节能环保

车船装油过程油品蒸发损耗影响因素分析

黄维秋*

钟 秦

(江苏工业学院)

(南京理工大学化工学院)

黄维秋 钟 秦:车船装油过程油品蒸发损耗影响因素分析,油气储运,2004,23(8)44~48。

摘 要 根据油品蒸发损耗特点,建立汽油装罐蒸发损耗测试系统,实测并估算出各因素对装油排放的油气摩尔分数 C_H 及其平均值 $\overline{C_H}$ 和油品蒸发损耗率 η 的影响程度,并与各自理想最低值 C_{Ho} 、 $\overline{C_{Ho}}$ 、 η_o 作分析比较。结果表明,装油口相对位置比值 λ 、罐内气体空间初始油气摩尔分数 C_o 、装油速度 U、系统温度 t 对油气摩尔分数 C_H ($\overline{C_H}$)和油品蒸发损耗率 η 的影响都较明显。为降低油气损耗,减轻环境污染,提出了一些相应的改进建议。

主题词 油品 蒸发损耗 油气摩尔分数 蒸发损耗率

一、前言

石油、石化、油漆(涂料)、交通等领域在生产、储 存、运输、销售、使用汽油等轻质油品时,由于汽油等 轻质油品容易挥发,造成油品蒸发损耗,从而带来一 系列的危害,是急需解决的安全、节能、环保难题之 一[1,2]。20世纪70年代,我国开始推广应用浮顶罐 储油,大大降低了轻质油品储存(保管)损耗和收发 油损耗。但是,由于目前我国采用车船敞口式上部 装卸轻质油工艺、高位喷射(喷淋)装油,采用拱顶罐 储存轻质油品的企业还很多,造成的油品损耗及油 气污染十分严重。因此,在当今油品收发作业日益 频繁、能源供给日益紧张以及安全环保要求日益严 格的情况下,大力开展这些污染源油品损耗及油气 污染规律的研究,可为改进收发油工艺提供理论分 析依据,还可为油气回收技术(2~5)的开发研制提供 有效的基础设计依据,以指导管理部门科学地制定 相关防治方案。

二、车船装油过程中油气排放最低值(理想值)的确定

铁路(公路)油罐车、油船、固定顶油罐等储油容器(简称油罐)在储存及收发油过程中,罐内气体空

间油气与空气之间的传质混合包括分子自由扩散传质和对流传质。只要存在油气浓度差,自由扩散传质就必然存在。对流传质是由温度差和压力差引起的。装油过程时间较短,温度差引起的对流传质所占的比例不大。文献[6,7]已就装油过程中,气体空间以自然扩散传质为主的油品蒸发损耗规律建立了非稳态多变量数学模型,并推导出油气摩尔分数(体积分数)变化规律表达式:

$$C(x,\tau) = (C_{s} - C_{0}) \frac{1 - erf[A(x,\tau)]}{1 + erf(v)} + C_{0}$$

$$A(x,\tau) = \frac{x - (H_{0} + U_{\tau})}{\sqrt{4 D_{\tau}}} - v$$

$$(\tau \geqslant 0, x \geqslant H_{0} + U_{\tau})$$

$$(1)$$

式中 C ——油气摩尔分数, $mol \cdot mol^{-1}$;

 C_0 ——装油初始油气摩尔分数, $mol \cdot mol^{-1}$;

 C_s ——饱和油气摩尔分数, $mol \cdot mol^{-1}$;

D ——油气与空气的扩散系数, m^2/s ;

H。——装油初始油面高度,m:

U——油面上升速度,m/s;

τ ——计算时间(装油时间),s;

v ——无因次平均摩尔传递速度。

式(1)可用来确定不同进油时刻、不同位置油气摩尔分数分布规律。如当取 x=H 时,就可获得从油罐口排放到大气的油气摩尔分数 C_H 的变化规律。由式(1)计算出的理论值 C_H 为最低排放值即

