Redução das emissões em Tanques de Armazenamento
Práticas atuais de projetos de Tanques de Armazenamentos utilizando tecnologias de redução de emissões de COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

Objetivo

Apontar as tecnologias atuais recomendadas para a redução das emissões de tanques de armazenamento, tipos teto fixo e teto flutuante, em projetos novos e em modificações de parques de tancagem existentes.

Ao par disso, é importante insistir que é necessário investir na manutenção preventiva dos dispositivos de vedação, conferir a calibração e a estanqueidade periodicamente, sob pena de se perder a eficácia dessas novas tecnologias.

Introdução

As unidades de processamento de derivados de petróleo e petroquímicos e os parques de tanques de armazenamento dos terminais são fontes potenciais de vazamentos e emissões ou emanações.

Do poço ao consumidor estima-se que 3% a 5% do petróleo armazenado e processado sejam perdidos por evaporação, acarretando prejuízos econômicos e afetando diretamente a segurança e causando poluição ambiental.

Conforme a literatura específica, as perdas evaporativas médias em uma refinaria, da década de 1970 a 1980, são da ordem de 0,50% a 0,80% do petróleo processado e no parque de tancagem, as perdas são de 0,08% a 0,10%.

Ao considerar-se uma refinaria, de porte médio, que processa 200 000 bbl/dia de petróleo, as perdas são acima de 1000 bbl/dia no processamento, e as perdas estimadas para a tancagem, considerando um estoque estratégico correspondente a 15 dias de operação são acima de 2400 bbl/dia.
Assim, o total de perdas por evaporação e emissão é cerca de 3400 bbl/dia (540 m³/dia), que são causas de prejuízo, acidentes em potencial e poluição do meio ambiente.

O cálculo de estimativa de perdas por evaporação e emissão dos tanques é feito a partir de software próprio para Emissões em Tancagem (TANKS Emissions Estimation Software, Version 4.09D), disponível na Internet, no site da EPA-Environment Protection Agency, no endereço: **www.epa.gov/ttn/chief/software/tanks**, sendo o “download” gratuito,

Além do custo financeiro das perdas, há o custo ambiental, pois as correntes de hidrocarbonetos processados ou armazenados contêm elementos tóxicos, conhecidos como COVs-Compostos Orgânicos Voláteis ou em Inglês VOCs-Volatile Organic Compounds, que comprometem a saúde e contaminam o meio ambiente.

A legislação americana-USC United States Code apresenta a lista dos principais produtos poluidores do ar:
42 USC Ch. 85: AIR POLLUTION PREVENTION AND CONTROL
From Title 42—THE PUBLIC HEALTH AND WELFARE
CHAPTER 85—AIR POLLUTION PREVENTION AND CONTROL
SUBCHAPTER I—PROGRAMS AND ACTIVITIES
PART A—AIR QUALITY AND EMISSION LIMITATIONS
Section §7412. Hazardous air pollutants
http://corpuslegalis.com/us/code/title42/hazardous-air-pollutants

1. Medidas para redução das emissões em Tanques de Armazenamento

1.1. Seleção do tipo de teto do tanque

A redução das emissões dos produtos evaporados e emitidos do conteúdo líquido nos Tanques de Armazenamento se inicia com a escolha do tipo de tanque.
Como regra geral os produtos líquidos combustíveis são armazenados em tanques atmosféricos de teto fixo e os produtos líquidos inflamáveis são armazenados em tanques atmosféricos de teto flutuante.

A ABNT NBR 17505-1, sob o título geral "Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 1: Disposições gerais" classifica os líquidos como:

- Líquido combustível: qualquer líquido que tenha ponto de fulgor PF ≥ 37,8ºC;
- Líquido inflamável: qualquer líquido que tenha ponto de fulgor PF < 37,8ºC;

Tabela 1 — Classificação de líquidos inflamáveis e combustíveis

Líquidos	Ponto de fulgor (PF)	Ponto de ebulição (PE)
Inflamáveis		
Classe I	PF < 37,8ºC e PV < 2 068,6 mmHg	
Classe IA	PF < 22,8°C	PE < 37,8°C
Classe IB	PF < 22,8°C	PE ≥ 37,8°C
Classe IC	22,8°C ≤ PF < 37,8°C	-
Combustíveis		
Classe II	37,8°C ≤ PF < 60°C	-
Classe IIIA	60°C ≤ PF < 93°C	-
Classe IIIB	PF ≥ 93°C	-
NOTA PV é a pressão de vapor.		

Nota:

- Ponto de fulgor: É a menor temperatura corrigida para uma pressão barométrica de 101,3 kPa (760 mmHg), na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas de ensaio. O ponto de fulgor é uma medida direta da volatilidade de um líquido e de sua tendência para evaporar. Quanto mais baixo for o ponto de fulgor, tanto maior são a volatilidade e o risco de fogo.
- Pressão de vapor: É a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio com o líquido que lhe deu origem, ou seja, a quantidade de líquido que evapora é a mesma que se condensa. A pressão de vapor é uma medida da tendência de evaporação de um líquido, assim também é utilizada para caracterizar a volatilidade. Portanto o termo "volátil" é usado para descrever os líquidos que evaporam com muita facilidade
  A pressão de vapor é uma propriedade física que depende do valor da temperatura. Qualquer seja a temperatura, a tendência é de o líquido se vaporizar até atingir equilíbrio termodinâmico com o vapor; em termos cinéticos, esse equilíbrio se manifesta quando a taxa de líquido vaporizado é igual à taxa de vapor condensado.
  Quanto maior a pressão de vapor, maior é a taxa de evaporação e menor o ponto ou temperatura de ebulição. Colocado de forma simples, isto significa mais vapor e um aumento do risco de incêndio.
  A pressão de vapor de um líquido é expressa em "pressão de vapor Reid" e em "pressão de vapor verdadeira"
  A pressão de vapor Reid (PVR) difere ligeiramente da pressão de vapor verdadeiro (PVV) de um líquido devido à pequena vaporização da amostra e a presença de vapor de água e de ar no espaço confinado do aparelho de teste.
  O aparelho e os procedimentos para a determinação da PVR são padronizados e especificados no método ASTM D-323.
  A PVR é muito próxima da PVV, normalmente, estas duas propriedades diferem por um fator de 1,05 a 1,1.
- Ponto de ebulição: No ponto de ebulição, a pressão atmosférica não pode manter o líquido neste estado físico e este começa a ferver. Um ponto de ebulição baixo indica alta pressão de vapor e alta taxa de evaporação.

O limite do emprego do tanque de Teto Fixo atmosférico, conforme API STD 650, é a pressão interna equivalente ao peso das chapas de fabricação do teto:
Para teto fabricado de aço Carbono com chapas de espessura 3/16" ou 4,75 mm, que é o normalmente utilizado em teto cônico suportado, o limite é 0,363 kPa ou 37 mm H_2O ou 3,63 mbar ou 0,05 psig ou 0,0037 kgf/cm² .
Acima dessa pressão tem-se o tanque de pequena pressão interna, que tem cálculo de dimensionamento especial, conforme API STD 650 Anexo F.
O limitante do teto flutuante é a pressão de vapor Reid do líquido, na temperatura de armazenamento, igual a 11,1 psig, acima deste valor a flutuabilidade do teto flutuante fica comprometida.

Tipicamente, os líquidos de baixa pressão de vapor (até 1,5 psig), como os óleos combustível e diesel e o querosene, são armazenados em tanques atmosféricos de teto fixo.
Os produtos mais leves, que apresentam alta pressão de vapor (acima de 1,5 psig até 11 psig) como petróleo cru, gasolina e nafta, são armazenados em tanques atmosféricos de teto flutuante externo ou interno.

Os produtos de pressão de vapor acima de 11 psig até 15 psig não podem ser armazenados em tanques atmosféricos, por isso são armazenados em tanques de baixa pressão.

Já os produtos com pressão de vapor acima 15 psig são armazenados em vasos de pressão.

Resumindo em uma tabela:

Tipo de teto	**Pressão de vapor Reid do líquido**	**Código de projeto e construção**
Tanque de Teto Fixo	≤1,5psig	API STD 650 Básico, para os Tanques atmosféricos (limite 0,05psig) API STD 650 Anexo F Design of Tanks for Small internal Pressures para Tanques de pequena pressão interna (limite 1,5psig)
Tanque de Teto Flutuante externo ou interno com teto cônico ou "em abóbora" ou domo geodésico	1,5 @ 11psig	API STD 650 Anexo C External Floating Roofs Anexo G Structurally-Supported Aluminum Dome Roofs Anexo H Internal Floating Roofs
Tanque de Teto Fixo cônico	> 11psig até 15psig	API STD 620 Tanques de baixa pressão
Vaso de pressão	≥15psig	ASME Sec VIII Div 1 ou Div 2

A seguir estão algumas orientações gerais para o armazenamento de líquidos em tanques:

Produto	**Tipo de tanque**	**Perdas de produto**
• Líquido combustível é o que tem ponto de fulgor ("flash point") ≥ 38ºC. Ex.: nafta pesada, QAV, óleo de aquecimento; querosene, QAV, óleo diesel; óleo combustível, óleo tipo "Bunker", resíduo de vácuo, "Slop", óleo lubrificante, asfalto, solventes e aguarrás.	Teto fixo	Alta perda de produto vaporizado para a atmosfera.
	Teto fixo com sistema de recolhimento de vapor	Sem perdas. O produto vaporizado é recolhido para reprocessamento.
• Líquido inflamável tem ponto de fulgor < 38ºC e pressão de vapor "Reid" <2068,6 mm Hg (276 kPa) (40 psia). Ex.: petróleo, condensado de petróleo, gasolina de aviação (GAV), gasolina motor tipo A e C, nafta leve ou craqueada, álcool,	Teto flutuante externo	Baixa perda. Cerca de 70% a 80% menor que as perdas do teto fixo.
	Teto fixo com teto flutuante interno	Baixíssima perda. Cerca de 90% a 95% menor que as perdas do teto fixo.

metanol, etanol, MTBE.	Teto flutuante externo com cobertura geodésica em domos	Perdas inferiores a 500 ppm. Utilizados em armazenamento de produtos tóxicos.

1.2. Influência do tipo de teto no volume de perdas

A grande redução das perdas acontece quando se passa de teto fixo para flutuante externo e deste para flutuante interno.

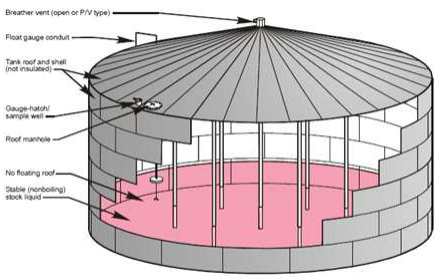
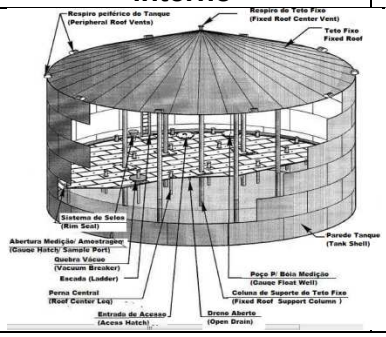
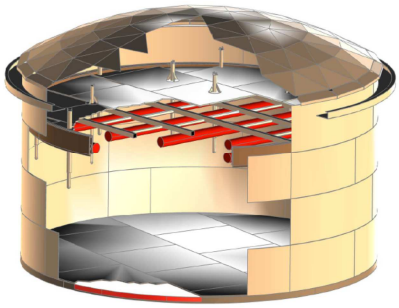
Teto fixo	Teto fixo tipo cônico com teto flutuante interno	Teto fixo tipo domo geodésico com teto flutuante interno
 Tanque de teto fixo - típico		

Figura: Ilustração dos tanques de teto fixo e teto flutuante interno

As perdas do teto flutuante interno são "muito menores" que as do teto flutuante externo, devido a não haver a influência das condições meteorológicas, como a radiação solar e o vento sobre a chaparia do teto, sobre o selo de vedação periférico e sobre os acessórios de teto.

Normalmente, o teto flutuante interno é do tipo pontão periférico, de preferência construído de Alumínio, com selo de vedação periférica em que o elemento de vedação fica submerso no líquido armazenado.

Há, no entanto, a ser considerada a fuga de vapor, através do espaço de passagem das colunas de suporte do teto fixo e pela evaporação das superfícies molhadas expostas da parede interna do costado e das colunas, que é expelido com a subida do teto.

