

文章编号: 2095—0411 (2014) 03 - 0043 - 04

拱顶油罐无组织排放气体污染物的 环境影响预测及回收^{*}

杨 光, 黄维秋, 吴宏章, 蔡道飞, 王英霞

(常州大学 江苏省油气储运重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 拱顶油罐是石化企业无组织排放源之一。拱顶罐的无组织排放主要是由于油品“大呼吸”损耗和“小呼吸”损耗所引起的。API 公式是一种基于实测及理论研究相结合的油品蒸发损耗计算公式, 相较于纯理论公式更贴近实际情况, 更加准确。因而选取 API 经验公式作为源强计算公式, 计算结果显示“大呼吸”损耗量远远大于“小呼吸”损耗量。以高斯扩散模型为基础, 分析了拱顶油罐无组织排放对区域大气环境的影响, 提出拱顶罐与油气收集回收工艺以降低油气的无组织排放。

关键词: 拱顶油罐; 无组织排放; 环境影响

中图分类号: TE 991.1

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.03.009

Atmospheric Environmental Impact Prediction and Recovery of Fugitive Emission Emitted by Dome Roof Tank

YANG Guang, HUANG Wei-qiu, WU Hong-zhang, CAI Dao-fei, WANG Ying-xia

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Dome roof tank is one of the fugitive emission sources in petrochemical enterprises. The fugitive emission is caused by oil breathing and working evaporation loss of dome roof tank. The experience formula from American Petroleum Institute (API) was selected to calculate the pollutant source strength. API formula is based on experiment and theoretical studies. It is more accurate. Based on the investigation and evaluation, the extent of atmospheric environmental impact was predicted by Gauss model. Some measures were discussed to reduce the fugitive emission.

Key words: dome roof tank; fugitive emission; atmospheric environmental impact

2013 年 9 月 12 日, 国务院颁布了《大气污染防治行动计划》, 在国十条中明确提出要在石化行业积极推进挥发性有机物污染的综合治理。石油化工企业的气体污染物有相当一部分来源于无组织排放^[1]。储罐区作为无组织排放源之一, 大约占石化企业无组织排放总量的 $1/3$ ^[2]。因为排放源高度较

低, 污染物不易于充分稀释, 造成周边环境污染的风险较大。为了更好的减少罐区无组织气体污染物排放, 对拱顶油罐无组织排放气体污染物的规律及环境影响进行研究, 并提出拱顶罐与油气收集回收集成工艺。

* 收稿日期: 2014 - 03 - 20。

基金项目: 江苏省高校自然科学研究重大项目 (11KJA610002); 江苏省科技支撑计划 (社会发展) (BE2011651)。

作者简介: 杨光(1988—), 男, 江苏南京人, 硕士生。通讯联系人: 黄维秋(1965—), E-mail: hwq213@cczu.edu.cn

1 无组织排放源强的计算

大气污染物的源强是指单个大气污染源，在一段时间内向大气环境中排放某种气体污染物的量^[3]。拱顶油罐的无组织排放，主要来自油品的蒸发损耗，即“大呼吸”损耗和“小呼吸”损耗^[4]。

美国石油学会在 256 个独立油罐上进行油品蒸发损耗的研究，认为油品的蒸气压、油罐直径、油面上方气体空间高度、大气环境温度、油罐涂漆状况等因素对气体污染物的排放量有重要影响。在 20 年的实测数据的基础上，回归出拱顶油罐的“大、小呼吸”损耗量经验公式，即 API 公式^[5-6]。API 公式相较于纯理论公式，更贴近实际情况，也更加准确^[7]。

拱顶油罐“大呼吸”损耗的计算公式见式（1）：
$$L_{DW}=K_T K_1 \frac{P_y}{(690-4\mu_y) K} Q \tag{1}$$

当 $N=\frac{Q}{V}>36$ 时， $K_T=\frac{180+N}{6N}$ ； $N=\frac{Q}{V}\leq 36$ 时，取 $K_T=1$ 。

式中： L_{DW} —拱顶油罐一年“大呼吸”损耗量，kg/a； Q —油罐年周转量， m^3 ； ρ_y —储存油品的平均密度，kg/ m^3 ； P_y —油品平均温度下饱和蒸气压，kPa； μ_y —油气的摩尔质量，kg/kmol； V —油罐容积， m^3 ； N —油罐年周转次数； K —单位换算常数， K 取 51.6； K_T —周转系数； K_1 —油品系数，汽油 K_1 取 1，原油 K_1 取 0.75。