理想值 C_{Ho}。对于实际车船装油过程,排放出的 C_H 值都将大于该理想值 C_{Ho},两者的比值反映出对流传质的影响程度。如果操作不规范,如车船高位喷淋装油时,存在着明显的压力对流扩散,油气摩尔分数明显变大,从而使油气损耗剧增。这些问题相当复杂,从理论上进行定量分析和求解有一定难度,文献[8~10]从统计角度对此进行了估算。

三、装油过程油气排放测试

影响车船装油损耗的因素有,装油口距罐底的 距离 h、油罐清洗状况(即罐内初始油气摩尔分数 C_0)、进油流量 Q(换算为油面上升速度 U)、系统温 度 t等。以汽油为例,在试验室建立了油罐装油损 耗测试系统,见图 1。

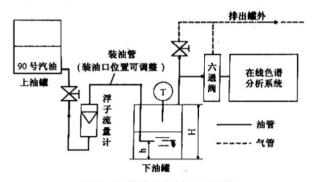


图 1 油罐装油损耗测试系统

装油排放出的油气摩尔分数 C_H 分布情况由在 线色谱分析系统测定。该系统由气相色谱仪、数据 处理机及色谱处理站组成。图 $2\sim$ 图 5 表示在不同 装油情况下各因素对 C_H 分布的影响程度。

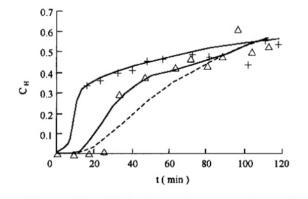
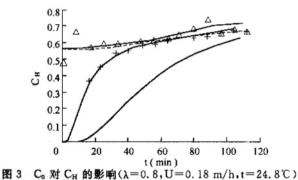


图 2 入对 C_R 的影响(C₀=0,U=0.169 m/h,t=20 C)

— Δ — λ = 0.1,
$$\overline{C_R}$$
 = 0.328, ϕ = 1.14
— + — λ = 0.8, $\overline{C_R}$ = 0.465, ϕ = 1.61
---- 公式(I) 理论曲线, $\overline{C_{100}}$ = 0.288



t (min)

图 4 U对 C_H 的影响(C₀=0,λ=0.8,t=16.9℃) $-\Delta - U = 0.166 \text{ m/h}, \overline{C_{II}} = 0.406, \ \Phi = 1.53$ - 公式(I) 理论曲线 , U=0.166 m/h.Cm =0.266 +-- $U = 0.398 \text{ m/h}, \overline{C_H} = 0.455, \Phi = 2.63$ --- 公式(1)理论曲线,U=0.281 m/h,C₁₁₀ ≈0.220 $-U = 0.28 \text{ m/h}, \overline{C_H} = 0.430, \Phi = 1.95$ 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 0.1 80 100 120 140

四、测试结果处理及分析

装油过程损耗量 GH 及损耗率 n 的计算公式列

于式(2)、式(3)。因素 λ 、 C_0 、U、t 对 $\overline{C_H}$ 、 $\overline{C_{H0}}$ 及 ϕ 、 η 的影响见表 1。

$$G_H = \frac{G_L \, \overline{C_H}}{\rho_L \, (1 - \overline{C_H})} \, \frac{P\mu}{z R T} \tag{2}$$

$$\eta = \frac{G_H}{G_L} \times 100\% = \frac{\overline{C_H}}{\rho_L (1 - \overline{C_H})} \frac{P\mu}{zRT} \times 100\%$$
 (3)

式中 $\overline{C_n}$ —排放的油气摩尔分数平均值,

mol/mol;

C_{Ho} ——排放的油气摩尔分数理论平均值, mol/mol; GH---装油蒸发损耗量,kg;

G. —— 总装油量, kg:

P ——罐内气体空间压力, Pa;

