口处呈负压	90
	单层密闭正压	VOCs 产生源设置在密闭车间内，所有开口处，包括人员或物料进出口处呈正压，且无明显泄漏	80
	双层密闭空间	内层空间密闭正压，外层空间密闭负压	98
	设备废气排口直连	设备有固定排放管（或口）直接与风管连接，该设备装置在密闭车间内，出口处有高效气体收集系统，系统运行时间基本无 VOCs 散发	95

表3 不同情况下污染治理设施的捕集效率（续）

单位为%

废气收集类型	废气收集方式	情况说明	收集效率（%）
半密闭型集气设备（含排气柜）	污染物产生点（或生产设施）四周及上方有围护设施，符合以下两种情况： 1. 仅保留1个操作工位面； 2. 仅保留物料进出口通道，通道宽度内少于1个操作工位面。散开面控制风速 ≥ 0.3 m/s	敞开面控制风速不小于 0.3 m/s	65
		敞开面控制风速小于 0.3 m/s	0
包围型集气罩	通过软帘或帘布四周围挡（简称部分围护）	敞开面控制风速不小于0.3 m/s	50
		敞开面控制风速小于0.3 m/s	0
外部集气罩	—	相应工位所有 VOCs 逸散点控制风速 ≥ 0.3 m/s	30
		相应工位存在 VOCs 逸散点，控制风速 < 0.3 m/s，或存在逸散无控制	0
无集气设施	—	1. 无集气设施；2. 集气设施存在不正常	0
注：同一工序具有多种废气收集类型的，该工序按照废气收集效率最高的类型取值。			

6.6.2.4 在无废气捕集、排风的情况下宜使用公式法按照各个工艺流程进行计算。在实测法和公式法均无法满足时，采用系数法计算排放量。工艺废气排放计算方法见附录 D。

6.7 溶剂再生挥发损失

6.7.1 在涂料制造生产中，废溶剂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。

6.7.2 其中 a) 和 c) 操作按照公式 (D.1) 计算 VOCs 产生量，(b) 按照公式 (8) 计算 VOCs 产生量。

$$E_{\text{溶剂}} = \frac{(P_x)_o}{P_{a1}} \times \Delta n \times M_x \quad (8)$$

式中：

$E_{\text{溶剂}}$ ——为统计期内溶剂再生环节的VOCs产生量；

$(P_x)_o$ ——为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 ——为容器初始温度下的摩尔数，单位为摩尔（mol）；

M_x ——为物质x的摩尔质量，单位为克/摩尔（g/mol）；

P_{a1} ——为空气在冷凝室出口温度下的分压，单位为帕（Pa）（绝压）。

6.7.3 在使用公式（8）时需满足以下条件：

- a) 当液体达到沸点时，设备顶部的所有气体被排出；
- b) 热蒸汽通过冷凝室离开蒸馏室；
- c) 冷凝室排出的气体是在同一温度下的饱和 VOCs。

6.8 实验室废气回收

6.8.1 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。

6.8.2 根据产品小样试验 VOCs 排放特点，采用公式法计算 VOCs 产生量，见式（9）。

$$E_{\text{实验}} = E_{\text{物料}} - E_{\text{回收}} \quad (9)$$

式中：

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

$E_{\text{回收}}$ ——为统计期内各种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)。

$$E_{\text{物料}} = \sum_{i=1}^n W_i \times WF_i \quad (10)$$

式中：

W_i ——为统计期内含有VOCs的物料*i*投用量，单位为千克/年（kg/a），以库存单据等凭证为计算依据；

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

$$E_{\text{回收}} = \sum_{j=1}^n W_j \times WF_j \quad (11)$$

式中：

W_j ——为统计期内溶剂或废弃物*j*的回收量，单位为千克（kg），以接受单位出具发票等凭证为计算依据；

WF_j ——为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。

6.9 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方法计算数据。根据排放系数来源可靠性及国内外差异性本研究制定排放系数的确定原则：

