

石化煉油和化學製程中逸散性氣體 排放量的估算

葉明吉* 鄭興忠** 黃志宏***

一、簡介

隨著對各類具有揮發性有機化學品 (Volatile Organic Compounds, VOC) 危毒化性了解的增進，及社會對空氣污染問題日漸注重，尤其是現場工作人員和工廠附近居民。因此，如何防止或減少 VOC 在化學製程 (chemical process) 中往外排放，已是當今石化煉油和化學製造業的一項重要課題。這些 VOC 基本上是非甲烷 (CH_4) 的碳氫化合物，其碳鏈長度大略是 C_2 到 C_6 ，由於具有高度的光化學 (photochemical) 反應力，在陽光下經由紫外線照射，這些排放在大氣中的碳氫化合物很容易被氧化，氧化形成的游離基 (radicals) 會再和大氣中其它化學成份如 NO_2 , O_3 等反應，造成空氣污染煙霧 (Smog) 和致癌物 (Carcinogenic compounds) 如醛 (formaldehyde and other aldehydes), 酮 (ketones) 和 peroxyacetyl nitrates.

在煉油和石化一般化學製程中，具有揮發性的有機化學品，可經由下列主要幾個途徑流離製程 [1]。

1. 製程中的點源 (point source) 排放，顯明的例子如鍋爐 (boiler) 的煙囪 (stack)，反應器 (reactor) 的排氣管 (vent)，除了 VOC 外，由點源排放出的氣體主要還包含有惰性物質 (inerts), NO_x 和 SO_x 等，由於排放氣體的濃度和流速可以在點源處測量，因此 VOC 的排放量並不難估算。

2. 從化學製程中機械接合點 (mechanical connection) 的隙縫擴散出來，這些機械接合點，如閥 (valves)、泵浦軸封 (pump seals) 和法蘭 (flanges) 等散佈於製程各處，不像點源只侷限於一定空間，因此由這些隙縫排放出來的 VOC 也就比較不易被察覺，所排放出來的 VOC 量較難作準確的估測，也就因為這種在量和時間偵測上的不預料性，VOC 經由化學製程中裝備器材隙縫的排放，一般稱之為逸散性排放 (Fugitive Emission)。

* 中山科學研究院副研究員

** Department of Applied Science, Brook haven National Lab, Upton. New York 研究員

*** 中山科學研究院研究員

3. 廢棄物 (waste) 處理過程中的排放，譬如在冷卻塔裏由於熱交換器一些接頭的小隙縫，造成 VOC 向管外冷卻水的擴散，這些含在冷卻水的 VOC 在廢水處理時，亦會排放至大氣，一般來說此類來源的 VOC 量比前二類少了很多。

4. 儲存槽 (storage tanks) 和輸送單元 (units) 向外排放，通常由於需要調配儲存槽和輸送單元內部壓力和溫度的變化，VOC 會隨著其它氣體從排氣管被釋放出來，以減低槽內壓力。改變一般固定頂式儲存槽的設計為浮頂式，可以減少此類所謂 breathing loss 的 VOC 的排放。

雖然缺乏直接測量的數據，根據粗略的估計，於七〇年代中期，在美國從煉油和化學製造業排放出的碳氫化合物量中，約有 20%~30% [2, 3] 源自逸散性排放，但在對化學製程採取一些污染防治措施來減少點源 VOC 的排放後，和一般對於逸散性的排放防範的忽視，在化學製程 VOC 逸散性排放的比重上相對地提高。由於現場人員和一般民衆對逸散性排放的缺乏了解，本文將介紹一些方法來估測在煉油、石化和一般化學產業中的有機物逸散性排放量，除了提供大家關於 VOC 逸散性排放量的概念，和增進對於由化學製程中排放出的 VOC 作比較準確的估測，也能成為採取防治措施的起點。

為了討論上的方便，在本文將製程中的機械接頭稱為「元件」(component)。在一般煉油和化學工業中，這些製程中的設備元件可以大略歸納於下列八類：(1) 泵浦 (pump)，(2) 閥 (valve)，(3) 壓縮機 (compressor)，(4) 法蘭 (Flange)，(5) 釋壓閥 (pressure relief valve)，(6) 開口管線 (open-ended line)，(7) 取樣裝置 (sampling device)，(8) 攪拌槽 (agitator)。由於這些密封與配件 (seal and fitting) 上的隙縫是逸散性排放的源頭 (Source)。表一列出這些元件及其相對可能逸散性排放的排放源。另外由於化學製程流態 (process stream)，即氣態或液態，對於從這些源頭排放出來 VOC 的量有重大的影響，所以我們也大略的區分製程系統為下列三類：