R ——气体常数,R=8 314.34

 $J/(kmol \cdot k);$

T ——系统温度,℃(K);

z ——平均油气压缩因子;

η ---装油蒸发损耗率;

μ ——油气摩尔质量,kg/kmol;

ρ_L ——油品密度,kg/m³。

表 1 装油过程 λ, C_0 , U, t 对 $\overline{C_B}$, $\overline{C_{B0}}$ 及 ϕ , η 的影响

因素	λ		C ₀		U (m/h)			t (°C)		
	0.1	0.8	0	0.56	0.166	0. 281	0.398	16, 9	24.0	29.1
Сн	0.328	0.465	0.525	0.642	0.406	0.430	0.455	0.406	0,506	0.641
C _H C _{Ho}	0.288	0.288	0.330	0.611	0.266	0.220	0.173	0.266	0.328	0.361
$\phi = \overline{C_H} / \overline{C_{H0}}$	1.140	1.610	1.590	1.050	1.530	1.950	2.630	1.530	1.540	1.780
φ _{max}	2, 260	2,260	2, 120	1.150	2, 260	2.730	3.470	2,260	2.130	2.08
$\phi/\phi_{\rm max}$	0.500	0.710	0.750	0.910	0.680	0.710	0.760	0.680	0.720	0.850
7/%	0.192	0.272	0.404	0.695	0.272	0.300	0.333	0.272	0.404	0.661
no/%	0.159	0.144	0.184	0.608	0.144	0.112	0.083	0.144	0.184	0.229
$\varphi = \eta/\eta_0$	1.210	1.890	2, 190	1.140	1.890	2.670	3.990	1.890	2.190	2.890

表 1 中还列入由 $\overline{C_{Ho}}$ 计算出的各自最低损耗率 η_0 及 φ 。其中 $\overline{C_H}$ 、 $\overline{C_{Ho}}$ 为整个装油过程 C_H 、 C_{Ho} 的平均值, $\phi = \overline{C_H}/\overline{C_{Ho}}$, $\varphi = \eta/\eta_0$ 。这里 $\phi/\phi_{max} = \overline{C_H}/C_S$,其物理意义为整个装油过程排放出的平均油气饱和度,即 $\overline{C_H}$ 离饱和油气摩尔分数 C_S 的差距。分析图 2 ~图 5 及表 1,可得到以下一些论点。

1、 油罐内部纵向油气浓度梯度分布情况

装油过程 C_H 随时间而递增,反映出油罐内部 纵向浓度梯度分布情况。装油过程虽都是 $\phi>1$,但 数值不同,因此存在的对流传质影响程度也不同。从现场及试验室试验过程来看,装油过程蒸发排放 出来的不仅是单纯的油气和空气的混合气体,而且还夹带有油雾,尤其当鹤管高位喷淋高速装油时,排放油气浓度剧增,相应地增大了油气损耗量。各装油过程损耗率相差很大,而 φ 从 $\varphi=1$. 21 上升到 $\varphi=3$. 99。

2、 λ 对 C_H 的影响

由图 2 及表 1 可以看出,对于新油罐或已清洗油罐($C_0=0$),装油口位置对 C_H 的影响较大。对于低液位装油($\lambda=h/H=0.1$), $\phi=1.14$, $\eta=0.192\%$, $\varphi=1.21$ 。对于高液位装油($\lambda=h/H=0.8$),由于存在着一定的喷射(喷淋)装油带来的强制对流传质,在 $\tau\approx10$ min 时, C_H 就急剧上升,故 $\phi=1.61$, $\eta=$

0.272%, φ =1.89,这些值分别是低液位装油时的1.41倍、1.42倍、1.56倍。可见,高液位装油将使油气排放浓度和油品蒸发损耗剧增。经进一步分析可知,此时 ϕ_{max} =2.26,则 ϕ/ϕ_{max} =0.71。