- a) 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；
- b) 无本土数据或排放标准限值的情况下宜参考国外参考文献或排放系数数据库数据，需要与我国技术水平是否吻合，如不吻合，见《工业污染源产排污系数手册》提供的我国相应部门工艺、规模等信息对其进行修正；
- c) 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。

6.10 不确定性分析

6.10.1 不确定性估算流程

估算挥发性有机物污染物清单不确定性的流程包括：

- a) 确定清单中单个变量的不确定性（如排放因子数据等的不确定性）；
- b) 将单个变量的不确定性合并为清单的总不确定性；
- c) 识别清单不确定性的主要来源，以帮助确定清单数据收集和清单质量改进的优先顺序。同时还要认识到统计方面也可能存在不确定性，如漏算、重复计算、概念偏差及模型估算偏差等。

6.10.2 不确定性产生的原因

清单编制企业应注意的七大类不确定性原因，具体内容如下：

- a) 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；
- b) 模型：模型是真实系统的简化，因而不很精确；
- c) 缺乏数据：在现有条件下无法获得或者非常难以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；
- d) 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；
- e) 样品随机误差：如测量标准和推导资料的不精确等；
- f) 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；
- g) 丢失数据：如低于检测限度的测量数值。

6.10.3 降低不确定性的方法

在降低不确定性时，优先考虑对整个清单不确定性有重大影响的部分是至关重要的。确定降低不确定性优先顺序的工具包括关键类别分析和评估特定类别的不确定性对清单总不确定性的贡献。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：方法有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。

6.10.4 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：

- a) 选择置信度：通常选择的置信度介于 95.00~99.73（本文件宜使用 95 的置信度）；
- b) 确定 t 值，不确定性的计算与质量控制程序见附录 E。

6.10.5 合并不确定性的方法

合并不确定性采用误差传递公式，具体内容如下：

- a) 一是加减运算的误差传递公式；
- b) 二是乘除运算的误差传递公式；
- c) 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；
- d) 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，计算方法见附录 E。

7 清单章节设置

7.1 通则

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

7.2 企业概况

宜明确企业名称、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（考虑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、能源消费情况、企业概况与上一年的变化情况等基本信息。

7.3 排放单元与排放源识别

在清单范围内，宜按组织机构设置，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，宜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，宜参照附录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。

7.4 排放量核算

企业宜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，选择相对性的核算公式计算排放量。若文件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，以便于文件的修订与完善；
- 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：企业分别核算有组织排放和无组织排放是至关重要的，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，则考虑逐一核算各分公司的大气挥发性有机污染物排放量，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是至关重要的，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，企业考虑根据具体情况提交。

8 质量控制

8.1 通则

质量控制系统宜包括以下几点内容：

- a) 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；
- b) 确认和解决误差及疏漏问题；
- c) 将清单材料归档并存档，记录所有质量控制活动；
- d) 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；
- e) 在执行质量控制程序后，由独立的第三方对完成的清单进行评审；
- f) 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；
- g) 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。

8.2 质量控制程序

8.2.1 一般质量控制程序

8.2.1.1 一般质量控制程序宜包括适用于与计算、数据处理、完整性和归档相关的通用质量检查。

8.2.1.2 清单编制企业在编制清单时定期使用的一般质量控制检查程序，见附录 E 挥发性有机物污染物清单编制一般质量控制程序。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

8.2.2.1 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。

8.2.2.2 了解特定类别、可用数据类型和排放或清除的相关参数是至关重要的，并且是附录 E 中所列一般质量控制检查的额外执行。

8.2.2.3 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。

8.2.2.4 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。

8.2.2.5 如果由外部机构制定估算，清单编制者考虑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。

8.2.2.6 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/质量控制计划的规定，就不宜重复质量控制活动。