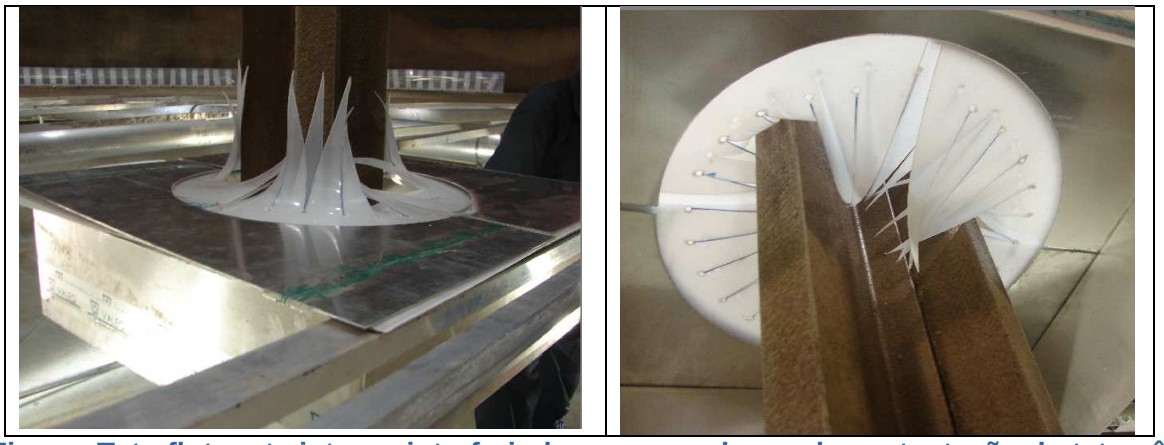


Figura: Teto flutuante interno interferindo com as colunas de sustentação do teto cônico

A redução das emissões e perdas é maximizada com o uso de teto fixo em abóbada ou cobertura em domo geodésico com gomos de Alumínio, que são apoiados somente no topo do costado, sem suportes internos, complementado com um teto flutuante interno.

Figura: Tanques com teto de cobertura tipo domo geodésico com gomos de Alumínio

Em ordem decrescente das perdas evaporativas os tanques são classificados como:
a- Tanques atmosféricos de teto fixo (API 650 Básico);
b- Tanques de teto fixo para pequena pressão interna (API 650 Anexo F);
c- Tanques de teto flutuante externo (API 650 Anexo C):
  c.1- tipo flutuante simples “single deck”;
  c.2- tipo com flutuador duplo “double deck’;
  c.3- tipo com flutuador pontão “pontoon” periférico;
  c.4- tipo flutuadores bóia ‘buoyroof”;
  c.5- tipo flutuador central “lodeck”.
d- Tanques atmosférico de teto fixo e teto flutuante interno (API 650 Anexo H);
e- Tanques de teto flutuante e cobertura geodésica-gomos (API 650 Anexo G);
f- Tanques pressurizados de baixa pressão (≤ 15 psig) (API 620)

Figura: Ilustração de um teto flutuante com pontão e caixas flutuadoras tipo “buoyroof”

1.3. Efeitos do vento

Os fatores de emissão ou evaporação são maiores para o teto flutuante externo em relação ao teto flutuante interno, devido ao fator vento.

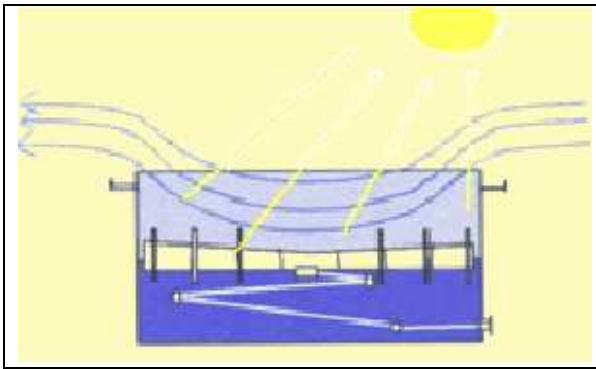
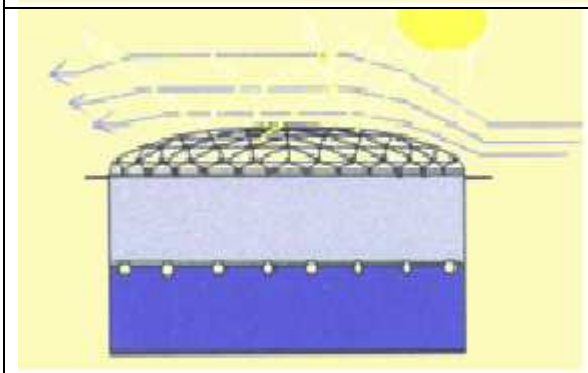
	No tanque com teto flutuante sem cobertura, o vento cria condições de vácuo na periferia do costado do Tanque, intensificando as perdas através do selo de vedação.
	Já no tanque com teto flutuante com cobertura, não há os efeitos causados pelo vento.

Figura: Efeito do vento na perda por selo em teto flutuante externo e interno

1.4. Efeitos da pintura e do isolamento térmico

A radiação solar é suficiente para elevar a temperatura do teto até cerca de 80ºC, propiciando o incremento na geração de vapor e nas perdas, pelo aumento da pressão de vapor do líquido, imediatamente, abaixo do teto flutuante.
Nesses casos, o vapor aprisionado abaixo do teto flutuante estufa o teto para cima, se este vapor não é logo eliminado, e pode inclusive levar ao adernamento do teto em caso de tempestades.

Medidas preventivas são:

- Pintar o teto e o costado com tinta que reflita a radiação solar;
- Instalar isolamento térmico no costado para isolar o tanque do efeito das variações de temperatura externa.

Cor da tinta	Brilho	Fator de absorção do calor da radiação solar	
		Condições físicas da pintura	
		Boa	Ruim
Alumínio	Especular	0,39	0,49
	Difusa	0,60	0,68
	Alumínio metal	0,10	0,15
Bege/Creme	-	0,35	0,49
Preto	-	0,97	0,97
Cinza	Claro	0,54	0,63
	Escuro	0,68	0,74
Verde	Escuro	0,89	0,91
Vermelho	Zarcão ou Primer	0,89	0,91
Ferrugem	Óxido vermelho de ferro	0,38	0,50
Bronzeado	-	0,43	0,55
Branco	-	0,17	0,34

Fator de absorção de calor de pintura do costado externo

Nota: As folhas corrugadas de Alumínio, utilizadas como revestimento protetor do isolante térmico, trazem a vantagem adicional da baixa absorção de calor.

2. Ações para redução das perdas por evaporação e emissões em tanques de armazenamento de teto fixo

As perdas por evaporação e emissão do líquido armazenado em tanques teto fixo ocorrem nas seguintes situações:

- Durante o enchimento, quando os vapores são expulsos do tanque;
- Durante o armazenamento, quando há um aumento da pressão interna no tanque, pelos vapores gerados devido à radiação solar,
- Durante o esvaziamento, que não promove, diretamente, fugas de vapor, mas através da entrada do ar ocorre o desequilíbrio da mistura ar-vapor, levando à evaporação de mais vapores, que serão, posteriormente, ejetados do tanque.

Em todas essas situações, as perdas são controladas pelas válvulas de alívio de pressão e vácuo, que as limita, de acordo com a pressão ou vácuo de ajuste.

Portanto, melhorar o desempenho das válvulas de pressão e vácuo é um meio de se reduzir as perdas por evaporação e emissão.

As medidas fundamentais a se tomar são:

- Atuar na calibração das pressões de abertura e fechamento;
- Garantir a estanqueidade das sedes da válvula.

2.1. Calibração da Válvula de Alívio de Pressão e Vácuo

Conforme descrito na norma API STD 2000, as válvulas de alívio de pressão e de vácuo empregadas em tanques atmosféricos são as válvulas de ação direta, baseadas no princípio de paleta(s) de peso(s) calibrado(s) para manter o dispositivo fechado ("weight-loaded vent pallet assembly").

Quando a pressão do tanque ou vácuo agindo sobre a área de vedação da sede é igual ao peso da paleta, a válvula está no limiar de abertura.

Qualquer aumento adicional na pressão ou vácuo faz com que a paleta comece a levantar-se da sede, logo abrindo para a passagem do fluxo de vapores e gases (pressão interna) ou ar (vácuo).

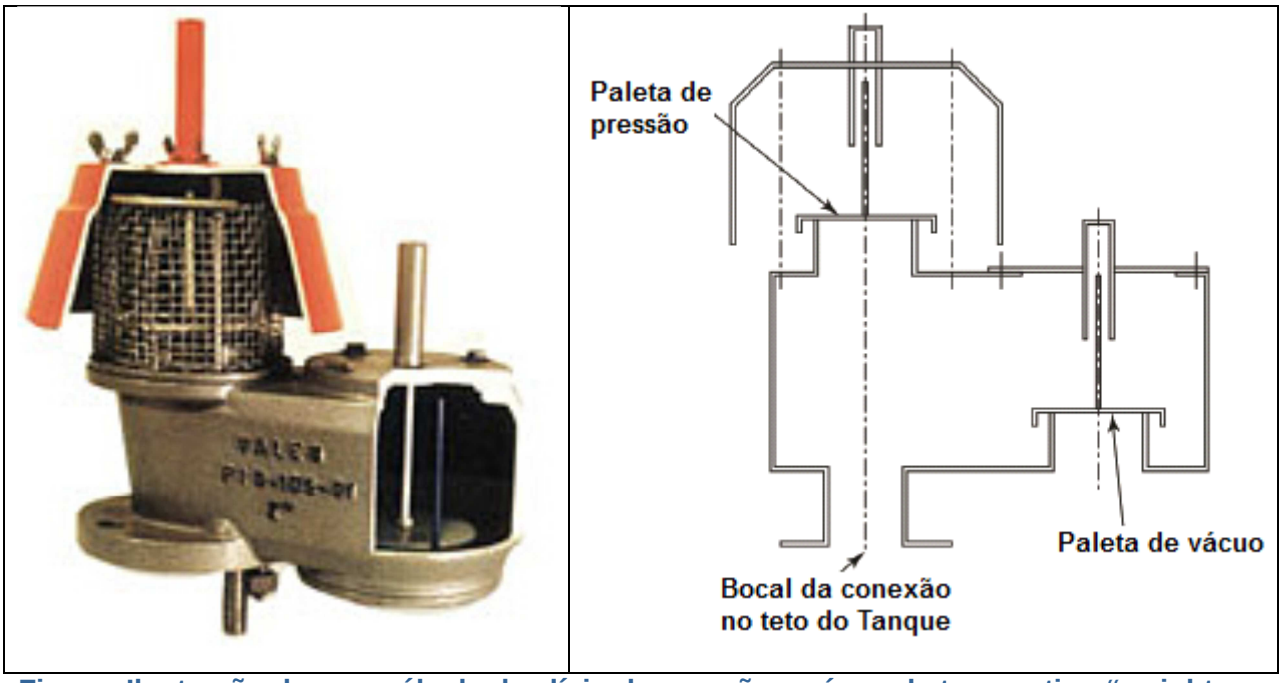
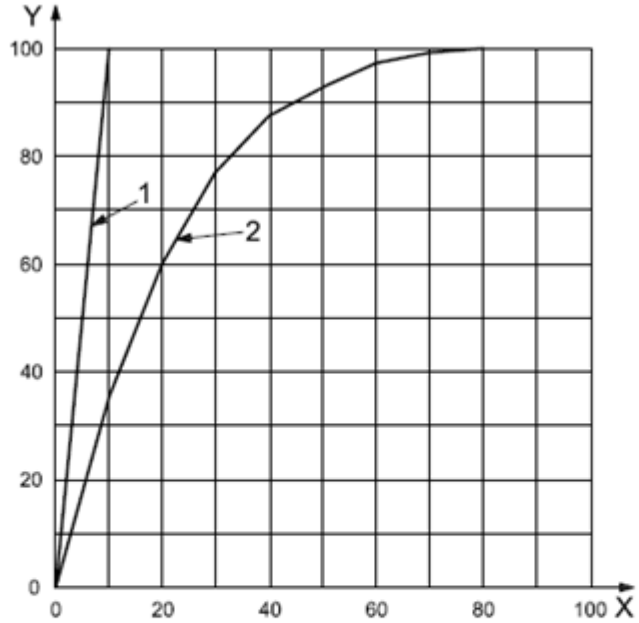


Figura: Ilustração de uma válvula de alívio de pressão e vácuo de tanque tipo "weight-loaded vent pallet assembly"

As válvulas antigas, até cerca do ano 2000, muitas ainda instaladas, eram calibradas para uma sobrepressão de até 70% da pressão de ajuste de projeto, ou seja, começavam a abrir muito antes, logo emitiam mais.