表一 製程元件其排放源和系統

製程元件	排放源	製程流態系統
泵浦 (Pump)	驅動軸封 (Drive Shaft Seal)	氣，輕液，重液
閥 (Valve)		氣，輕液，重液
管線上 (In-line)	閥桿 (Stem) 軸封蓋 (Bonnet)	
開口 (Open-ended)	閥桿，軸封蓋	
壓縮機 (Compressor)	驅動軸封	氣
釋壓閥 (Pressure relief valve)	閥座 (Seat) 法蘭面 (Flange face)	氣
法蘭 (Flange)		氣，輕液，重液
管線上 (Pipeline)	面封 (Face seal)	
反應器	面封 (Face seal)	
開口管線 (Open-ended line)	閥，法蘭	氣，輕液，重液
取樣裝置 (Sampling device)	閥，法蘭	氣，輕液，重液
攪拌槽	驅動軸封	氣，輕液，重液

- (1)氣態 (gas/vapor) ——在製程操作條件下，製程流體會完全揮發。
- (2)輕液 (light liquid) 和兩相流 (two phase flow) ——根據，美國環保署 (Environmental Protection Agency, EPA) 的定義，輕液是指在 25°C 下，蒸氣壓 ≥ 2.2 mmHg 的有機化合物。
- (3)重液 (Heavy liquid) ——在 25°C 下，蒸氣壓小於 2.2 mmHg 的有機化合物，如 kerosene。

二、逸散性排放量的估測

1. 排放量估測步驟：

在化學製程中逸散性排放量的估測一般是依循下列步驟：

(1)篩選測試 (screening test)：目的在偵測於製程中那些元件有 VOC 排放，並測量其濃度。方法是用一可隨身攜帶的化學感應性 (chemical sensitive) 測定儀器，如有機氣體分析儀 (Organic Vapor Analyzer, OVA) 或 TLV (threshold limit values) 吸測儀 (sniffer) 偵試所有可及 (accessible) 元件的反應 (responses)，OVA 的運作是基於不同碳氫鍵對於氫火焰離子化 (hydrogen flame ionization) 的不同敏感性原理，在測試前一般先用甲烷校正儀表讀數[3]。TLV 吸測儀的運作是藉著催化不同碳氫化合物氧化反應所生不同燃燒熱的原理，一般是用己烷作測試前的校正[1]。為了減少大氣的干擾，測定器的探測頭 (probe) 最好直接擺放在元件界面上，以得真實 VOC 排放讀數。一般是把探測頭繞著元件周圍繞一圈後，記錄反應讀數中的最高值。然後再把這些每個元件的最高讀數值轉換成 VOC 的濃度，我們稱所得這些最大的 VOC 濃度讀數為每個相對元件的篩選值 (Screening Value SV)，由於從元件排放出來的碳氫化合物常不同於儀器校正氣體甲烷或己烷，因此儀表讀數需經校正才能得到排放出來的 VOC 的真實濃度，所需反應矯正因子 (response factor) 可由文獻上查知，或由實驗測知。

(2)元件排放率 (emission rate) 的採樣袋 (bagging) 測定：

是在某些有 VOC 排放的元件上，裝上封罩 (tent) 以收集元件排放出的 VOC，封罩的材料通常是採用具有伸縮性 (flexible) 的膠塑膜如 Mylar 或 Teflon plastic films，然後間時用 OVA 或 TLV 來測量由封罩內抽出來氣體的濃度，當氣體的濃度達到平衡穩定時，測量並記錄由封罩內抽出氣體的流速，同時取樣於塑膠袋中，如 Teflon fluoropolymer，以帶回實驗室用氣體色層分析儀 (gas chromatography) 決定擴散出 VOC 的成份和濃度。這直接測量元件 VOC 排放率的過程一般稱為採樣袋測量 (bagging)，除了排放率的測量外，採樣袋測量還可以幫助了解不同元件和操作條件下，對於逸散性排放定量 (quantified) 上的影響。