3、 C₀ 对 C_H 的影响

由图 3 及表 1 可以看出 C_0 对 C_H 的影响程度。对于新罐或已清洗罐(C_0 =0, λ =0.8), ϕ =1.59,该值与上述 ϕ =1.61 接近。但因温度较高, η =0.404%, φ =2.19。而对未清洗油罐, C_H 的起点就很高(C_H | $_{r=0}$ = C_0 =0.56),整个装油过程 $\overline{C_H}$ =0.642, ϕ_2 =0.642/0.330=1.95(图 3 中已列入,表1未列入), η =0.695%、 φ_2 =0.695/0.184=3.78(表1未列入), φ =0.695%、 φ =0.695/0.184=3.78(表1未列入), φ =0.695%、 φ =1.95接近于此时 φ =1.95接近于此时 φ =1.95接近于此时 φ =1.95接近于此时 φ =1.95接近于此时 φ =1.95接近于此时 φ =1.95接近于的和值,油气进一步(扩散及对流)传质的程度有限,故此时 C_H 的实测曲线与理论曲线相接近, φ =0.642/0.611=1.05,此时 φ =1.056=1.15, φ / φ =2.91。

4、 装油速度 U 对 C # 影响

由图 4 及表 1 可以看出,装油速度 U 对 C_H 影响也较大。对于高位装油(λ =0.8)及装油总量相同

时,因装油速度越快,油品蒸发及油气强制对流传质 就越快,故 $\overline{C_H}$ 、 ϕ 、 η 、 φ 也相应较大,如U=0.398 m/h时,油罐口平均排放油气摩尔分数从最小值(即 $\overline{C_{H0}}$ = 0. 173) 增大到 $\overline{C_H}$ = 0. 455, $\phi = \overline{C_H}/\overline{C_{H0}}$ = 2. 63, $(\overline{C_H} - \overline{C_{H0}})/\overline{C_{H0}} = (0.455 - 0.173)/0.173 = 163\%$. 此时 $\varphi = 3.99$ 是所有试验中最大的,而 $\eta_0 =$ 0.083% 反而是所有试验中最小的。 $\overline{C_H}$ 、 ϕ 、 η 、 φ 相应 变大的原因是由λ、U 协同作用而引起的。从图 4 及表 1 还可以看出,U 对瞬时值 C_{H0} 的影响成正比, 但对 $\overline{C_{Ho}}$ 的影响成反比。因为仅在油品自然蒸发及 油气自然扩散的理想传质情况下(即不考虑装油对 油面及罐内气体空间的冲击搅拌而引起的油品附加 蒸发及油气强制对流传质),当装油总量相同时,装 油流量(速度)越大,虽然某一时刻排放出的瞬时值 C_{H0} 越大,但总装油时间也越短,油气来不及自然扩 散,综合作用使平均值 $\overline{C_{H0}}$ 变得越低,且此时温度较 低,故 η_0 为最小。值得注意的是,此时瞬时值 C_{H0} 变大的原因主要是由于油面上升较快,使气体空间 中没有油气净摩尔传递平面的上移速度增大而引起 的⁽⁶⁾。此时 $\Delta \overline{C_{H0}}/\Delta U = -0.401 \text{ h/m}$,而 $\Delta \overline{C_H}/\Delta U$ =-0.211 h/m,两者差距 $\overline{C_H}/\Delta U - \Delta \overline{C_{H0}}/\Delta U =$ 0.612 h/m。因此 $\lambda \cup U$ 协同对 C_H 产生影响,将带来 较大的油品损耗及油气排放污染。