Nota: Sobrepressão da válvula de alívio é o aumento da pressão ou do vácuo na entrada da válvula, acima da pressão de ajuste, para a total abertura da válvula.

A norma API STD 2000 dessa época permitia a fabricação de válvulas com a seguinte curva de alívio, em que 100% da vazão de alívio só ocorriam com 60% a 70% de sobrepressão:



X sobrepressão expressa como porcentagem
Y capacidade na posição da válvula completamente aberta, expressa como porcentagem

1 válvula tipo operada por piloto
2 válvula convencional de paleta calibrada

Figura C.5 do API STD 2000 - Curva característica de capacidade x sobrepressão de válvula de alívio de pressão e vácuo

Isso acarreta válvulas que requerem uma sobrepressão significativa para atingir as vazões de fluxos necessários ao alívio, portanto necessitam de ser ajustadas bem abaixo da pressão de abertura.

As válvulas mais modernas permitem sobrepressão de 10%, iniciando a abertura com 90% da pressão de ajuste, ou seja, permitem o início do alívio de pressão ou de vácuo em níveis de pressão mais elevados, ficando totalmente abertas na pressão de projeto do tanque.
Portanto, se mantêm fechadas mais tempo e, na prática, isso corresponde ao deslocamento de mais 30% do nível do produto, sem haver emissão de vapores pela válvula.

As condições de projeto de tanques atmosféricos de teto fixo são:

Vácuo máximo admissível	1 in H2O	25 mm H2O	0,25 kPa	2,5 mbar	0,04 psi
Pressão interna máxima admissível	1,4 in H2O	37 mm H2O	0,35 kPa	3,5 mbar	0,05 psig

Assim, se for utilizada uma válvula com sobrepressão de 70%, esta deve ser ajustada em:

- Pressão interna: 3,5/1,7= 2,06 mbar (21,8 mm H2O);
- Vácuo: 2,5/1,7 = 1,5 mbar (14,7 mm H2O).

Na prática isso é não é razoável, pois, pressões de ajuste tão baixas, particularmente para o vácuo, tornam a válvula quase que inútil, para o seu objetivo de reduzir perdas por evaporação e movimentação, e esta redução será imperceptível nestes valores de ajustes tão baixos.
Além disso, estes valores baixos acarretam a necessidade de internos muito leves, para o lado do vácuo, ou seja, materiais de menor peso que o aço inoxidável, por exemplo, o Alumínio.

Para a sobrepressão de 10% esses valores passam para:

- Pressão interna: 3,5/1,1= 3,20 mbar (33 mm H2O);
- Vácuo: 2,5/1,1 = 2,2 mbar (22 mm H2O).

Comparação de válvula de alívio de pressão e de vácuo de Tanque atmosférico com sobrepressão 10% e 70%

Condição para alívio	Pressão de ajuste para abertura	
	Sobrepressão de 10%	**Sobrepressão de 70%**
Pressão interna	3.2 mbar 33 mm H2O	2,1 mbar 21,8 mm H2O
Vácuo	2,2 mbar 22 mm H2O	1,5 mbar 14,7 mm H2O

A conclusão é passar a utilizar Válvula de Alívio de Pressão e Vácuo, com sobrepressão máxima de 10%, em que se consegue calibrar com pressão interna ou vácuo mais elevado e as válvulas abrem mais tarde, retendo mais tempo os vapores dentro do tanque.

2.2. Estanqueidade de Válvula de Alívio de Pressão e Vácuo

O API STD 2000 admite o vazamento a partir de 75% a 90% da pressão de ajuste ("set pressure") da válvula, porém permite que quando maior estanqueidade é requerida, o comprador deve requerer isto na especificação de compra.

A estanqueidade da sede varia fortemente para as diferentes tecnologias oferecidas pelos fabricantes.
As válvulas modernas permitem obter uma taxa de estanqueidade maior, ou seja, sem vazamento até 90% do “set pressure".

Assim, no teste de estanqueidade da válvula, a ser realizado conforme API STD 2000 requer-se que o início do vazamento seja no mínimo a 90% da pressão de ajuste e ainda:

- A taxa de vazamento deve ser menor que o valor especificado na Tabela 10, a seguir copiada do API STD 2000, a 90% da pressão de abertura ajustada.
- A pressão de entrada na válvula deve ser superior a 90% da pressão de abertura ajustada à taxa de vazamento máximo especificado na Tabela 10.

Tabela 10 - Máxima taxa de vazamento admissível

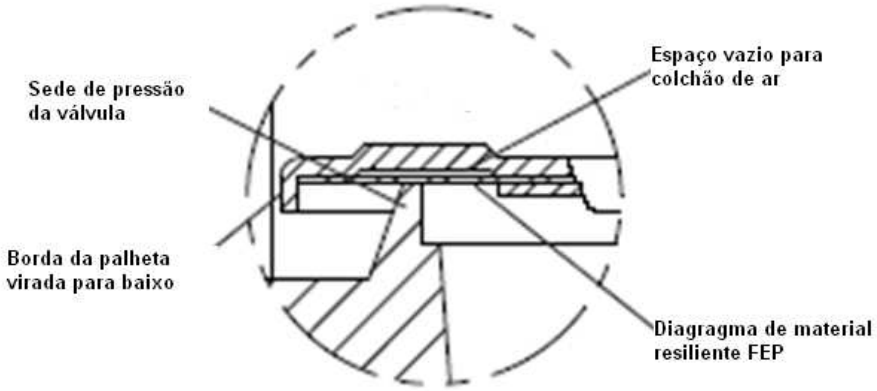
Tamanho da válvula mm (in)	Taxa máxima de vazamento m^3/h (CFH)
≤ 150 (6)	0,014 2 (0,5)
200 to 400 (8 to 12)	0,141 6 (5,0)
> 400 (12)	0,566 3 (20,0)

Nota: CFH – pé cúbico por hora

2.3. Resumo dos requisitos de construção de Válvulas de Alívio de Pressão e Vácuo

Os requisitos de projeto e fabricação de Válvula de Alívio de pressão e Vácuo de tanques tipo “weight-loaded vent pallet assembly”, para uso em tanques de armazenamento atmosférico, são:

Sobrepressão máxima de10%.	Requer-se que a válvula inicie a abertura, quando a pressão interna atingir 90% da pressão de ajuste (“set pressure”) da válvula, e esteja totalmente aberta (“full open”), ou seja, a paleta totalmente levantada (“full lift”), na pressão de ajuste.
Vazamento na condição de fechada	Requer-se que o vazamento através da válvula seja zero, até pressões ≤ 90% da pressão de ajuste da abertura, e o mínimo possível, a partir deste valor.
Fechamento da válvula (“blowdown”)	Requer-se que o fechamento (“reset pressure”) da válvula, após o alívio do tanque, seja no mínimo a 70% da pressão de ajuste (“set pressure”) da válvula.
Eliminação do batimento (“fluttering or chattering”)	O projeto da válvula deve garantir o mínimo batimento durante a abertura e fechamento da válvula.
Corpo e padronização	O material de construção do corpo das Válvulas de alívio pressão e vácuo deve ser de Ferro Fundido ou Aço Fundido ou Alumínio Fundido.

	As telas de proteção devem ser de aço inoxidável. Os materiais deverão ser conforme as especificações pertinentes do ASTM e as dimensões dos flanges conforme ASME B16.5.
Internos: haste, sede e disco ou paleta	O material de construção dos internos deve ser aço inoxidável austenítico Tipo 304. A fixação da sede ao corpo deve ser por encravamento (proibido sede colada, soldada ou rosqueada). O material das sedes e das paletas, de pressão e vácuo, deve ser aço inoxidável e o acabamento superficial deve ser polido (“polishing”) e lapidado (“lapping”).
Vedação sede x disco ou paleta	Para se conseguir a sobrepressão máxima de 10%, a vedação da válvula é obtida com um perfil especial do disco ou paleta de fechamento, que inclui um perfil com recesso conformado. O propósito deste perfil e criar uma força adicional de reação para a abertura do prato e maior área de atuação dos vapores emanados do tanque. A vedação sede x disco deve ser com diafragma de material macio, normalmente Teflon PTFE ou FEP, recobrindo toda a sede, que evita que a paleta cole na sede, conforme na figura a seguir.  . Estanqueidade da sede e “blowdown” conforme API STANDARD 2000 Venting Atmospheric and Low-pressure Storage Tanks • Usar um material antiaderente macio na superfície de vedação da paleta, para prevenir que a paleta cole no bocal sede. • A estanqueidade da sede deve garantir que na abertura para alívio o vazamento se inicie entre 75% a 90% da pressão de ajuste. • Prevenir o risco de a paleta colar e fechar as sedes da válvula, se os vapores de líquido do tanque de armazenamento polimerizar quando exposto ao ar atmosférico.

2.4. Utilização de sistema fechado de recolhimento de vapores conforme previsto pela EPA

O sistema fechado de coleta de vapores é indicado para as emissões contendo substâncias tóxicas, COVs-Compostos Orgânicos Voláteis ou em Inglês VOCs-Volatile Organic Compounds, descarregadas do tanque, para se garantir o controle das emissões fugitivas abaixo de 500 ppm, em peso, no solo.

Para medição dessas emissões, a EPA recomenda a metodologia do “Method 21-Determination of volatile organic compound level”.

É o sistema fechado de recolhimento dos gases e vapores, provenientes das emissões do tanque ou de conjunto tanques, com posterior retorno para:

a- Queima em incinerador dedicado, pois, o envio para a Tocha, não é possível, devido à baixa pressão dos gases e vapores emitidos e recolhidos do tanque;

b- Envio para reprocessamento;

c- Tratamento biológico e envio para a atmosfera: gases e vapores emanados são aspirados e passam por um sistema de filtragem com carvão ativado, antes de serem lançados para a atmosfera.

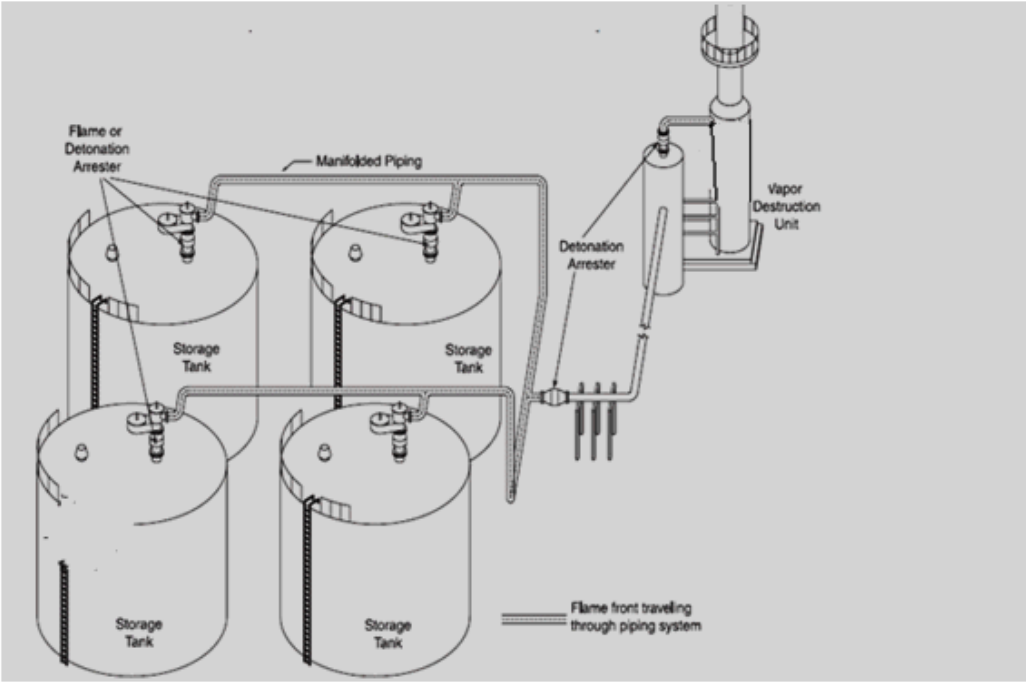


Figura: Sistema de recuperação de vapores e gases de parque de tanques de teto fixo para incineração