8.3 清单评审和审计

8.3.1 评审宜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考虑参与实行质量保证。

8.3.2 在清单编制工作完成之前，宜由专家进行同行评审。这一过程涉及技术领域专家对清单中的计算和假设进行审查，以确保结果、假设和方法都能得到专业领域内专家的认可，认为其合理性。评审通常针对与方法的结果相关的文档记录，但一般不涉及对数据或参考文献进行严格的认证。

8.3.3 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，宜视情况而定。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。

8.3.4 所有的专家同行评审具有良好的文档记录是十分有必要的，在显示结果和改进建议的报告或检

查表格中进行记录。

8.3.5 通过审计，可以评估清单编制者是否遵循了质量控制程序中规定的最低质量控制标准。审计人员宜保持独立，以确保对估算过程和数据的客观评价。审计可以在清单编制过程中、编制完成后或在上一份清单完成后进行，涵盖对原始数据收集、测量、记录、计算和归档工作的审查。

9 验证、归类、存档和报告

9.1 验证

验证活动宜包括：

- a) 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；
- b) 如果有明显差别考虑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；
- c) 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；
- d) 如果使用了验证技术，宜反映在质量保证/质量控制程序中。充分调查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是十分重要的，从而正确地对结果进行解释。

9.2 归档和存档

优良作法是对与清单活动的计划、编制过程和管理有关的所有信息成文和存档，宜主要包括：

- a) 清单编制过程的责任、企业内部人员安排以及计划、编制和管理程序；
- b) 选择活动水平数据和排放因子的假设和标准；
- c) 使用的排放因子和其他估算参数；
- d) 考虑从活动水平数据追踪到排放源的活动水平数据或其他相关信息；
- e) 与活动水平数据和排放因子相关的不确定性信息；
- f) 选择编制方法的理由；
- g) 使用的方法，包括那些用于估算不确定性和重新计算的方法；
- h) 以前清单（重新计算）中数据输入或方法的变化；
- i) 为不确定性估算提供专家判断的个人及其资格；
- j) 用于清单编制的电子数据库或软件的详细信息，包括版本、操作手册、硬件要求和供其日后使用的任何其他信息；
- k) 其他还包括：类别估算、累积估算和任何以前估算的重新计算的工作表和临时计算；
- l) 最终清单报告和以前年份的任何趋势分析；
- m) 质量保证/质量控制计划和质量保证/质量控制程序的结果；
- n) 对完整数据集的安全存档，包括清单编制中使用的共享数据库；
- o) 优良做法是清单编制者保存每个清单编制的文档记录，并为评审提供文件；
- p) 质量保证/质量控制程序的记录是清单估算可持续改进的重要信息；
- q) 优良做法是在质量保证/质量控制活动记录中包括实施的检查/审计/评审、实施时间、实施人员以及质量保证/质量控制活动对清单的纠正和修改。

9.3 报告

清单编制者宜将报告重点放在以下活动：

- a) 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；
- b) 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；
- c) 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；
- d) 解释时间序列中的重要趋势。在该讨论中宜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

表A.1给出了大气挥发性有机污染物排放监测计划表。

表 A.1 大气挥发性有机污染物排放监测计划表

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				注册地址		
排放信息负责人联系方式	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)			
序号	数据项	监测频次	监测方式及依据		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		
注：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