(3)製程 VOC 逸散性排放總量的估測；基本上有四種方法可來估測煉油和化學製程 VOC 逸散性排放的總量，各種方法優劣比較如下節所述。

2. 排放量估測方法：

(1)採用美國環保署——合成有機化學製造業 (EPA-Synthetic Organic Chemical

Manufacturing Industry, SOCMI) 或文獻上的各元件排放因子 (Emission factor) [4, 5] 來計算。

表(二)所列的 EPA-SOCMI 和一些文獻上的元件排放因子 (Emission factor) 是得自於歸納分析偵測煉油製程的數據。此法僅要的數據是在製程中每一元件／系統類別裏各元件的總數，把元件數目乘以相對的各元件排放因子總和後就可以得整個製程 VOC 的排放量。所以製程愈複雜，所用的元件愈多，依據此法製程的逸散性排放也隨著增加，因為不需要作製程裝置元件的偵試和採樣袋測量，也不必考慮元件的新舊和操作方式的不同，這個方法是在四法中最簡單、省事的；但通常也因此導致過高或過度保守的估測，另外一般化學製程的操作條件和許多使用的元件皆不同於煉油製程，應用於煉油製程數據導得的元件排放因子到化學製程上，估計上也會有偏差，因此對許多化學製程依據此法所得的逸散性排放估測值，時常是真實的排放值的 10~100倍 [3]。但此法提供工廠人員最簡便、迅速的粗略逸散性排放量估計，可以初步用來判斷在化學製程裏逸散性排放的嚴重性和對現場人員及附近居民因空氣污染的影響，而作進一步研討並提出防範措施的參考。

例子：利用 EPA-SOCMI 排放因子，估算一化學工廠由閥逸散出 VOC 量：

數據：閥：631個

系統流態：輕液

排放因子：7.1 g/hr/valve (表二)

計算： $631 \text{ valve} \times 7.1 \text{ g/hr/valve} = 4.48 \text{ kg/hr}$

年逸散率：39,245 kg/yr

類似上述的計算可以應用到其它元件上，總合所有元件源頭／系統的排放率即可得到整個製程逸散性排放量的估計。

(2) 使用美國環保署 (EPA) 漏／不漏 (leak/no leak) 或層次 (Stratified) 排放因子 [5] 來計算：

使用此法需對製程中的每一元件作偵試，由於在一般化學製程上，法蘭數目繁多，因此對於法蘭的偵試可採用隨意 (random) 取樣的方式，取樣的數目是 $n = N [1 - 0.05 \frac{50}{N}]$ ， N 為法蘭在製程中的總數。但在經濟或時間允許下，無妨也對法蘭作全面的偵試。依美國環保署 (EPA) 的定義稱篩選值 (Screening value) $\geq 10,000 \text{ ppm}$ 的元件為漏元件，對於那些篩選值小於 $10,000 \text{ ppm}$ 的元件則稱為不漏元件，雖然一般在作元件偵測時，應儘量力求元件篩選值的準確，但在使用漏／不漏排放因子法，重要的數據是那些在製程裏漏與不漏元件的總數。利用表二上漏／不漏的排放因子製程平均逸散性排放量可用下式來估計：

$$\text{總逸散性排放量} = N [PCL \times LEF + (1 - PCL) \times NLEF]$$

N 是製程中所有元件的總數，PCL 是漏元件在製程中的百分比，LEF 是漏元件排放因子，NLEF 是不漏元件排放因子。

這些表(二)上的排放因子也是導引於煉油製程的篩選和排放數據，事實上 EPA 是利用這些排放因子來決定上述方法的平均 EPA-SOCMI 排放因子，所以此法比方法(1)在估計逸散性排放量準確上稍有改進，但同於上述原因，由於化學製程不同於煉油製程，引用這些因子在化學製程上，不能避免地造成相當大的誤差。

表二 逸散性排放因子 (gm/hr/source)