Figura: Unidades de Recuperação e Reprocessamento de Vapores e Gases (VRUs) - Cortesia da JOHN ZINK

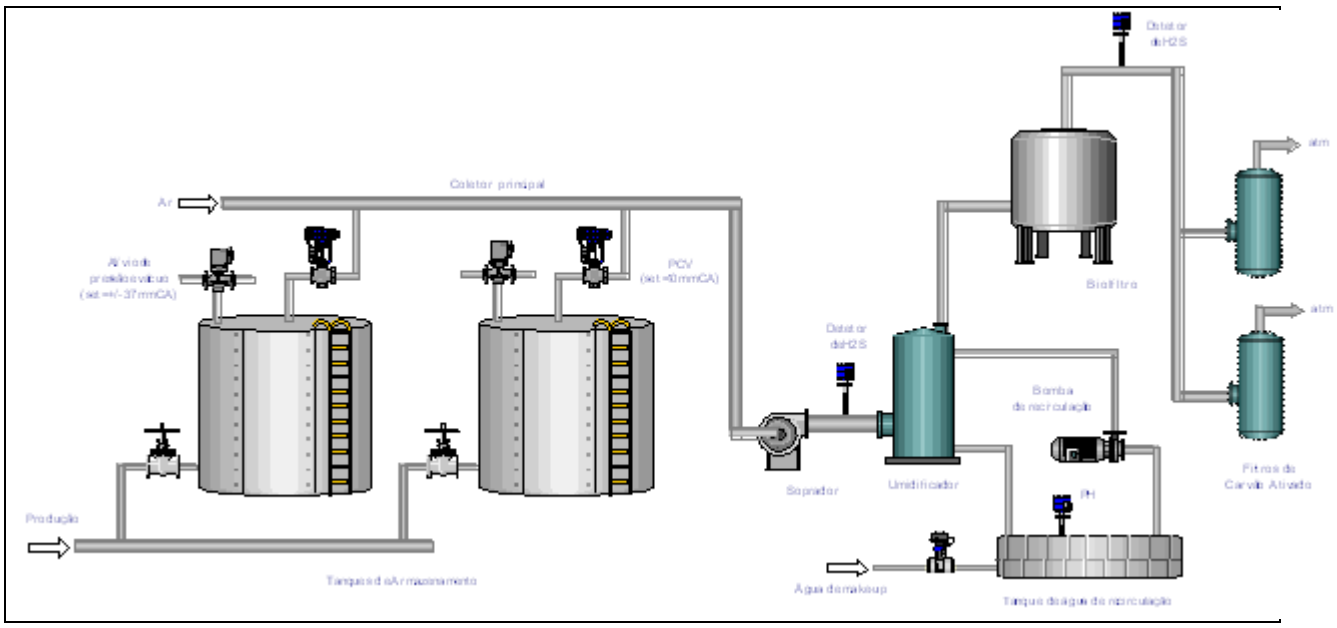


Figura: Sistema de recuperação e Tratamento com biofiltração

A EPA especifica que o projeto de tanque de teto fixo, com sistema fechado de recolhimento de vapores, garanta 95% em peso de redução das emissões para a atmosfera ("Vapor recovery system and vapor return or disposal system, with 95% wt reduction their emissions to the atmosphere").

3. Ações para redução das perdas por evaporação e emissões em tanques armazenamento de teto flutuante

A perda total considerada em tanques de teto flutuante é a soma dos seguintes tipos de perdas:

- Perdas através do selo de vedação periférico;
- Perdas pelo costado molhado, exposto nas movimentações do teto;
- Perdas pelos acessórios do teto;

No caso do teto flutuante interno há ainda as perdas através das passagens pelas colunas de suportação do teto fixo.

Os períodos das perdas são:

- Durante o enchimento – perdas pelo selo de vedação periférico e acessórios do teto;
- Durante o armazenamento – perdas pelo selo de vedação periférico e acessórios do teto;
- Durante o esvaziamento – perdas pelo selo de vedação periférico e "molhamento" do costado.

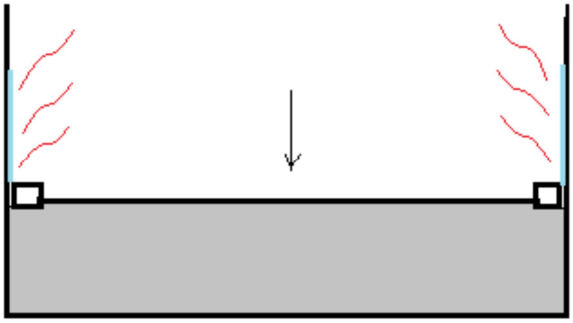
Evaporação durante enchimento	Evaporação e perdas durante esvaziamento
	

Figura: Perdas pelo selo de vedação periférico

Todos os tanques de teto flutuante, externo ou interno, devem ser equipados com selo de vedação periférico sobre o espaço de vapor, que se forma entre o costado e o próprio teto flutuante, em geral esse espaçamento é da ordem de 200 mm.

Para o bom comportamento do selo de vedação periférico é essencial que:

a- Permita a boa acomodação nas irregularidades de costado;
b- Elimine ou cubra o espaço vapor acima da superfície de líquido;
c- Consiga "raspar" o óleo que molha o costado internamente.

Os selos de vedação periféricos classificam-se em:

- Selo primário;
- Selo secundário.

Funções básicas do selo de vedação periférica:

- Selo primário – reduzir as perdas por evaporação;
- Selo secundário – reduzir ainda mais as perdas por evaporação e as devidas à camada de molhamento do costado, durante o esvaziamento do tanque.

O "molhamento" depende de:

- Características do líquido armazenado.
    - Viscosidade;
    - Densidade;
    - Tensão superficial;
- Rugosidade da superfície do costado.
- Eficiência do selo secundário.

A eficiência da selagem dos selos primários depende de dois fatores:

- Espaço da abertura (gap), entre o teto flutuante e o costado;
- Trecho de contato, entre o selo de vedação e o costado, que deve ser suficientemente longo para compensar e preencher os vazios que são formados pelas imperfeições e deformações na superfície do costado.

Conforme o API, a perda total em tanque de teto flutuante é calculada com a seguinte expressão:

$LT = LR + LWD + LF + LD$

Em que:

LT = soma total das perdas;
LR = perdas través do selo de vedação periférico;
LWD = perdas pelo costado molhado, exposto nas movimentações do teto;
LF = perdas pelos acessórios do teto;
LD = perdas pelas passagens no teto flutuante interno das colunas de suportação do teto fixo.

Para se conseguir a máxima redução possível, de perdas por evaporação e emissão em tanques de teto flutuante, se deve atuar basicamente na efetividade do selo de vedação periférico e na vedação dos acessórios, que penetram no teto.

3.1. Efetividade do selo de vedação periférico

As perdas pelo selo dependem das seguintes variáveis que são específicas para cada caso:

- Velocidade média do vento no local de instalação do tanque;
- Pressão de vapor do líquido armazenado;
- Peso molecular médio do vapor contido no espaço de vapor.

As perdas LR - através do selo de vedação periférico são calculadas com as expressões:

a- Caso de teto flutuante externo

A expressão de cálculo das perdas através do selo de vedação periférico do teto flutuante externo é:

$L_R = (K_{Ra} + K_{Rb}\, v^n)DP*M_V K_C$

Onde

L_R = perdas do espaço vapor, lb/yr;
K_{Ra} = fator de emissão do selo na velocidade de vento igual a zero, lb-mo/ft.yr;

K_{Rb} = fator de emissão do selo em função da velocidade de vento, lb-mol(mph)^n.ft.yr;
v = velocidade média do vento no local do tanque, mph;
n = expoente relacionado à velocidade do vento, sem dimensão;
P* = grandeza função da pressão de vapor do produto armazenado, sem dimensão.
D = diâmetro do tanque, ft;
M_V = peso molecular médio do vapor do espaço de vapor, lb/lb-mol;
K_C = fator relativo ao produto: KC = 0,4 para petróleo e KC = 1 para outros líquidos.

b- Caso de teto flutuante interno

No caso de teto flutuante interno ou tanque com domo, o efeito vento não existe, assim o valor de "v" é igual a zero e a fórmula de cálculo das perdas é:

$.L_R = (K_{Ra})DP^*M_VK_C$

O documento EPA AP 41 Chapter 7.1 Organic Liquid Storage Tanks apresenta uma tabela com os fatores de perdas por emissão de selos de vedação testados conforme metodologia do API.

TABLE 3-8. RIM-SEAL LOSS FACTORS, K_{Ra}, K_{Rb} and n, FOR FLOATING ROOF TANKS[a]

Tank construction and rim-seal system	Average-fitting seals		
	K_{Ra} [lb-mole/ft-yr]	K_{Rb} [lb-mole/(mph)^n-ft-yr]	n (dimensionless)
Welded tanks			
Mechanical-shoe seal			
Primary only	5.8[b]	0.3[b]	2.1[b]
Shoe-mounted secondary	1.6	0.3	1.6
Rim-mounted secondary	0.6	0.4	1.0
Liquid-mounted seal			
Primary only	1.6	0.3	1.5
Weather shield	0.7	0.3	1.2
Rim-mounted secondary	0.3	0.6	0.3
Vapor-mounted seal			
Primary only	6.7[c]	0.2	3.0
Weather shield	3.3	0.1	3.0
Rim-mounted secondary	2.2	0.003	4.3
Riveted tanks			
Mechanical-shoe seal			
Primary only	10.8	0.4	2.0
Shoe-mounted secondary	9.2	0.2	1.9
Rim-mounted secondary	1.1	0.3	1.5

[a]Reference 11.
[b]If no specific information is available, a welded tank with an average-fitting mechanical-shoe primary seal can be used to represent the most common or typical construction and rim-seal system in use for external and domed external floating roof tanks.
[c]If no specific information is available, this value can be assumed to represent the most common or typical rim-seal system currently in use for internal floating roof tanks.