图B.1给出了企业排放单元与排放源识别图。

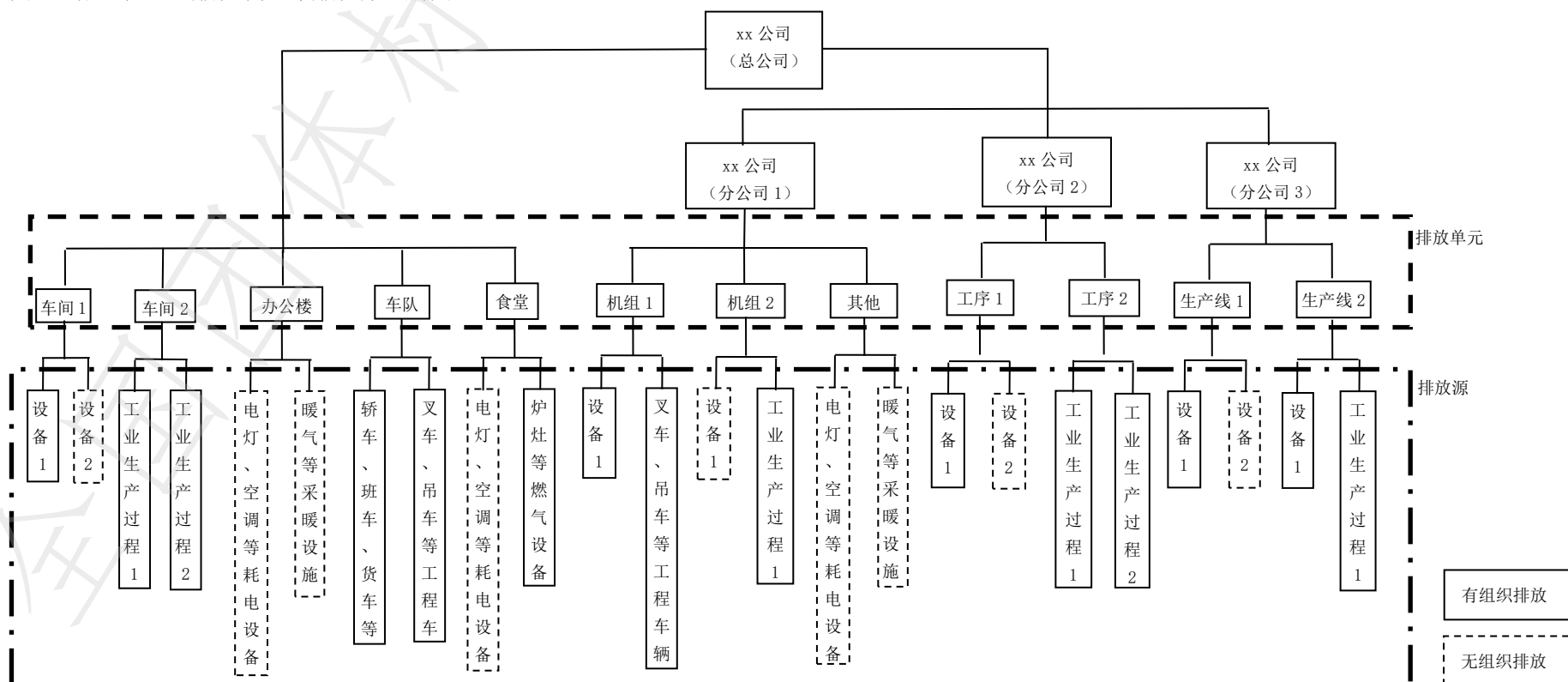


图 B.1 企业排放单元与排放源识别图示例

B.1 排放单元与排放源编码规则

B.1.1 排放单元编码规则

A I 01

①②③

①字母A为公司编码，若企业有多个分公司则按字母顺序排列，范围为B~Z；

②大写罗马数字I为厂区位置编码，若企业有多个厂区则按罗马顺序排列，范围为I~IXIX；

③数字01为排放单元编码，若有多个排放单元则按数字顺序排列，范围为01~99。

B.1.2 排放源编码规则

AI 01 Z 001

① ② ③

①为排放单元编码；

②字母Z为排放源性质编码，直接排放源用字母Z，间接排放源用字母J；

③数字001为排放源编码，若有多个排放源则按数据顺序排列，范围为001~999。

附 录 C
(资料性)
设备动静密封点泄漏速率

C.1 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(C.1):

$$e_{\text{TOC}} = \sum_{i=1}^n \begin{cases} e_{0,i} & (0 \leq SV < 1) \\ e_{p,i} & (SV \geq 50000) \dots\dots\dots (C.1) \\ e_{f,i} & (1 \leq SV < 50000) \end{cases}$$

