刘建雄,王 颖,何战友,等.油田储罐 VOCs 排放量核算方法的研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4851-4860.
Liu J X, Wang Y, He Z Y, et al. Research on accounting methods for VOCs emissions from oilfield storage tanks [J]. China Environmental Science, 2025,45(9): 4851-4860.

油田储罐 VOCs 排放量核算方法的研究

刘建雄[1],王 颖[1,2*],何战友[3],任小荣[3],王凌匀[4],郝宇轩[1],董燕飞[1],周燕艳[1] (1.兰州大学大气科学学院,甘肃 兰州 730000；2.兰州大学半干旱气候变化教育部重点实验室,甘肃 兰州 730000；3.中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院,陕西 西安 710018；4.中国石油长庆油田分公司质量健康安全环保部,陕西 西安 710018)

摘要：通过对某油田联合站储罐区呼吸口及下风向不同距离 VOCs 浓度的检测,采用面源和体源两种扩散模型反推法估算储罐 VOCs 排放量,并与流量法和石化行业公式法计算值进行对比,探讨扩散模型反推法核算储罐 VOCs 排放量的可行性.研究结果表明储罐呼吸口 VOCs 浓度波动较大(10^3~10^5mg/m^3),具有明显的离散性和随机性.与面源扩散模型相比,体源扩散模型更充分地考虑了储罐构筑物影响下的微尺度流场特征,其计算结果与流量法、石化行业公式法计算的排放量更为接近,表明体源扩散模型反推法在核算储罐 VOCs 排放量时具有较高的适用性和科学性.

关键词：储罐；VOCs 排放量；流量法；扩散模型反推法
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4851-10

Research on accounting methods for VOCs emissions from oilfield storage tanks. LIU Jian-xiong[1], WANG Ying[1,2*], HE Zhan-you[3], REN Xiao-rong[3], WANG Ling-yun[4], HAO Yu-xuan[1], DONG Yan-fei[1], ZHOU Yan-yan[1] (1.College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China；2.Key Laboratory of Semi-Arid Climate Change, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China；3.Oil and Gas Process Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Branch,Xi'an 710018, China；4.Quality, Health, Safety and Environmental Protection Department, PetroChina Changqing Oilfield Branch, Xi'an 710018, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4851~4860

Abstract：This study examined the feasibility of using dispersion model back-calculation to estimate VOCs emissions from storage tanks by monitoring concentrations at breathing vents and downwind locations in an oilfield storage area. Area source and volume source dispersion models were used to back-calculate tank VOCs emissions and compared with flow rate method and petrochemical industry formula calculations. Results showed VOCs concentrations at breathing vents fluctuated significantly (10^3~10^5mg/m^3) with high variability. The volume source dispersion model better accounted for microscale flow field characteristics influenced by tank structures, yielding results closer to those from flow rate and petrochemical formula methods. This demonstrates the volume source dispersion model back-calculation method has high applicability and validity for estimating storage tank VOCs emissions.

Key words：storage tanks；VOCs emissions；flow rate method；diffusion modelling inversion method

2012 年以来,随着“大气十条”、“打赢蓝天保卫战三年行动计划”等一系列大气污染防治措施的实施,我国颗粒物浓度显著下降,空气质量持续改善.

然而,$PM_{2.5}$ 浓度仍处于高位,超标现象普遍,重点区域臭氧(O_3)污染问题日益凸显,京津冀及周边地区、长三角地区、汾渭平原等区域 O_3 浓度呈上升趋势,尤其是在夏秋季节已成为部分城市的首要污染物[1].根据《2023 中国生态环境状况公报》,全国 339 个地级及以上城市中,136 个城市环境空气质量超标,其中 105 个城市细颗粒物($PM_{2.5}$)超标,占 31%;79 个城市 O_3 超标,占 17.1%,大气污染防治形势依然严峻.