Tabela: Fatores de emissão de selos de vedação testados e aprovados pelo API

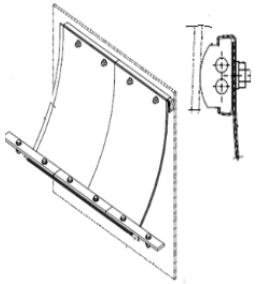
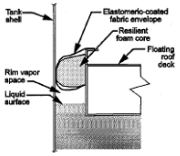
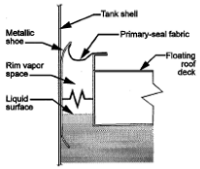
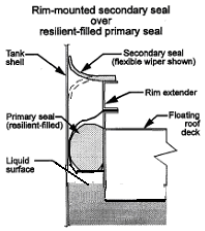
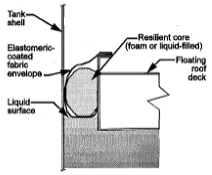
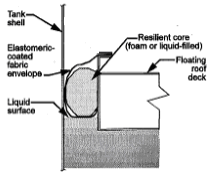
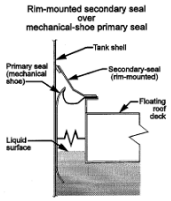
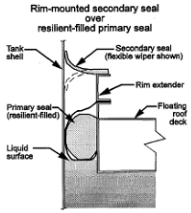
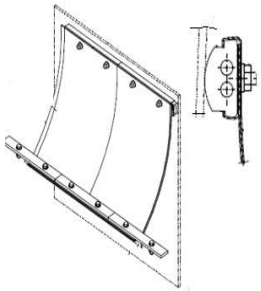
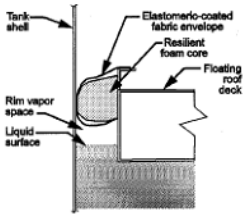
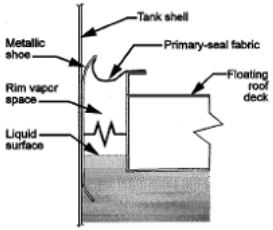
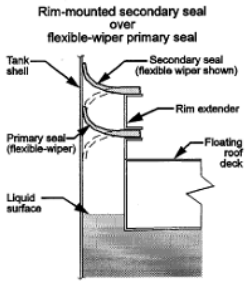
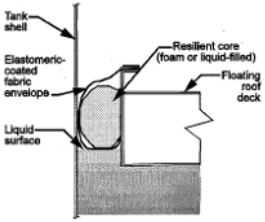
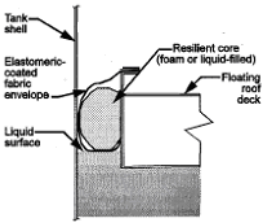
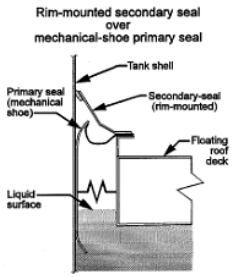
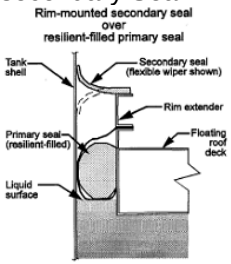
Tipos de selos utilizados em Teto flutuante externo						
Selo PW da Petrobras 	Selo primário de vapor "Vapor – mounted Resilient Foam-Filled Primary Seal" 	Selo primário mecânico de sapata "Mechanical (metallic) shoe primary Seal" 	Selo primário de vapor com selo secundário "Vapor – mounted primary seal with Rim-mounted secondary Seal" 	Selo primário de líquido "Liquid-Filled primary Seal"  Liquid – mounted Resilient Foam-Filled primary seal 	Selo primário mecânico de sapata com selo secundário "Mechanical (metallic) Shoe primary seal with Shoe-mounted secondary Seal" 	Selo primário de líquido com selo secundário "Liquid – mounted primary seal with Rim-mounted secondary Seal" 
Tipos de selos utilizados em Teto flutuante interno						
Selo PW da Petrobras 	Selo primário de vapor "Vapor – mounted Resilient Foam-Filled Primary Seal" 	Selo primário mecânico de sapata "Mechanical (metallic) Shoe primary Seal" 	Selo primário de vapor e selo secundário de lâminas flexíveis de elastômero "Wiper primary seal with Elastomeric wiper secondary Seal" 	Selo primário de líquido "Liquid-Filled primary Seal"  Liquid – mounted Resilient Foam-Filled primary seal 	Selo primário mecânico de sapata com selo secundário "Mechanical (metallic) Shoe primary seal with Shoe-mounted secondary Seal" 	Selo primário de líquido com selo secundário flexível "Liquid – mounted primary seal with Rim-mounted secondary Seal" 

Tabela: Tipos de selo de vedação periférico para tanque de teto flutuante externo ou interno

Comparação apresentada no seminário da empresa IMHOF-Workshop Floating Roof Seals
O diagrama mostra os dados de perdas de selos de vedação periféricos novos, para determinado líquido e condições de armazenamento.
Para selos já em uso com danos as perdas são maiores.

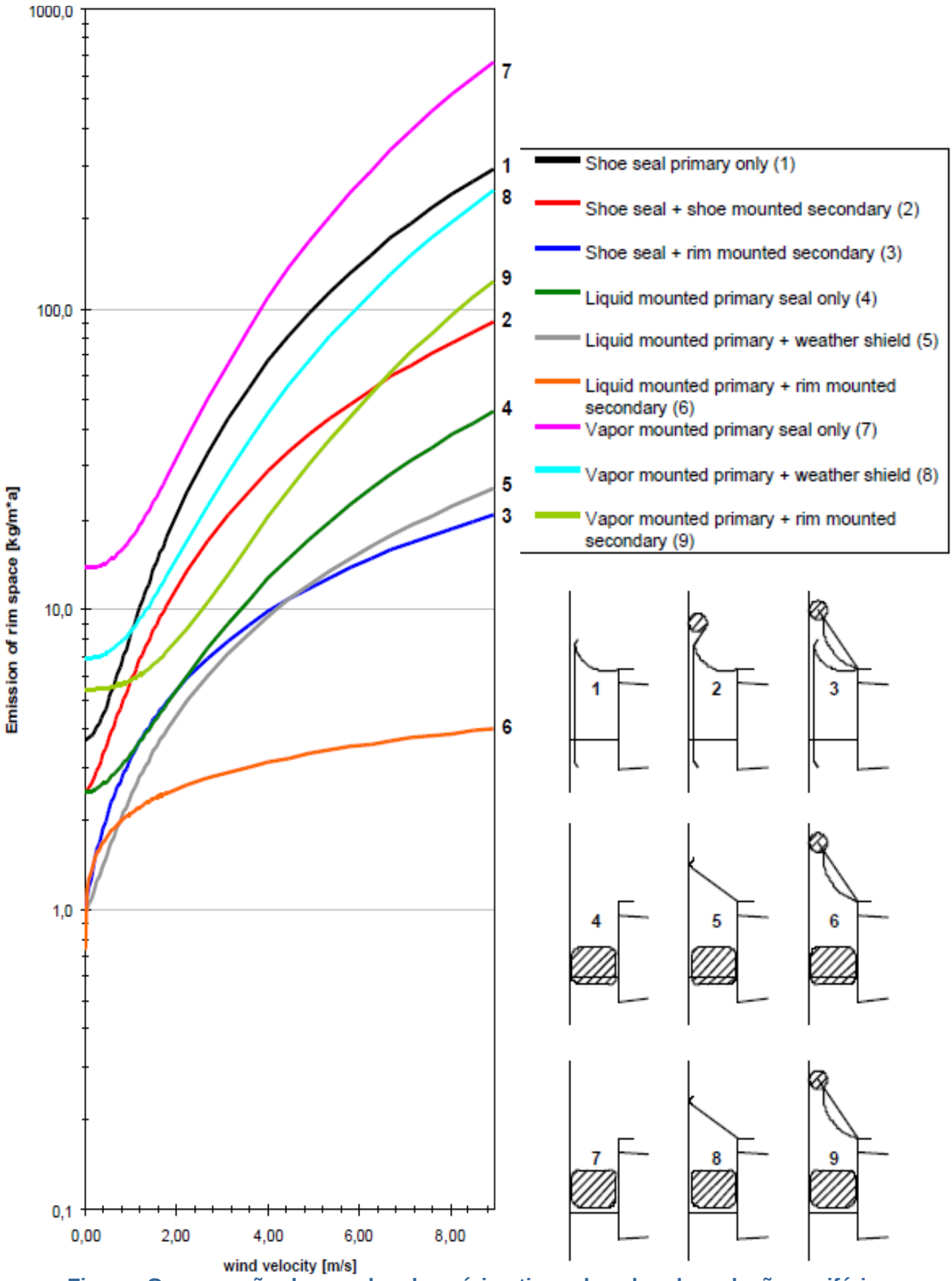


Figura: Comparação das perdas dos vários tipos de selos de vedação periférica

Conforme a legislação americana, Clean Air Act (CAA), todos os tanques de teto flutuante externo devem ser equipados com selos primário e secundário.
No caso de teto flutuante interno deve ser previsto apenas com um selo primário "liquid mounted" ou do selo tipo sapata.
Nota: Admitem-se para o teto flutuante interno os seguintes arranjos para o selo de vedação periférica:

- Selo primário montado sobre o espaço de vapor ("vapor mounted primary Seal") com um selo secundário, que pode ser o Selo PW da Petrobras;
- Dois Selos PW em série, um atuando como primário e o outro secundário.

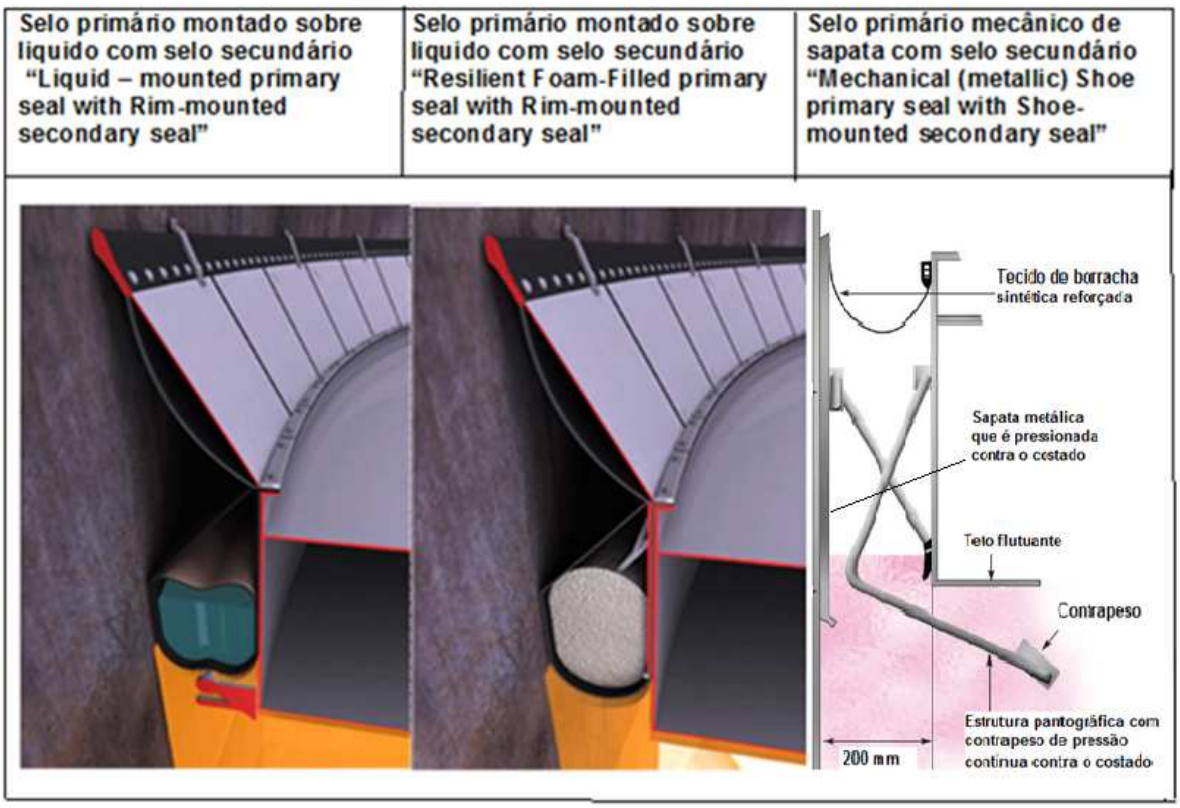


Figura: Desenhos esquemáticos dos melhores selos de vedação periférica

3.2. Vedação da coluna antirrotacional usada para medição

A coluna antirrotacional, que previne que o teto flutuante entre em rotação, também é comumente utilizada para servir como escotilha de medição e coleta de amostras, para controle de qualidade do líquido armazenado.
Para tanto a coluna tem rasgos ao longo do seu comprimento, que permitem a homogeneização das amostras a serem coletadas. Com isso, há predas por fugas de vapor por esses rasgos.

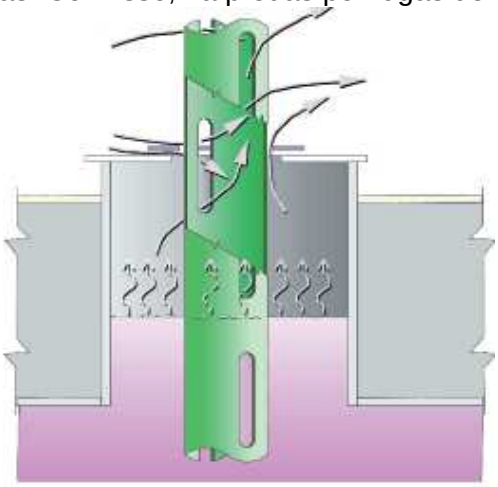


Figura: Fugas de vapor através dos rasgos da coluna antirrotacional

A indústria de fabricantes de acessórios para tanques fornece os seguintes tipos de solução, para impedir esses vazamentos:

a. Emprego de luva isolando o espaço vapor.