5、 t 对 C_H 的影响

由图 5 及表 1 可以看出,装油过程系统温度 t 越高(λ =0.8),油品越容易蒸发,油气越容易扩散和对流,从 而 使 C_H 、 $\overline{C_H}$ 、 $\overline{C_{H0}}$ 、 ϕ 也 相 应 较 大,且 $\frac{\Delta \overline{C_H}/\Delta t}{\Delta \overline{C_{H0}}/\Delta t} = \frac{0.0189}{0.00797} = 2.37,反映出 <math>\lambda$ 、t 协同对 C_H 产生很大的影响。从损耗率来看,在当 t=16.9 飞变到 t=29.1 飞时, $\eta_0=0.144$ %变为 $\eta_0=0.229$ %,后者为前者的 1.59 倍。而在 λ 的协同作用下, $\eta=0.272$ %变为 $\eta=0.661$ %,后者为前者的 2.43 倍。

五、结 论

 $(1)\lambda$ 、 C_0 、U、t 对 $\overline{C_H}$ 、 $\overline{C_{H0}}$ 及 ϕ 的影响是明显的。 在本试验条件下,若将 $\overline{C_H}$ 随 λ 、 C_0 、U、t 的变化近似以线性来表示,则其变化率分别为 0.198 h/m、0.167 h/m、0.211 h/m、 $0.018 9 \text{ C}^{-1}$ 。在 $C_0 = 0$ 、 $\lambda = 0.1$ 的试验条件下,装油过程排放出的油气平均饱和度 $\phi'/\phi'_{max} = 0.5$,而在 $C_0 = 0$ 、 $\lambda = 0.8$ 的所有试 验中, 总平均饱和度约为 0.75, 比上值高出 0.25。

(2)考虑到 λ 、 C_0 、U、t 对 η 、 φ 的协同作用,其对 η 、 φ 的影响比对 $\overline{C_H}$ 、 $\overline{C_{H0}}$ 及 ϕ 的影响还要明显,变化幅度还要大。在 $C_0=0$ 、 $\lambda=0$.8、t=16.6 °C、U=0.398 m/h 时, $\varphi=3$.99,该值是所有试验中最大的。在 $\lambda=0$.8、t=24.8 °C、U=0.180 m/h、 $C_0=0$.56时, $\eta=0$.695%,该值是所有试验中最大的。因此油品蒸发损耗量及油气排放污染将十分严重。 C_H 远大于汽油(油气)的爆炸极限(C=0.01~0.06),且汽油蒸气(油气)密度(3.1 kg/m³(STP))远大于空气密度(1.1 kg/m³(STP)),油气主要聚集在地面空间,从而产生了很大的火灾隐患。

(3)在装油过程中油品蒸发排放是难免的,在本试验条件下, η_0 =0.083%是所有试验中最小的。最低损耗率 η_0 随 C_0 、t 成正影响变化,随 U 成负影响变化,一般在 0.1%以上。对于汽油年周转量 G_L =20×10⁴ t 的中型油库,年损耗量最小为 20×8.3=166 t,最大可达 20×69.5=1 390 t。汽油价格按3 500元/t 计,则年经济损失最少为 58.1×10⁴ 元,最高为 486.5×10⁴ 元。

(4)定量分析证明,装油过程应尽量安排在日温度较低的夜晚,并且必须将鹤管等设备的装油口伸到罐底部装油,在装油口被油品浸没前,装油速度(流量)应保持缓慢,在装油口被油品浸没后,装油速度应尽量加快(不超过静电限速值)。但是,如果受到工艺、设备限制,无法进行底部装油时,则装油速度应尽量放慢,以免引起激烈的油气强制对流传质。

(5)目前密闭装油、回收油气的工艺在国内尚未广泛应用。为了回收油品蒸发出来的油气,提高企业的社会效益、经济效益,保护生态环境,应在现有的油气回收技术的基础上^(2,5),加速开发、完善并推广应用该技术,以实现安全、环境与健康(HSE)一体化体系管理。

参考文献

- 1, 黄维秋: 关于油品蒸发问题,油气储运,1997,16(5)39~41。
- 2, 黄维秋 赵书华等:推广应用油气回收技术势在必行,石油库与加油站,2000,9(1)25~28。
- Toshinaga, Kawai, Hiroshi, et al: Method of treating or recovering gaseous hydrocarbon contained in waste gas, USP6066192.
- , Baker R W. Wijmans J G, Kaschemekat J H: The design of membrane vapor——gas separation systems, Jour. Membrane Sci., 1998, 151 55~62.