拱顶油罐“小呼吸”损耗的计算公式如式（2）

所示：
$$L_{DS}=0.024\rho_y k_2 k_3 \frac{P}{P_a-P}^{0.68} D^{1.73} (H-L)^{0.51} \Delta T^{0.5} F_p C_1 \tag{2}$$

式中： L_{DS} —油罐年静止储存损耗量，kg/a； ρ_y —储存油品的平均密度，kg/ m^3 ； P —油罐内油品平均温度下的蒸汽压，kPa； H —油罐空间高度，m； L —油罐液位高度，m； ΔT —大气温度的平均日温差， $^{\circ}C$ ； ρ_y —石油产品的密度，kg/ m^3 ； D —油罐直径，m； P_a —当地大气压，101.325 kPa； F_p —涂料系数，取 1； K_2 —单位换算系数，采用国际单位制单位时 K_2 取 3.05； C_1 —小直径油罐修正系数，一般 C_1 取 1； K_3 —油品系数，汽油 K_3 取 1，原油 K_3 取 0.58。

那么，拱顶罐的总损耗量可由公式（3）得到：
$$L_D=L_{DW}+L_{DS} \tag{3}$$

式中： L_D —拱顶油罐年无组织排放量，kg/a。

通过对南方某石化企业的储油区现场调查，拱顶罐区一共有 4 个 3 000 m^3 拱顶油罐，罐的参数见表 1。单罐年周转量为 72 000 m^3 ，则油罐年周转 24 次，周转系数取 1。利用公式（3），可以计算出存储汽油时，该罐区的无组织气体污染物排放量是 650.55t/a（20.63g/s），其中“大呼吸”损耗量为 482.12t/a，“小呼吸”损耗量为 168.43t/a。可见，对于算例中的拱顶油罐来说，“大呼吸”损耗量大约是“小呼吸”损耗量的 3 倍，占全年蒸发损耗量的 74.11%。

表 1 拱顶罐主要参数
Table 1 Parameters for the dome roof tank

存储介质	罐体高度/m	油罐直径/m	安全高度/m	罐顶颜色	罐外颜色	涂料状况	储罐加热	储存温度/ $^{\circ}C$	周转周期/d
汽油	12.232	18.487	10.5	白	白	好	否	常温	15

2 无组织排放对大气环境影响预测

拱顶油罐无组织排放的气体污染物主要是由液态油品中轻烃组分蒸发损耗所引起的^[8]。某一时间，实测拱顶油罐排出气体中各组分的体积分率见表 2，油气中各烃组分的体积分数之和为 23.92%，油气中

空气的体积分数之和为 76.08%。拱顶油罐排出气体的扩散具有影响范围小、低排气速度、纯气体扩散的特点^[9]。气体污染物的扩散主要发生在大气的地表层，气象因素的变化与地球活动表面直接相关^[10]。

表 2 拱顶油罐排出油气中各组分的体积分率
Table 2 Volume fraction of components in gasoline vapor the dome roof tank

C_1	C_2	C_3	$C_3^=$	iC_4	nC_4	$1-iC_4^=$	$iC_4^=$	$t-2-C_4^=$	$c-2-C_4^=$	iC_5	nC_5	$\Sigma C_5^=$	$>C_5$
0.01	0.16	0.95	2.03	0.83	0.60	0.33	0.50	0.69	0.71	8.69	1.22	4.85	2.35

将拱顶罐区作为地面源, 拱顶油罐下风向为 x 轴, y 轴位于水平面上且垂直于 x 轴, z 轴垂直于水平面。在环境影响评价中排放源对地面的影响是先增加后减小的。污染气体刚排放时, 随下方向距离增加, 地面浓度也逐渐增加; 而在达到最大地面浓度后, 距离越远, 污染物逐渐稀释, 地面浓度逐渐减小。因而环境影响评价中最关心的是地面污染物浓度, 而不是任一点的浓度, 那么可以利用高斯扩散模型预测拱顶油罐无组织排放对区域大气环境的影响情况:

$$\rho(x, y, 0) = \frac{Q}{\pi u \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (4)$$

式中: $\sigma(x, y, 0)$ —下风向地面 $(x, y, 0)$ 坐标处空气中污染物的浓度, g/m^3 ; σ_y 、 σ_z —气体污染物在 y 、 z 方向分布的标准差, m ; u —平均风速, m/s ; Q —源强, g/s ; H —有效源高, 即拱顶罐呼吸阀高度, 取 12m 。根据油罐实际情况, 风速可采用距地面 12m 处的平均风速 ($1\text{m}/\text{s}$), 稳定度级别为 D , 扩散参数 σ_y 、 σ_z 的取值可以利用帕斯奎尔扩散曲线来确定。污染物排放总强度, 即为拱顶罐区无组织气体污染物排放量 $650.55\text{t}/\text{a}$ ($20.63\text{g}/\text{s}$)。通过计算可知, 最大落地浓度达到 $0.088\text{g}/\text{m}^3$, 地面最大浓度落地点在下风向的 70.7m 处。