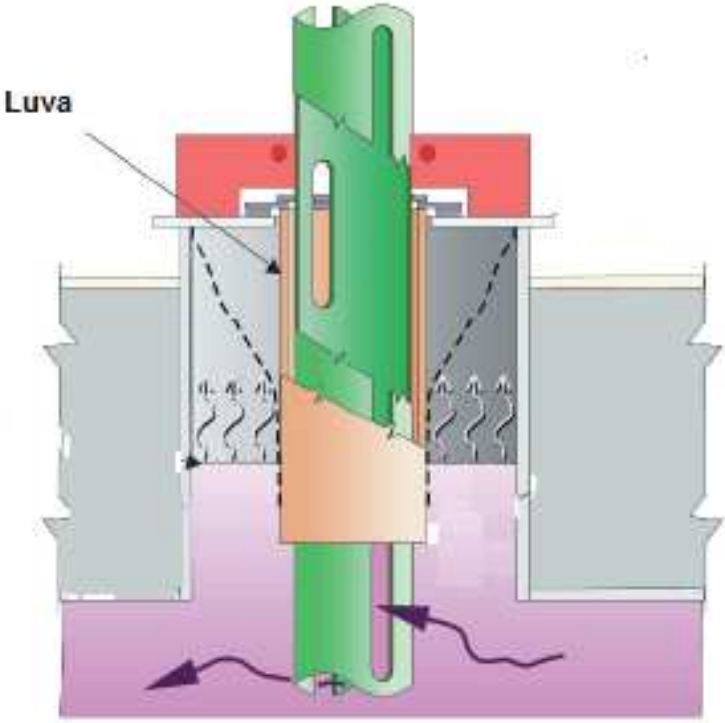


Figura: Luva instalada sobre os rasgos que permitiam as fugas de vapor

b. Emprego de bóia de vedação do espaço de vapor.

Fabricante: HMT ITEQ STORAGE SYSTEM

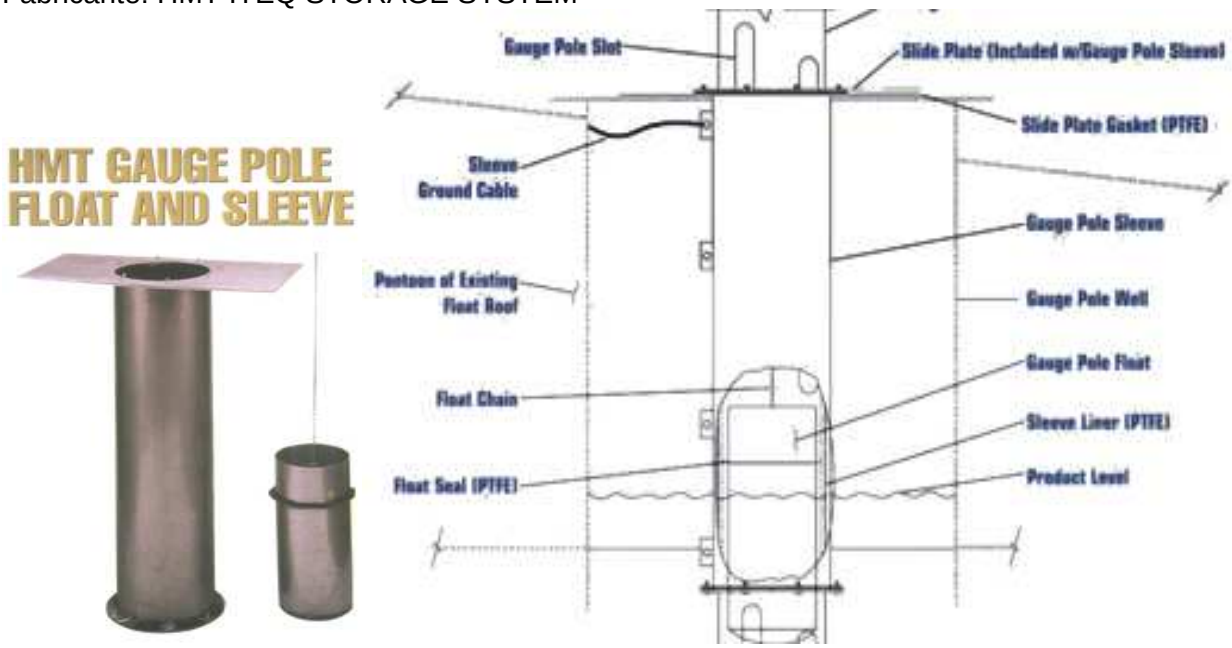


Figura: Alternativa de instalação de bóia sobre o nível de líquido interno na coluna do antirrotacional

c. Emprego de luva sanfonada externamente sobre a coluna antirrotacional contra emissões em tanque de teto flutuante
Fabricantes: MESA Ast Products e LAND & MARINE – VAPOR Guard

Figura: Luva sanfonada ao longo da coluna antirrotacional

3.3. Vedação das pernas de apoio do teto flutuante externo

As pernas-suportes ou de apoio do teto flutuante sobre o fundo também são fonte de passagens e vazamentos de vapor.
Para a vedação de cada perna é usada um luva, chamada de “leg gloves”.
Fabricante: HMT ITEQ STORAGE SYSTEM

Figura: Vedação tipo “luva” do topo de perna-suporte de teto flutuante

3.4. Vedação das válvulas de acessórios do teto flutuante

Há várias válvulas de redução de emissões para os componentes principais de teto flutuante de tanques de armazenamento.
A empresa alemã, PROTEGO, é um fabricante dessas válvulas.
Estas válvulas são as seguintes:

- Válvula para bacia de dreno primário;
- Válvula de respiro do espaço de vapor do selo de vedação periférica (“rim vent”);
- Válvula para quebra-vácuo;
- Válvula para perna de apoio do teto flutuante;

O esquema a seguir apresenta as diversas opções dessas válvulas fabricadas pela PROTEGO.

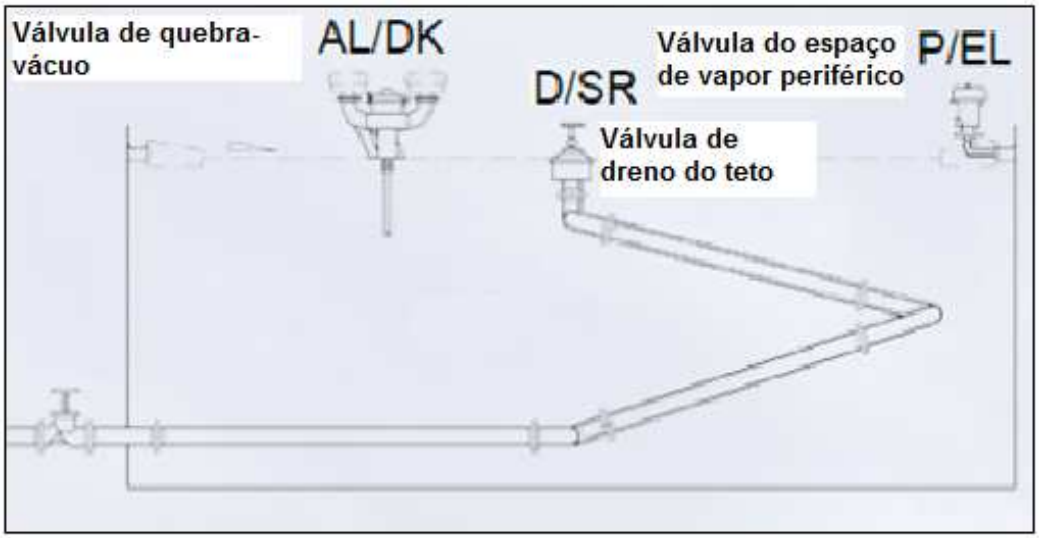


Figura: Válvulas da PROTEGO para cada acessório do teto flutuante

3.4.1. Válvula para bacia de dreno primário

A drenagem de água pluvial, acumulada sobre o teto flutuante, é feita através da bacia de drenagem e do mangote do dreno.

Esta bacia é também fonte de perdas por emissões e para prevenir isso podem ser usadas as válvulas para bacia de drenagem.

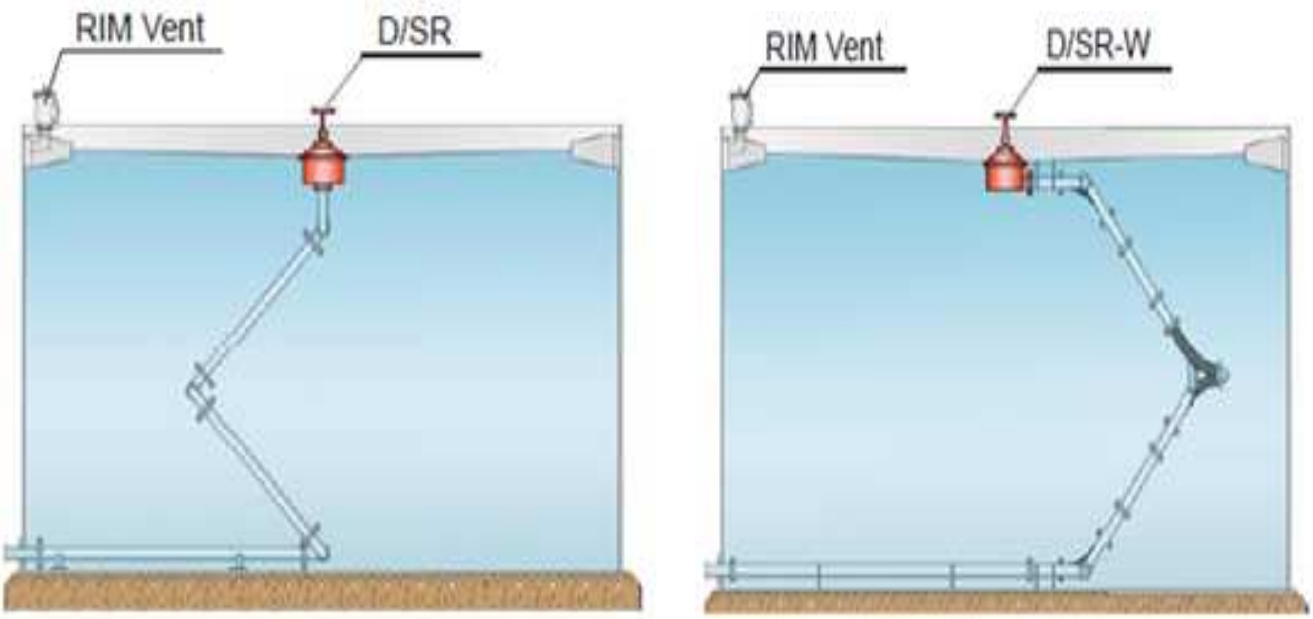


Figura: Válvula D/SR ou D/SR-W do fabricante PROTEGO instalada na bacia do sistema de drenagem do teto flutuante

3.4.2. Válvula de respiro do espaço de vapor ("RIM vent")

O espaço de vapor periférico é fonte importante de perdas e emissões e para prevenir isso podem ser usadas as válvulas de respiro da periferia do teto flutuante.

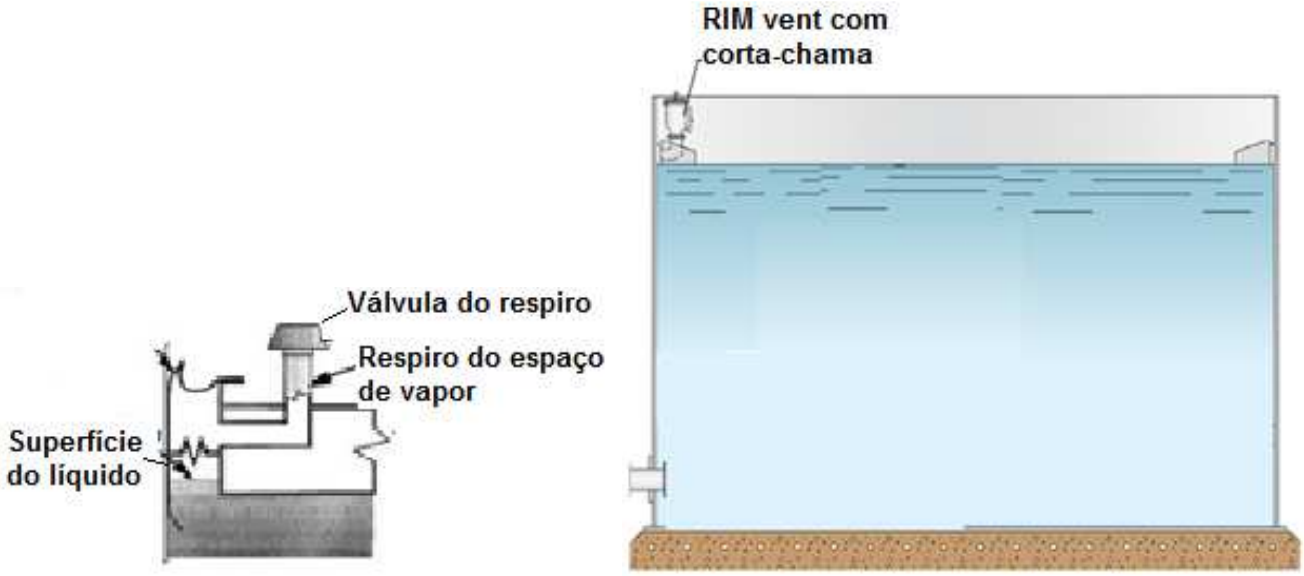


Figura: Válvula de respiro ("RIM Vent") com corta-chama do fabricante PROTEGO instalada no espaço de vapor do selo de vedação periférica de teto flutuante

3.4.3. Válvula para quebra-vácuo de alívio na condição do teto se apoiar no fundo do tanque

Os quebra-vácuos são dispositivos de segurança para impedir a formação de vácuo quando o teto flutuante está apoiado sobre o fundo do tanque.
Porém, também são ocasião de perdas e para prevenir isso podem ser usadas as válvulas de quebra-vácuo.