發 生 源	系 統	EPA SOCMI	文獻資料 ^a		層次篩選濃度範圍 ppm		煉油製程 TLV 函數 ^{c,d}		化學製程 TLV 和 OVA 函數 ^{c,d}		
			不良 維護	良好 維護	漏 不漏	漏 不漏	A	B	C	A	
閥 各型總值	氣體／蒸氣	5.6	45.1	0.48	0.14	1.65	45.1	4.81	-7.0	1.23	3.39
閥 輕	液	7.1	85.2	1.71	1.25	9.63	85.2	2.53	-4.9	0.80	4.96
閥 重	液	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	—	—	5.7
閥及控制閥 150-500 lb	氣體／蒸氣	6	30	—	—	—	—	—	—	—	—5.3
閥及控制閥 600-1200 lb	液	0.015	2.8	—	—	—	—	—	—	—	0.79(OVA)
閥及控制閥 泵浦軸封	輕	0.1	2.8	—	—	—	—	—	—	—	—4.7
閥及控制閥 各型總值	輕	80	473	388.5	13.5	3.8	9.6	388.5	2.44	-5.1	1.04
迫緊式 機械軸封	一體體封	液	49.4	437	12.0	1.98	33.5	437	4.58	-4.4	0.83
壓縮機軸封 單軸封	一水封式	液	21.4	388.5	13.5	3.8	9.6	388.5	2.44	-5.1	1.04
壓縮機軸封 雙軸封	一水封式	液	6	60	6	—	—	—	—	—	3.19
壓縮機軸封 各型總值	一水封式	ml	0.02	60	6	—	—	—	—	—	—4.5
往復式 單軸封	往復式 雙軸封	氣體／蒸氣	223	—	—	—	—	—	—	—	0.78(TLV)
安全釋壓閥 加裝爆破板 法	各型總值	氣體／蒸氣	104	2.8	1608	89.4	11.32	264	1608	4.58	-4.4
安全釋壓閥 加裝爆破板 法	各型總值 150-300 lb	氣體／蒸氣	104	2.8	13	503	104	55	1691	458	-4.4
安全釋壓閥 加裝爆破板 法	各型總值 600-1200 lb	氣體／蒸氣	104	2.8	13	55	1691	44.7	53.03	279	0.83
開口管線 取樣裝置	各型總值	各型總值	1.7	0.015	2.8	11.95	1.5	0.13	8.76	11.95	—5.2
攪拌器 各型總值	各型總值	各型總值	1.5	0.015	30	—	—	—	—	—	0.88
雙機械式軸封	各型總值	—	—	f	f	—	—	—	—	—	—

^a 取自 Schroy[4]^b 漏：篩選值>10,000 ppm；不漏：篩選值<10,000 ppm^c 漏率，克／小時／漏頭=453.6×A×10^b×(篩選值)^c；A，B，C為相關係數^d J. W. Bacarch 導出式^e 克／小時／吸頭 (法蘭外圓周長) f 泵浦軸封排放×面速率, fpm/375

例子：繼續方法(1)的例子，假設只有 1 % 的閥的篩選值大於或等於 10,000 ppm

數據：漏閥比率 $PCL=0.01$

排放因子：
 $LEF=85.2 \text{ g/hr/valve}$
 $NLEF=1.71 \text{ g/hr/valve}$

計算：

$$631 \text{ valves} \times [0.01 \times 85.2 \text{ g/hr/valve} + 0.99 \times 1.71 \text{ g/hr/valve}] \\ = 1.61 \text{ kg/hr}$$

年排放率：14,067 kg/yr.

由於對於那些沒有排放或排放低於儀器最低可測範圍的元件附予排放因子 $NLEF$ (1.71 g/hr/valve) 所得排放率難免高過於實際值，另外這也假設製程排放率不得低於 $631 \times 1.71 \times 8760 = 9452 \text{ kg/yr.}$

層次 (stratified) 排放因子是漏／不漏因子的改良，在漏／不漏中所有元件被歸納成兩類；漏元件 ($SV \geq 10,000 \text{ ppm}$) 和不漏元件 ($SV < 10,000 \text{ ppm}$)，在層次排放因子中，隨著元件篩選值的不同，所有元件被歸納成三類，小於 1,000 ppm，介於 1,001 和 10,000 ppm 之間和大於 10,000 ppm。在完成所有元件的偵試和歸類後，製程的逸散性排放量可由下式來估計：

$$\text{總逸散性排放量} = N \sum_{i=1}^3 PCL_i \times LEF_i$$

例子：接著上述的例子，我們仍然有 1 % 的閥其篩選值大於 10,000 ppm 但有 95 % 的閥其篩選值小於 1,000 ppm

數據： $PCL_1=0.95$, $PCL_2=0.04$, $PCL_3=0.01$

排放率：
 $LEF_1=1.25 \text{ g/hr/valve}$
 $LEF_2=9.63 \text{ g/hr/valve}$
 $LEF_3=85.2 \text{ g/hr/valve}$