式中:

e_{TOC} ——为密封点的TOC泄漏速率,单位为千克/小时(kg/h);

SV ——为修正后的净检测值,单位为微摩尔/摩尔($\mu\text{mol/mol}$);

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

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

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

表 C.1 相关方程计算时泄漏速率

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1: 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)。

注2: 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。

C.2 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等于10 000 μmol/mol的不可达点个数向上取整，按公式（C.2）计算泄漏速率。

$$e_{TOC} = \sum_{i=1}^n (FA_i \times WF_{TOC,i} \times N_i) \dots\dots\dots (C.2)$$

式中：

- e_{TOC} ——为密封点的TOC泄漏速率，单位为千克/小时（kg/h）；
- FA_i ——为密封点*i*泄漏系数，见附录C；
- $WF_{TOC,i}$ ——为流经密封点*i*的物料中TOC的平均质量分数；
- N_i ——为密封点的个数。

表 C.2 平均泄漏速率^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	0.00597
	轻液体	0.00403
	重液体	0.00023
泵 ^c	轻液体	0.01990
	重液体	0.00862
压缩机	气体	0.22800
泄压设备	气体	0.10400
法兰、连接件	所有	0.00183
开口阀或开口管线	所有	0.00170
采样连接系统	所有	0.01500
<p>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。</p>		
<p>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。</p>		

附 录 D
(资料性)
工艺废气排放计算方法

D.1 公式法

D.1.1 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、原辅料进行灌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（灌装）损失按公式（D.1）计算。

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

式中：

- $E_{\text{加料}}$ ——统计期内加料（灌装）的VOCs产生量，单位为千克（kg）；
 S ——饱和系数，详见表D.1；
 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/摩尔（kg/mol）；
 V ——统计期内液体物料装载（灌装）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 D.1 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

D.1.2 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应考虑氮气吹扫量。

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

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/摩尔（g/mol）；
 B ——统计期内生产总批次量，批次。

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

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组分 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组分 x 的摩尔数，单位为摩尔（mol）。

当设备内为混合物时，公式（D.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（D.4）计算：

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

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（D.5）（D.6）的理想气体方程式求得：

$$n_1 = \frac{P_1 V}{RT_1} \dots\dots\dots (D.5)$$

$$n_2 = \frac{P_2 V}{RT_2} \dots\dots\dots (D.6)$$

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；

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（8.314Pa·m³/mol·K）；

T_1 ——设备内气体初始温度，单位为开氏度（K）；

T_2 ——为设备内气体最终温度，单位为开氏度（K）。

设备内初始温度和最终温度VOCs组分 x 的摩尔数 $n_{x,1}$ 和 $n_{x,2}$ 也可以用公式（D.5）和公式（D.6）计算，其中总压用VOCs组分 x 的分压代替。

D.1.3 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：

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

式中：

E_x ——统计期内VOCs组分 x 的产生量，单位为千克（kg）；

M_x ——VOCs组分 x 的分子量，单位为克/摩尔（g/mol）；

K_x ——VOCs组分 x 的气相传质系数，单位为米/秒（m/s）；

A ——设备敞口面积，单位为平方米（m²）；

P_x ——在温度 T 下，VOCs组分 x 的真实蒸汽压（单组分情况下）或分压（混合物情况下），单位为帕（Pa）（绝压）；

3600——3600秒/小时（s/h）；

H ——生产一批产品所需的时间，单位为小时/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（Pa·m³/mol·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组分 x 的气相传质系数 K_x 按公式（D.8）计算：

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

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

式中：

D_i ——VOCs组分 i 的气相扩散系数，单位为米/秒（m/s）；

D_0 ——参考组分的气相扩散系数，单位为米/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 ——VOCs组分 i 的摩尔质量，单位为克/摩尔（g/mol）；