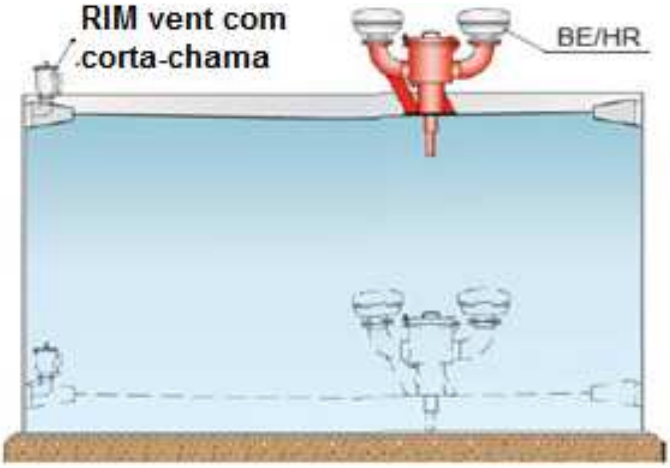


Figura: Válvula de quebra-vácuo AL/DK do fabricante PROTEGO com corta-chama BE/HR instalada sobre o quebra vácuo de teto flutuante

3.4.4. Válvula para perna de apoio do teto flutuante

As pernas de apoio do teto flutuante sobre o fundo do tanque permitem as perdas e emissões e para prevenir isso pode ser instalada válvula sobre cada perna.

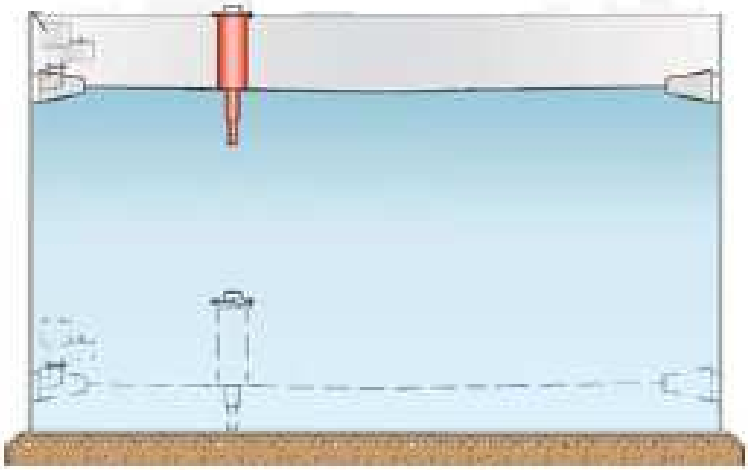


Figura: Válvula de perna-suporte AL-200 do fabricante PROTEGO instalada no topo de perna-suporte de teto flutuante

4. Tabela resumo das Recomendações da Agência Americana de Proteção do Meio ambiente

Fonte: EPA-Environment Protection Agency Rule 1178. Further Reductions of VOC Emissions from Storage Tanks at Petroleum Facilities
https://pt.scribd.com/document/168889951/Further-Reductions-of-Voc-Emissions-From-Storage-Tanks-at

Tipo de tanque	Recomendações para redução de emissões em Tanques de Armazenamento
Tanques de teto flutuante externo Requisitos comuns	1- Todos os bocais do teto devem ser flangeados com juntas de vedação. - bocal ou escotilha de medição; - bocas de visita do teto; - bocais para indicação de nível com bóia; - bocal para coleta de amostra. 2- Cada “rim vent valve”- válvula de alívio do espaço de vapor, da periferia do teto, deve ser fechada quando o teto está flutuando e permanecer aberta quando o teto está apoiado sobre as pernas no fundo ou abrir quando a pressão no interior do

	“rim” excede a pressão de set.. 3- Cada quebra vácuo deve estar fechado, sem “gaps”, quando o teto está flutuando, e permanecer aberto quando o teto está apoiado sobre as pernas no fundo. 4- Cada abertura de dreno do teto deve ser fechada com uma luva de tecido flexível. 5- Cada antirrotacional deve ser fechado com uma luva de tecido flexível no trecho acima do nível de líquido e tampa com junta para permanecer fechado, a não ser na operação de medição ou coleta de amostra. 6- Quando o tubo do antirrotacional é furado, uma luva deve estender-se dentro do líquido armazenado e ser equipado com uma bóia interna e tampa com junta para permanecer fechado, a não ser na operação de medição ou coleta de amostra. 7- O topo das pernas de apoio do teto flutuante deve ser fechado com luva de tecido resiliente. 8- Exceto para quebra vácuo e “rim vent” em cada abertura deve haver uma projeção abaixo do nível do liquido.
Tanques de teto flutuante externo Requisitos adicionais para VOC com pressão de vapor < 3psia	O selo primário deve ser sapata mecânica ou “liquid mounted” com selo secundário. O selo secundário deve ser “rim mounted” e não ligado ao selo primário. O selo primário de sapata mecânica deve ser montado de modo que a sapata se estenda dentro do líquido e a outra extremidade 610 mm, acima da superfície do líquido.
Tanques de teto flutuante externo Requisitos adicionais para VOC com pressão de vapor ≥ 3psia	Usar teto flutuante externo tipo cobertura geodésica com domos de Alumínio. O selo primário deve ser sapata mecânica ou “liquid mounted” com selo secundário. O selo secundário deve ser “rim mounted” e não ligado ao selo primário. O selo primário de sapata mecânica deve ser montado de modo que a sapata se estenda dentro do líquido e a outra extremidade 610 mm, acima da superfície do líquido.
Requisitos adicionais Teto flutuante interno	Cada passagem de coluna de suportação do teto fixo deve ser equipada com luva flexível. Idem para a passagem da escada. Equipar o teto com selo primário com a sapata estendendo-se 150 mm dentro do líquido e a outra extremidade 100 mm acima da superfície do líquido. O topo das pernas de apoio do teto flutuante deve ser fechado com luva de tecido resiliente.
Requisitos adicionais Tanque de Teto Fixo	Para armazenamento de fluidos com pressão de vapor verdadeira maior que 0,1 psig, equipar o tanque com sistema de controle de emissão com os seguintes requisitos: a- Recolhimento e direcionamento dos vapores para um sistema de controle de emissões, com eficiência global no mínimo de 95% em peso; b- Recolhimento e direcionamento dos vapores para um sistema de gás combustível; c- Todos os bocais de medição e amostragem devem ser estanques e fechados todo tempo; d- O teto deve ser mantido sem furos, rasgos ou aberturas não fechadas. e- Cada tanque deve ser equipado com válvula de Alívio de Pressão e Vácuo “setada” 10% abaixo da pressão máxima admissível do teto, que deve ser mantida estanque, exceto quando a pressão interna excede o “set”; Nota: Uma alternativa é converter o tanque de teto fixo em flutuante interno.
Monitoração	A EPA RULE 1178 também aborda a atividade de monitoração • Premissas: Utilizar EPA Método 21 e pessoal qualificado. • Ações: – Medir as emissões das aberturas do teto (bocais e bocas de visita) a cada 6 meses e cada vez que o tanque é esvaziado e degaseificado. – Realizar medida complete dos “gaps” do Sistema de selagem de teto flutuante, cada vez que o tanque é esvaziado e degaseificado, mas não menos que uma vez a cada 10 anos. – O principal risco é a falta ou pouca confiabilidade de integridade do teto.

ANEXOS

1. Gráfico da pressão e vácuo admissíveis conforme normas consultadas

Pressão interna

API STD 2000	API STD 650
	18 kPa (2,.5 psi) Max pressão interna API STD 650 Anexo. F
0,35 kPa (3,50 mbar) (36 mm H2O) Max. Pressão interna API STD 2000 – “set pressure” de Válvula de alívio de pressão e vácuo (teto chapas 3/16” esp,)	0,363 kPa (37 mm H2O) (3,63 mbar) Max. pressão interna API STD 650 Basic Design (teto chapas 3/16” esp.)
Pressão Atmosférica : 0 kg/cm² man. 1 kgf/cm² abs	
	0,25 kPa (1 in H2O) (25,4 mm H2O) Max. Vácuo API STD 650 Basic Design
	6,9 kPa (1,0 psi) Max. Vácuo API STD 650 Anexo. V

Pressão externa (vácuo)

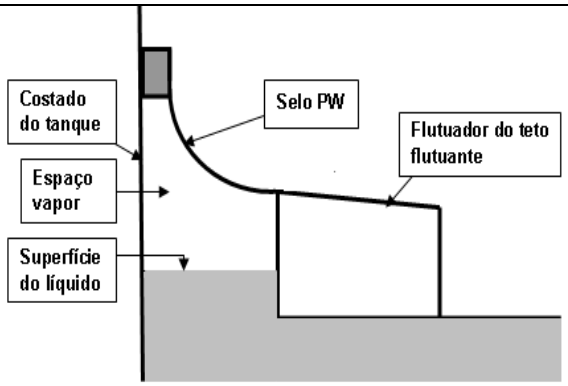
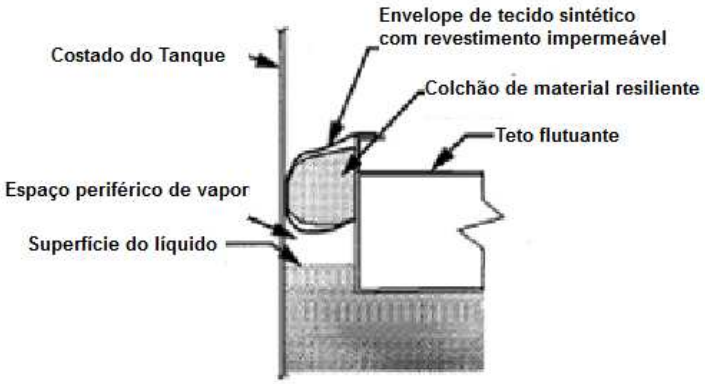
2. Avaliação do selo de vedação periférica PW da Petrobras

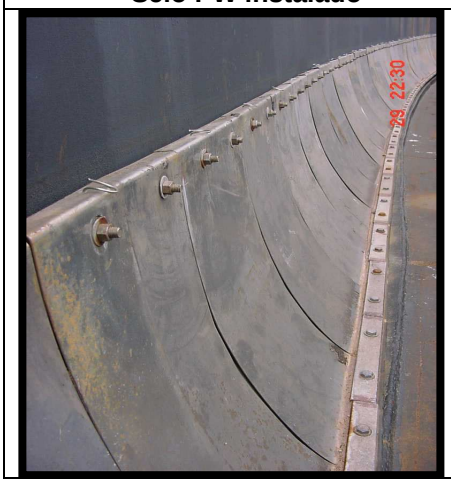
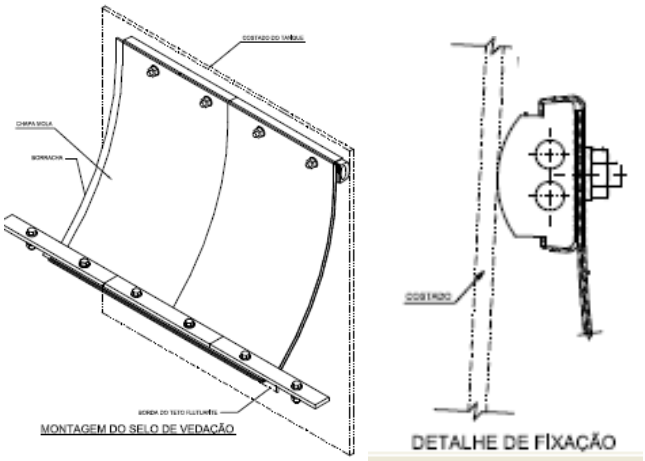
A eficiência da selagem depende de dois fatores: o espaço de vapor com abertura (“gap”) uniforme, entre o teto flutuante e o costado, e o trecho de contato, entre o selo de vedação e o costado.