計算： $631 \text{ valve} \times [0.95 \times 1.25 + 0.04 \times 9.63 + 0.01 \times 85.2]$
 $\text{g/hr/valve} = 1.53 \text{ kg/hr}$

製程年排放率：13403 kg/yr.

由上可見層次因子法在原理上和漏／不漏因子法相同，同樣地那些沒有排放的或排放低於儀器可測範圍 (LLD) 的元件，也被指定一排放因子 (e.g. 1.25 g/hr/valve) 來計算。換言之此法假設製程的最低逸散性排放量為： $631 \times 1.25 \times 8760 = 6909 \text{ kg/yr.}$

(3) 利用現有 (existing) 的排放率／篩選值函數 (function) 來計算。

表(二)所列的函數式是美國環保署 (EPA) 利用對十幾個煉油製程和六個化學製程偵試和採樣袋 (bagging) 測量所得的數據引導而來 [6. 7]，這些函數式是當今利用測量的篩選值來計算逸散性排放量最好的工具，當然如果對其一製程有其特定 (specified) 函數，則這特定函數應取代 EPA 的函數來估算此一製程的逸散性排放量，煉油製程的函數中的篩選值

是用 TLV 吸測器測量的，而化學製程的函數中的篩選值是分別用 OVA 和 TLV 來測量的，一般如用 OVA (或 TLV) 來偵試製程元件，則最好先選用由用 OVA (或 TLV) 偵測或導出的函數，關於所選出的函數是否適用於元件逸散性排放量的計算，則可以由比較從上述步驟(1)，偵試和步驟(2)，採樣袋測量，所得的數據，和從函數計算的結果來判斷。因此，使用這個方法，除了像漏／不漏需對各元件作偵試外，還需要對各元件／系統的一些元件作採樣袋測量。為了要驗證所選用的函數的適用性，採樣袋測量所選擇的元件，原則上是選那些篩選值，居於所測量元件篩選值分佈 (distribution) 兩端 (即最大和最小值) 的元件來作採樣袋測量。一般在各元件／系統中，分別至少選二個有高和二個有低 (或最接近儀器最低可測值 LLD) 篩選值的元件來作採樣袋測量。為了預估函數界外的排放，篩選值等於儀器飽和值和小於最低可測值的各二元件也需分別採樣。(如果分別只有一個元件符合所述情況，則只各採樣此一元件)。所以在每一元件／系統中，至少有六至八個元件需作採樣袋測量來驗證所用函數是否適當地估算製程某元件的逸散性排放量，最簡單的驗證法是在 log-log 紙上比較採樣袋測量和函數計算的排放率，雖然至少有六個至八個元件採樣，但是只有那些篩選值在儀器讀數範圍內 (即在函數界限內) 的元件 (≥ 4 個即二個高和二個低篩選值的元件) 可以用來驗證。假設我們只有四個採樣的元件可用來驗證，如果採樣所測的排放率分布在函數曲線兩方 (或上下)，甚至只有一測值在曲線一方，而其他三測值在另一方，則所選函數應可適切的估算製程元件的逸散性排放量，如果所有四個測試值皆在函數曲線下方，表示所選函數可能高估元件的排放率，此時函數仍可使用，但如在時間、人力和經濟上允可，不妨考慮使用方法 4 (見下)，如果所有四個測試值皆落在曲線上，表示所選函數會低估元件的排放率，在此情況，所選函數將不適用，一則使用方法(1)或方法(2)作粗略保守的估算，否則應使用比較準確的方法(4)。假設所選函數經驗證適用，則此法總逸散性排放量的估計是綜合下面三類不同篩選值元件的排放：(1)篩選值低於儀器最低可測值 (LLD)，(2)篩選值介於儀器偵測範圍，和(3)篩選值等於儀器飽和點，對於製程中一元件／系統總排放量可用下面幾個式子計算：