3 拱顶罐区油气收集及回收

对于拱顶油罐, 为了避免油气直接散逸到大气中, 可以通过油气收集系统将油库排放出来的油气通过管线收集起来, 并与集气罐相连, 构成一个密闭的管道网络系统^[11]。同时, 油气收集系统宜与油气回收装置组成有机的整体, 黄维秋等对设置油气回收系统前后油气扩散规律的进行模拟, 研究表明回收后油气浓度远小于回收前油气浓度, 大气净化率最高能达到 95% 以上, 从而有效的控制油气排放^[12-13]。

3.1 拱顶罐区油气收集系统

储存油品的拱顶油罐用管线将气体空间连通, 并连接到集气罐, 构成一个密闭的油气收集系统, 用于收集和平衡油罐区油罐的“大呼吸”和“小呼吸”所产生的油气。油气收集系统可以将 $65\% \sim 80\%$ 的油气平衡回收起来。

为了充分利用集气罐的有效容积, 降低系统中的初始空气量, 可以选择可变容积的集气罐^[14]。可

变容积集气罐的工作容量 V 宜按最大计算值来设计, 可按式 (5) 来选取。式 (5) 中假设拱顶油罐区各油罐的大小及进油流量都一致, 同时忽略“小呼吸”呼气的的影响, 毕竟“小呼吸”的呼气流量很小, 在整个过程中会有相当部分被抵消。

$$V = n_1 V_0 \eta - \left[\frac{n_1 V_0 \eta}{Q_1} + (n_1 - 1) \tau \right] Q_2 - k [n_1 V_0 (1 - \eta) + (n - n_1) V_0] \quad (5)$$

式中: n 、 n_1 分别为油罐区中油罐个数及进油罐个数; k —呼吸阀降耗因子; Q_1 、 Q_2 分别为油罐进油流量及油气回收装置处理流量, m^3/h ; V 、 V_0 分别为集气罐工作容量及油罐体积, m^3 ; τ —油罐进油时间间隔 (考虑到调度、检尺、切换阀门等的辅助时间), h ; η —油罐利用率或装满程度。

假如罐区 n 个油罐中, 已装满 $(n - 1)$ 油罐, 另 1 个油罐在进油, 要想核实油罐区正常运行过程所需要的集气罐工作容积, 此时可按式 (6) 来选取。

$$V = V_0 \eta \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1} \right) - kn V_0 (1 - \eta) \quad (6)$$

针对调研中石化企业的拱顶罐区 4 个 $3\,000\text{m}^3$ 拱顶油罐, 正常运行时有 3 个油罐装满程度 $\eta = 90\%$, 另一个空罐在进油, 若进油流量 (汽油) $Q_1 = 350\text{m}^3/\text{h}$, 油气回收装置处理量 $Q_2 = 300\text{m}^3/\text{h}$, 可计算得出该油罐区集气罐的工作容积为 800m^3 。

3.2 拱顶罐区油气回收装置

典型的油气回收方法有吸附法, 吸收法, 冷凝法及膜渗透分离法等, 有些还前置压缩过程或者综合集成了几种方法。一般情况下, 油气进口体积分数在 $0 \sim 50\%$ 之间, 平均约为 30% ; 油气进口温度在 $5 \sim 40^\circ\text{C}$ 之间。所处理的油气组成和浓度对油气回收装置的效率影响较大, 理想状况下回收效率最高可达 99% 以上^[15-17]。

根据国内外油气回收装置的工业化情况及油气回收技术特点, 油气回收设备可参照表 3 进行选择, 一般可在拱顶罐区油气收集系统上单独配置油气回收装置, 优先考虑集成冷凝法和吸附法的油气回收技术。该工艺在冷凝阶段包含了预冷和机械制冷 2 个处理单元, 之后利用活性炭吸附回收剩余油气, 确保尾气排放达到国家标准。该工艺中, 冷凝法和吸附法优势互补, 充分体现了各自的特点, 大大提高了回收系统的整体性能。