Os selos primários tipo de sapata mecânica ou de espuma ou de liquido, têm um longo trecho de contato com o costado, para compensar os vazios que são formados pelas imperfeições e deformações na superfície do costado.
Ainda, para o bom comportamento do selo de vedação periférica é essencial que o selo cubra ou preencha o espaço vapor.

Já o Selo PW, se utilizado como selo de vapor primário, não atende a essas condições.
Levando- se em conta essas premissas, o Selo PW, se utilizado como selo de vapor primário, não provê uma boa vedação, pois apresenta um pequeno espaço de contado com o costado e um grande espaço de vapor sob o selo.

Embora para o Selo PW a norma API não apresente os valores dos fatores de vedação KRa e KRb, ou seja, devem ainda ser feitos testes de avaliação, é lícito admitir-se, pela similaridade, que o desempenho do selo PW é semelhante ao do selo primário de vapor tipo “Vapor-mounted Resilient Foam-Filled Primary Seal”, testado pelo API.

Selo primário tipo PW da Petrobras	Selo primário de vapor tipo “Vapor-mounted Resilient Foam-Filled Primary Seal” do API
	

Selo PW instalado	Detalhes das chapas mola e do perfil de borracha
	

A efetividade de um selo de vedação periférica é medida pela estimativa dos fatores de perdas pelo selo. Se considerarmos, para comparação entre os diversos tipos de selos de vedação, um mesmo tanque, no mesmo local e com o mesmo líquido, as relações que diferenciam a efetividade dos tipos de selos de vedação são as perdas pelo espaço periférico de vapor, coberto pelo selo de vedação:

a- Para teto flutuante externo $L_R = (K_{Ra} + K_{Rb}\, v^n)$
   Se v=10 mph; $L_R = (K_{Ra} + K_{Rb}\,(10)^n)$

b- Para teto flutuante interno $L_R = (K_{Ra})$

Comparação de % de perdas entre os selos API e o selo PW							
Selo primário	**K_{Ra}**	**K_{Rb}**	**n**	**Perdas pelo teto flutuante externo**		**Perdas pelo teto flutuante interno**	
				L_R	(L_R) API / (L_R) PW	L_R	(L_R) API / (L_R) PW
Selo primário API mecânico tipo de sapata sem Selo secundário	5,8	0,3	2,1	43,6	21%	5,8	87%
Selo primário API mecânico tipo de sapata com Selo secundário	0,6	0,4	1.0	4,6	2%	0,6	9%
Selo primário API líquido sem Selo secundário	1,6	0,3	1,5	11,1	5 %	1,6	24%
Selo primário API líquido com Selo secundário	0,3	0,6	0,3	1,6	1%	0,3	5%
Referência **Selo PW** similar ao Selo primário API de vapor sem Selo secundário	6,7	0,2	3,0	206.7	100%	6,7	100%
Selo primário API de vapor com Selo secundário	2,2	0,003	4,3	62,1	30%	2,2	33%

Conforme os resultados calculados, o uso do Selo PW acarreta perdas de vapores elevadas, em relação aos Selos API.
Conclusão: O Selo PW não deve ser utilizado como selo primário em tanque de teto flutuante externo. Alternativas possíveis para o uso do Selo PW são:

- Selo secundário em teto flutuante externo;
- Selo primário em teto flutuante interno.

3. **Lista de poluentes perigosos do ar conforme a legislação americana: United States Code** **http://corpuslegalis.com/us/code/title42/hazardous-air-pollutants**

42 USC Ch. 85: AIR POLLUTION PREVENTION AND CONTROL
From Title 42—THE PUBLIC HEALTH AND WELFARE
CHAPTER 85—AIR POLLUTION PREVENTION AND CONTROL
SUBCHAPTER I—PROGRAMS AND ACTIVITIES
PART A—AIR QUALITY AND EMISSION LIMITATIONS
Section §7412. Hazardous air pollutants
.**(b) List of pollutants**
(1) Initial list
The Congress establishes for purposes of this section a list of hazardous air pollutants as follows:

CAS number	Chemical name
75070	Acetaldehyde
60355	Acetamide
75058	Acetonitrile
98862	Acetophenone
53963	2-Acetylaminofluorene
107028	Acrolein
79061	Acrylamide
79107	Acrylic acid
107131	Acrylonitrile
107051	Allyl chloride
92671	4-Aminobiphenyl
62533	Aniline
90040	o-Anisidine
1332214	Asbestos
71432	Benzene (including benzene from gasoline)
92875	Benzidine
98077	Benzotrichloride
100447	Benzyl chloride
92524	Biphenyl
117817	Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)
542881	Bis(chloromethyl)ether
75252	Bromoform
106990	1,3-Butadiene
156627	Calcium cyanamide
105602	Caprolactam
133062	Captan
63252	Carbaryl
75150	Carbon disulfide
56235	Carbon tetrachloride
463581	Carbonyl sulfide
120809	Catechol
133904	Chloramben
57749	Chlordane

7782505	Chlorine
79118	Chloroacetic acid
532274	2-Chloroacetophenone
108907	Chlorobenzene
510156	Chlorobenzilate
67663	Chloroform
107302	Chloromethyl methyl ether
126998	Chloroprene
1319773	Cresols/Cresylic acid (isomers and mixture)
95487	o-Cresol
108394	m-Cresol
106445	p-Cresol
98828	Cumene
94757	2,4-D, salts and esters
3547044	DDE
334883	Diazomethane
132649	Dibenzofurans
96128	1,2-Dibromo-3-chloropropane
84742	Dibutylphthalate
106467	1,4-Dichlorobenzene(p)
91941	3,3-Dichlorobenzidene
111444	Dichloroethyl ether (Bis(2-chloroethyl)ether)
542756	1,3-Dichloropropene
62737	Dichlorvos
111422	Diethanolamine
121697	N,N-Diethyl aniline (N,N-Dimethylaniline)
64675	Diethyl sulfate
119904	3,3-Dimethoxybenzidine
60117	Dimethyl aminoazobenzene
119937	3,3′-Dimethyl benzidine
79447	Dimethyl carbamoyl chloride
68122	Dimethyl formamide
57147	1,1-Dimethyl hydrazine
131113	Dimethyl phthalate
77781	Dimethyl sulfate
534521	4,6-Dinitro-o-cresol, and salts
51285	2,4-Dinitrophenol
121142	2,4-Dinitrotoluene
123911	1,4-Dioxane (1,4-Diethyleneoxide)
122667	1,2-Diphenylhydrazine
106898	Epichlorohydrin (l-Chloro-2,3-epoxypropane)
106887	1,2-Epoxybutane
140885	Ethyl acrylate
100414	Ethyl benzene
51796	Ethyl carbamate (Urethane)
75003	Ethyl chloride (Chloroethane)
106934	Ethylene dibromide (Dibromoethane)
107062	Ethylene dichloride (1,2-Dichloroethane)
107211	Ethylene glycol
151564	Ethylene imine (Aziridine)

75218	Ethylene oxide
96457	Ethylene thiourea
75343	Ethylidene dichloride (1,1-Dichloroethane)
50000	Formaldehyde
76448	Heptachlor
118741	Hexachlorobenzene
87683	Hexachlorobutadiene
77474	Hexachlorocyclopentadiene
67721	Hexachloroethane
822060	Hexamethylene-1,6-diisocyanate
680319	Hexamethylphosphoramide
110543	Hexane
302012	Hydrazine
7647010	Hydrochloric acid
7664393	Hydrogen fluoride (Hydrofluoric acid)
123319	Hydroquinone
78591	Isophorone
58899	Lindane (all isomers)
108316	Maleic anhydride
67561	Methanol
72435	Methoxychlor
74839	Methyl bromide (Bromomethane)
74873	Methyl chloride (Chloromethane)
71556	Methyl chloroform (1,1,1-Trichloroethane)
78933	Methyl ethyl ketone (2-Butanone)
60344	Methyl hydrazine
74884	Methyl iodide (Iodomethane)
108101	Methyl isobutyl ketone (Hexone)
624839	Methyl isocyanate
80626	Methyl methacrylate
1634044	Methyl tert butyl ether
101144	4,4-Methylene bis(2-chloroaniline)
75092	Methylene chloride (Dichloromethane)
101688	Methylene diphenyl diisocyanate (MDI)
101779	4,4′-Methylenedianiline
91203	Naphthalene
98953	Nitrobenzene
92933	4-Nitrobiphenyl
100027	4-Nitrophenol
79469	2-Nitropropane
684935	N-Nitroso-N-methylurea
62759	N-Nitrosodimethylamine
59892	N-Nitrosomorpholine
56382	Parathion
82688	Pentachloronitrobenzene (Quintobenzene)
87865	Pentachlorophenol
108952	Phenol
106503	p-Phenylenediamine
75445	Phosgene
7803512	Phosphine

7723140	Phosphorus
85449	Phthalic anhydride
1336363	Polychlorinated biphenyls (Aroclors)
1120714	1,3-Propane sultone
57578	beta-Propiolactone
123386	Propionaldehyde
114261	Propoxur (Baygon)
78875	Propylene dichloride (1,2-Dichloropropane)
75569	Propylene oxide
75558	1,2-Propylenimine (2-Methyl aziridine)
91225	Quinoline
106514	Quinone
100425	Styrene
96093	Styrene oxide
1746016	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin
79345	1,1,2,2-Tetrachloroethane
127184	Tetrachloroethylene (Perchloroethylene)
7550450	Titanium tetrachloride
108883	Toluene
95807	2,4-Toluene diamine
584849	2,4-Toluene diisocyanate
95534	o-Toluidine
8001352	Toxaphene (chlorinated camphene)
120821	1,2,4-Trichlorobenzene
79005	1,1,2-Trichloroethane
79016	Trichloroethylene
95954	2,4,5-Trichlorophenol
88062	2,4,6-Trichlorophenol
121448	Triethylamine
1582098	Trifluralin
540841	2,2,4-Trimethylpentane
108054	Vinyl acetate
593602	Vinyl bromide
75014	Vinyl chloride
75354	Vinylidene chloride (1,1-Dichloroethylene)
1330207	Xylenes (isomers and mixture)
95476	o-Xylenes
108383	m-Xylenes
106423	p-Xylenes
0	Antimony Compounds
0	Arsenic Compounds (inorganic including arsine)
0	Beryllium Compounds
0	Cadmium Compounds
0	Chromium Compounds
0	Cobalt Compounds
0	Coke Oven Emissions
0	Cyanide Compounds [1]
0	Glycol ethers [2]
0	Lead Compounds
0	Manganese Compounds

0	Mercury Compounds
0	Fine mineral fibers [3]
0	Nickel Compounds
0	Polycylic Organic Matter [4]
0	Radionuclides (including radon) [5]
0	Selenium Compounds

NOTE: For all listings above which contain the word "compounds" and for glycol ethers, the following applies: Unless otherwise specified, these listings are defined as including any unique chemical substance that contains the named chemical (i.e., antimony, arsenic, etc.) as part of that chemical's infrastructure.

[1] X′CN where X = H′ or any other group where a formal dissociation may occur. For example KCN or $Ca(CN)_2$.

[2] Includes mono- and di- ethers of ethylene glycol, diethylene glycol, and triethylene glycol R–$(OCH2CH2)_n$–OR′ where

n = 1, 2, or 3

R = alkyl or aryl groups

R′ = R, H, or groups which, when removed, yield glycol ethers with the structure: R–$(OCH2CH)_n$–OH. Polymers are excluded from the glycol category.

[3] Includes mineral fiber emissions from facilities manufacturing or processing glass, rock, or slag fibers (or other mineral derived fibers) of average diameter 1 micrometer or less.

[4] Includes organic compounds with more than one benzene ring, and which have a boiling point greater than or equal to 100°C.

[5] A type of atom which spontaneously undergoes radioactive decay.