$$\text{總排放量} = N \sum_{i=1}^{n=3} PCS_i \times EF_i$$

PCS_i 是各類元件在所有測量元件的百分比，所以

$$\sum_{i=1}^3 PCS_i = 1$$

EF_i 是各類元件的排放因子，

$$EF_i = A \cdot 10^{P_i}$$

對於篩選值低於儀器 LLD 的元件；

$$P_i = \text{Max} \left[\frac{1}{n_{1B}} \sum_{i=1}^{n_{1B}} \log_{10}(LR_i), B + C \log_{10}(LLD) \right]$$

n_{1B} 是採樣袋測量的元件數， LR_i 是由採樣袋測量所得元件的排放率。

對於篩選值介於儀器測量範圍內的元件；

$$P_1 = B + C \left[\frac{1}{n_2} \sum_{i=1}^{n_2} \log_{10} (SV_i) \right]$$

n_2 是篩選值 (SV) 介於儀器測量範圍的元件總數， SV_i 是這些元件的篩選值。
對於篩選值等於儀器測量飽和值的元件。

$$P_1 = \max \left[\frac{1}{n_{SB}} \sum_{i=1}^{n_{SB}} \log_{10} (LR_i), B + C \left(\frac{1}{n_{SB}} \sum_{i=1}^{n_{SB}} \log_{10} (SV_i) \right) \right]$$

n_{SB} 是採樣的元件數， LR_i 是由採樣袋測量得的元件排放率。

係數 A, B, C 分別列於表(二)，我們仍然引用上述例子，並利用煉油 TLV 函數來估測逸散性排放量，詳細偵測數據列於下：

數據：閥 631個全部偵測

儀器最低可測值，LLD=12 ppm

沒有測出洩氣的閥，($SV < LLD$) 620個

閥數	偵測數據		函數計算	
	SV 讀數 ppm		排放因子 (g/hr/valve)	排放率 (g/hr)
1	6100		15.42	15.42
1	180		0.91	0.91
1	160		0.82	0.82
2	120		0.68	1.36
2	110		0.64	1.27
3	80		0.50	1.50
1	60		0.36	0.36
620	12		0.104	64.68
				總和：86.32

用來計算閥的逸散性排放的函數式是：

$$\text{排放因子 g/hr/valve} = 465.3 \times 2.53 \times 10^{-4.9} \times (SV)^{0.8} = 1177.2 \times 10^{-4.9} \times (SV)^{0.8}$$

對於 6100 ppm 的元件，其排放因子 $= 1177.2 \times 10^{-4.9} \times (6100)^{0.8} = 15.42 \text{ g/hr/valve}$ ，整個製程閥的排放率是這些個別閥排放率的總和。既然由這 631 個閥所產生的逸散性排放量是 86.32 g/hr.，則在這製程中，閥的總排放因子是 $86.32 \text{ g/hr}/631\text{valve} = 0.14 \text{ g/hr/valve}$ ，比較 EPA-SOCMI 排放因子 7.1 g/hr/valve，和漏／不漏或層次排放因子 85.2 和 1.71 g/hr/valve，我們可以發覺如上述方法(1)和(2)，雖然簡便，不需要作很仔細的現場測量，卻也常過度高估製程逸散性排放量。

在使用函數式來計算排放率時，除了分別用每一元件的篩選值外，為求估算的簡便，也可使用這些元件的平均篩選值，如上面例子，631 個閥的平均篩選值是 23.2 ppm，代入此值於上述函數式，可得排放率 112.8 g/hr，平均排放因子 0.18 g/hr/valve，另外在此例中，我們引用儀器的最低可測值 (12 ppm) 為沒有測出洩氣的 620 個的篩選值，這表示，儘可

能選用有較低的最低可測值的儀器，可以增加估算的準確度，當然直接使用這些元件採樣袋測量的結果來估算是一可行之道。

(4) 發展 (Develop) 新的製程特定 (process-specific) 函數來計算：

表(2)指出有些元件／系統，如閥／重液和開口管線，沒有現有函數可資應用作排放率的計算。另外如上述於方法(3)，當現有函數不能適當地計算某一製程元件／系統的排放時，為求較準確地估算，某一製程的逸散性排放量，重新發展製程特定排放率／篩選值函數殊屬需要。除了依方法3所得的那些數據外，元件採樣袋測量需增加，以便有足夠的數據能在 log-log 空間上用最小平方 (least square) 的方法，即 log (排放率) vs log (篩選值)，導出新的函數。