油品储运过程中油气挥发问题的研究

孔繁荣*

赵堂玉

(中国石化工程建设公司)

(中国石油天然气管道分公司)

孔繁荣 赵堂玉:油品储运过程中油气挥发问题的研究,油气储运,2004,23(8)48 \sim 50。

摘 要 介绍了油品在储运过程中对环境造成污染的三种情况,即溢油事故泄漏的油品污染、含油污水污染以及排入到大气中的烃类气体污染。分析了油品储存、灌装过程的挥发损耗,指出应制订可行的油气排放法规,根据油品储运的各个环节的特点,采取相应的措施,有效地降低油气的挥发量,以减少对环境的污染。

主题词 油品储运 油气挥发 回收措施 研究

一、油品储运过程中对环境的污染

随着石油工业的发展,石油及其产品的储运量逐年增加,与此同时,由石油及其产品的储运而产生的溢油、漏油以及油气、废水、废料的排放,越来越严重地污染着环境。

油品在储运过程中主要有三种情况会对环境造成污染,溢油事故泄漏的油品污染;含油污水污染; 烃类气体散发到大气的污染。

防止溢油是防止油品污染环境的重要环节。经验表明,设备失灵和人为误操作是引起溢油的主要原因,所以选用好的设备、精心的设计、认真的管理和正确的操作,是减少溢油事故的关键。在这方面,已经有严格的管理规定,近年来,随着管理水平的不断提高,溢油事故已经大大减少。

油品储运过程中的含油水污染,主要来自油库区的含油雨水、油罐罐底切水,以及油品运输过程中的压舱水。关于对工业废水的治理,国家早已制定

了若干强制性法规,如《中华人民共和国水污染防治法》、《石油炼制工业水污染物排放标准》(GB 3551)、《石油化工水污染物排放标准》(GB 4281)、《污水综合水污染物排放标准》(GB 8978)等,这些法规要求工业废水必须进行处理并达到现行国家排放标准后才能对外排放。

烃类气体对人体的神经系统有损害,长期吸入含有烃类的气体,可以导致多种疾病。最新研究结果表明,烃类气体可以导致二次光化学污染。烃类气体在日光作用下会与空气中的氧化氮反应生成臭氧,臭氧是化学烟雾的重要组成部分,有强烈的刺激性,会引起鼻腔、咽喉和肺部感染发炎,造成呼吸困难,如果人体长期吸入臭氧,会给肺部造成永久性地损害。现在世界各国已经意识到烃类气体的散发对于环境的危害,纷纷制定法律,采取措施来限制和减少油品储运过程中的烃类气体的排放量。我国目前对油气污染所采取的治理措施还远远不够,还没有一个治理油气污染的法规,随着环保意识越来越深入人心,国家必将逐步采取措施来限制油品储

- 5, 黄维秋 高锡祺等: 蒸发油气回收技术的研究,油气储运, 1999,18(8)37~40。
- 6, 黄维秋 钟 秦: 非稳态油品蒸发的数值分析 [,石油学报(石油加工),2003,19(6)。
- 7, 黄维秋 钟 秦: 非稳态油品蒸发的数值分析 [[,石油学报(石油加工),2004,20(1)。
- 8, Peress J: Estimate storage tank emissions, Chem Engng Prog, 2001,97(8) 44~45.
- 9, Moftan K: Apply statistical rules to determine emissions, Chem Engng Prog,2000,96(8) 61~63.
- 10, 郑再洪:油品储运过程挥发损耗测算与分析,石油化工环境保护,1996,(3) 27~30。

(收稿日期:2003-08-03)

编辑:张彦敏