M_0 —参考组分的分子摩尔质量，单位为克/摩尔（g/mol）。

整合公式（D.8）和公式（D.9）：

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

总 VOCs 产生量等于各 VOCs 组分之和。

D.1.4 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:

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

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组分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/分钟（m³/min）；

M_x ——VOCs组分x的摩尔质量，单位为克/摩尔（g/mol）；

60——单位为分钟/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（8.314J/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，单位为帕（Pa）（绝压）。

按照公式（D.11）计算时注意：

① 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 b:

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

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

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。

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

式中:

E_m ——VOCs组分x蒸发率，单位为千克/分钟（kg/min）；

M_x ——VOCs组分x的摩尔质量，单位为克/摩尔（g/mol）；

K_x ——传质系数，单位为米/分钟（m/min），见公式（D.10）；

A——表面积，单位为平方米（m²）；

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

T ——流体的温度，单位为开氏度（K）（绝对温度）；
 P_x^{sat} ——在饱和溶剂分压条件下不凝气的分压，单位为帕（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（D.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。

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

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，单位为立方米/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（8.314J/mol·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/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：

$$F_x^{sat} = F_{nc} \times \frac{p_x^{sat}}{P_T - \sum p_x^{sat}} \dots\dots\dots (D.15)$$

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。

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

式中：

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（D.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。

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

式中：

最后VOCs组分 X 的产生量可以用公式（D.18）求解，与公式（D.11）类似，除了分压乘以一个饱和因子。

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

式中：

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

D.2 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。

$$E = \sum_{i=1}^n (EF_i \times Q_i) \dots\dots\dots (D.19)$$

式中：

E ——VOCs产生量，单位为千克（kg）；
 EF_i ——为物料 i 的排放系数，单位为千克/吨（kg/t），见表D.2；
 Q_i ——为统计期内物料 i 的生产量，单位为吨（t）。

表 D.2 涂料油墨制造过程

单位为千克/吨

产品名称	产物系数
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》。

附 录 E
(资料性)
不确定性的计算与质量控制程序

E.1 量化不确定性的方法

t 值与测量样本数的对应关系见附录表E.1。

表 E.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:

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

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

式中:

\bar{X} —— 样本平均数, 无量纲量;

X_k —— 第 k 个随机变量;

S —— 为标准偏差, 无量纲量。

计算相关区间:

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

以上区间可转换成不确定性范围, 以±百分比来表示。

E.2 合并不确定性的方法

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宜采用公式 (E.4) 计算:

$$U_c = \frac{\sqrt{(U_{S1} \mu_{S1})^2 + (U_{S2} \mu_{S2})^2 + \dots + (U_{Sn} \mu_{Sn})^2}}{|\mu_{S1} + \mu_{S2} + \dots + \mu_{Sn}|} = \frac{\sqrt{\sum_{n=1}^N (U_{Sn} \mu_{Sn})^2}}{\sum_{n=1}^N |\mu_{Sn}|} \dots\dots\dots (E.4)$$

式中:

U_c —— 为 n 个估值之和或差的不确定性, %;

$U_{S1} \dots U_{S2}$ —— n 个相加减的估值的不确定性, %;

$\mu_{S1} \dots \mu_{S2}$ —— 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宜采用公式 (E.5) 计算:

$$U_c = \sqrt{U_{S1}^2 + U_{S2}^2 + \dots + U_{Sn}^2} = \sqrt{\sum_{n=1}^N U_{Sn}^2} \dots\dots\dots (E.5)$$

U_c —— 为 n 个估值之和或差的不确定性, %;

$U_{S1} \dots U_{S2}$ —— n 个相加减的估值的不确定性,

E.3 质量控制程序

表 E.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：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；确保数据或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缺漏，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，目前的清单估算考虑与先前的估算（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，考虑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。

参 考 文 献

- [1] 《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》（环办〔2015〕104 号）
 - [2] 《工业污染源产排污系数手册》（生态环境部公告〔2021〕24 号）
-