關於所需採樣元件數目的決定可基於下述原則：由新發展的函數，所估算出的排放率至少應比由現有函數計算的結果來得準確，換言之，新函數的 log (排放率) 的最大變異量 (max, variance) 應等於或小於現有函數的 log (排放率) 的最小變異量，應用這原則所需採樣的元件數目可由下式決定；

$$n_B \geq k \text{ MSE} \text{ (新函數)}$$

而 MSE 是新函數的平均平方差值 (Mean Square Error)

$$k = 2 / \text{Variance} (\log (\text{排放率})) \text{ (現有函數)}$$

Variance ($\log (\text{排放率})$) (現有函數) 是把那些用來導新函數的元件篩選值代入表(2)上現有的函數，然後和採樣袋測量排放率比較而測得。關於那些沒有現有函數的元件／系統，可採用不小於由有現有函數的元件／系統算出的最低 k 值作參考。

如果已有方法(3)所需的數據，則所需增加的採樣元件數目， $n_{2*},_B$ ，是

$$n_{2*},_B = \min [n_2, k \text{MSE} \text{ (新函數)} - n_2, _B]$$

$n_2, _B$ 是原來採樣的元件數，另外應考慮的是選那些元件採樣，類似方法(3)採樣次序的原則，篩選值在測試範圍兩端的元件應先採樣，換言之，具有中等篩選值的元件採樣應擺在後頭，這些兩端高、低篩選值元件的採樣數目，儘可能相近，這表示元件的採樣最好成雙 (pair) 的增加。

由此法導出的函數，可依方法(3)的計算，來得到製程的逸散性排放量，假如最小平方法 (least squares) 不能適當的導出函數來，則得採用比較複雜的回歸分析 (Regression Analysis) 法。

三、結論

鑑於逸散性排放在煉油和一般化學製程中揮發性有機化學品 (VOC) 排放的重要性，依所需數據的多寡和數據處理的繁簡，由易入繁，和準確度的增加，本文介紹和討論了四種估計煉油和化學製程逸散性排放量的方法。依實際需要，本文所舉方法提供煉油和化學工業對其製程是否採取 VOC 逸散性排放的防治的決策參考，雖然文中以閥／輕液為例，類似計算可應用到不同的元件／系統，如泵浦／重液和壓縮機／氣體。另外製程中各元件／系統依數據上的方便可使用不同的方法，來計算排放率，如閥／輕液用方法(1)，泵浦／重液用

法(2)，和閥／重液用方法(3)等，某一製程的總排放率是所計算各元件／系統排放率的總和。如果製程流態是混合物 (mixture)，則其中某一成份化合物的排放率是等於總排放率乘以適當的該成份比例。

表(二)列了美國環保局 (EPA) 發表的排放因子和函數，其中排放因子和部份函數是根據煉油製程的偵試結果，由於一般化學製程中的操作，化學成份和元件情況常異於煉油製程，應用這些因素或函數於化學製程，有高估其排放率的可能。

參 考 文 獻

1. Van Wagenen, H., "Control of Emissions from Seals and Fittings in Chemical Process Industries" PB 82-188988, 1981.
2. Wallace M. J., "Controlling Fugitive Emissions" Chem. Engng. pp. 78-92, Aug. 27, 1979.
3. Hughes, T. W., Tierney, D. R., and Khan, Z. S., "Measuring Emissions From Petrochemical Plants" Chem. Eng. Progress, pp.35~39, Aug. 1979.
4. Schroy J. M., "A Philosophy on Engineering Controls for Workplace Protection", Ann. Occup. Hyg., 30, No. 2, pp. 231-236, 1986.
5. U. S. Environmental Protection Agency, "Fugitive Emission Sources of Organic Compounds, Additional Information on Emissions, Emission Reductions, and Costs" PB 82-217126, 1982.
6. U. S. Environmental Protection Agency, "Assessment of Atmosphere Emissions from Petroleum Refining," EPA-600/2-80-0750, 1980.
7. Langley, G. J. and Wetherold, R. G. "Evaluation of Maintenance for Fugitive VOC Emissions Control", Prepared for U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/52-81-080, 1981.