表 3 油气回收设备选择方案
Table 3 Gasoline vapor recovery equipment options

回收方法/设备配置	集气干管	处理量/（m ³ ·h ⁻¹ ）	回收率/%	相对投资	相对运行费用
常体积集气罐＋冷凝＋吸附（双塔）	DN 150	200	>99	1	1
变体积集气罐＋冷凝＋吸附（双塔）	DN 200	300	>99	1.50	1.35
变体积集气罐＋吸收	DN 200	300	>95	1.43	1.31
变体积集气罐＋吸收＋吸附（单塔）	DN 200	300	>99	1.45	1.32
常体积集气罐＋冷凝＋吸附（双塔）	DN 250	400	>99	1.60	1.55
变体积集气罐＋吸收	DN 250	400	>95	1.70	1.50
变体积集气罐＋吸收＋吸附（单塔）	DN 250	400	>99	1.71	1.51
变体积集气罐＋冷凝＋吸附（双塔）	DN 250	400	>99	1.88	1.63
变体积集气罐＋吸收＋吸附（双塔）	DN 250	500	>99	2.20	1.85
变体积集气罐＋吸收	DN 250	500	>95	2.10	2.00
常体积集气罐＋吸收＋吸附（双塔）	DN 300	600	>99	2.30	2.15

4 结 论

拱顶油罐气体污染物的无组织排放难以准确监测和有效的管理，研究其排放规律对石化行业挥发性有机物污染的综合治理的开展有着重要促进作用。拱顶油罐的无组织排放，主要是由油品的“大、呼吸”蒸发损耗造成的，对大气环境造成了一定程度的污染。基于 API 经验公式，计算出拱顶油罐一年的气体污染物无组织排放量，发现油气的蒸发损耗主要是以大呼吸损耗为主，达到全年蒸发损耗总量的 74.11%。通过高斯模型，初步探究了拱顶油罐呼出油气在大气中的扩散过程，分析拱顶油罐无组织排放对区域大气环境的影响，并预测气体污染物最大落地浓度为 0.088g/m³。提出了拱顶罐与油气收集回收集成工艺，降低拱顶罐的无组织排放。

参考文献：

[1] 张秀青. 石化企业废气无组织排放源及排放量估算简介 [J]. 装备环境工程, 2008, 5 (5): 74 - 77.
[2] 李克勤, 王栋成, 林国栋, 等. 化工项目无组织排放环境影响评价技术研究与应 [J]. 山东化工, 2010, 39 (8): 25 - 29.
[3] 黄维秋, 卢建国, 赵书华. 油罐注油蒸发损耗的实验测定 [J]. 实验技术与管理, 2009, 26 (1): 19 - 21, 35
[4] Okamoto K, Watanabe N, Hagimoto Y, et al. Changes in evaporation rate and vapor pressure of gasoline with progress of evaporation [J]. Fire Safety Journal, 2009, 44 (5): 756 - 763.

[5] 张鹏, 赵东风, 牛麦针. 石化企业无组织排放源强核算方法综述 [J]. 四川环保, 2012, 31 (6): 115 - 121.
[6] Okamoto K, Hiramatsu M, Miyamoto H, et al. Evaporation and diffusion behavior of fuel mixtures of gasoline and kerosene [J]. Fire Safety Journal, 2012, 49: 47 - 61.
[7] 张秀玲, 宋翠红, 刘春杨. 储油罐油气扩散规律的理论研究 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2011 (7): 248 - 249.
[8] Huang W Q, Bai J, Zhao Sh H, et al. Investigation of oil vapor emission and its evaluation methods [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2011, 24 (2): 178 - 186.
[9] Okamoto K, Watanabe N, Hagimoto Y. Evaporation characteristics of multi - component liquid [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2010, 23 (1): 89 - 97.
[10] 中华人民共和国国家标准. GB 11085 - 89 散装液态石油产品损耗 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
[11] 林立, 鲁君, 何校初, 等. 中美储罐呼吸排放量计算方法对比 [J]. 化工环保, 2012, 32 (2): 137 - 140.
[12] 黄维秋. 油气回收基础理论及其应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2011: 32 - 159.
[13] 霍玉侠, 李发荣, 全纪龙, 等. 石化企业储罐区无组织排放大气环境影响及对策研究 [J]. 环境科学与技术, 2011, 34 (7): 195 - 199.
[14] 周宁, 潘东, 冷明, 等. 油库灌区危险化学品的泄漏扩散实验 [J]. 油气储运, 2012, 31 (4): 263 - 266.
[15] 段贵华. 静置油罐的小呼吸损耗量在大气环境中的扩散 [J]. 石油库与加油站, 2012, 21 (3): 16 - 19.
[16] 任建国, 鲁顺清. 气体扩散数学模型在安全评价方面的应用 [J]. 中国安全科学学报, 2006, 16 (3): 12 - 18.
[17] 刘君, 黄维秋, 彭群. 加油站油气扩散与回收效果的数值分析 [J]. 环境工程学报, 2009, 3 (5): 864 - 868.