挥发性有机物(VOCs)是形成 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的重要前体物[2-3],全面加强重点行业 VOCs 综合治理对打赢蓝天保卫战、进一步改善环境空气质量意义重大.生态环境部发布了《重点行业挥发性有机物综合治理方案》(环大气〔2019〕53 号)等一系列 VOCs 控制措施与要求,明确重点行业不同工艺主要排放源的 VOCs 治理任务和管控方案.2021 年 8 月,生态环境部印发了《关于加快解决当前挥发性有机物治理突出问题的通知》(环大气〔2021〕65 号),要求以石油炼制、石油化工、有机化工、陆上石油天然气开采等行业为重点,逐一排查挥发性有机液体储罐(含

收稿日期：2025-02-24
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42330601)
* 责任作者, 教授, yingwang@lzu.edu.cn

中间罐)罐型的运行状况,建立储罐排查清单,对挥发性有机物治理突出问题排查提出明确的整治工作要求.

储罐类挥发损失是指储罐中原油或有机化学品在温度变化、压力波动等条件下,部分挥发性有机物从液相转变为气相并逸散至大气的过程[4].这类挥发损失不仅会导致资源的浪费,还可能对环境造成严重污染.由于国内各油田含油层系特性各异、油品成分复杂,且储罐储存工艺多样,准确量化这种挥发损失以及其在油田开采行业的占比较为困难.然而,已有研究表明,在石油天然气开采行业中,储罐类挥发损失是 VOCs 排放的一个重要来源,其排放量位居该行业各类排放源前列[5-7].因此,科学核算储罐类挥发损失的 VOCs 排放量,对于油田企业制定有效的 VOCs 治理措施、合理管控重点排放源、减少产品损耗等具有重要意义.

自“十三五”以来,国家发布了一系列针对 VOCs 重点排放行业的污染防控要求,石化行业逐步建立了较为系统、完善的 VOCs 排放量核算方法.然而,油气田储罐 VOCs 排放量尚未形成科学、统一的测算方法及标准,目前大多采用《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》、美国石油学会(API)、《石油库节能设计导则》以及中国石油化工系统(CPCC)经验公式计算储罐类 VOCs 挥发损失[8].此外,也有研究采用流量法和面源扩散模型反推法核算石油天然气开采行业 VOCs 排放量[9-10].然而,经验公式法主要适用于石化行业,估算石油天然气开采行业 VOCs 排放量存在很大的不确定性[11-13].流量法需要检测储罐罐顶呼吸口处浓度,存在一定安全隐患且实际操作较为困难.采用面源扩散模型反推法估算储罐 VOCs 排放量时可将面源简化成一个等效点源,然而这样处理会在排放源附近出现不合理的高浓度现象[14],需将点源位置向上风方移动一段距离作为虚拟点源,但其不足之处在于虚拟点源的位置不固定,虚点源位置随稳定度类型和扩散方向的选取而发生改变,使得该方法存在一定的局限性[15].此外,扩散模型反推法基于高斯扩散模式,假设污染物在垂直方向和横风向的扩散呈正态分布,并依据污染物排放源强与下风向检测浓度成正比关系来计算排放源强.然而,在大气不稳定条件下,污染物的垂直扩散往往呈现偏态分布,扩散模式的适用性有限[16].

污染物从低矮的排气口排放或无组织泄露排放时,常会受到建筑物的空气动力学效应的影响[17],可将污染源看作是体源,在构筑物背风侧的空腔区内,污染物迅速混合在一个由风速和建筑横截面构成的体积内,可根据高斯扩散公式估算下风向不同距离的污染物浓度,或根据检测的污染物浓度反推源强.该方法充分考虑了构筑物微尺度环境特征,排放源与污染物浓度的关系更符合实际大气特点.因此,体源扩散模型反推法可用于估算储罐 VOCs 排放量.

本文以某油田联合站储罐为研究对象,该联合站年处理原油量较大且储罐数量较多,因此可以有效代表典型油田开采行业储罐 VOCs 排放特征.通过检测储罐呼吸口及罐区不同下风向地面处 VOCs 浓度,分别采用流量法与面源、体源两种高斯扩散模型反推法,对储罐区 VOCs 排放量进行了估算,并与石化行业常用的公式法计算结果进行了对比分析,重点探讨了面源与体源两种扩散模型在油田储罐 VOCs 排放量核算中的适用性,为油田 VOCs 排放量核算、管控和治理提供可靠的理论依据.

1 仪器与方法

1.1 研究对象及检测时段

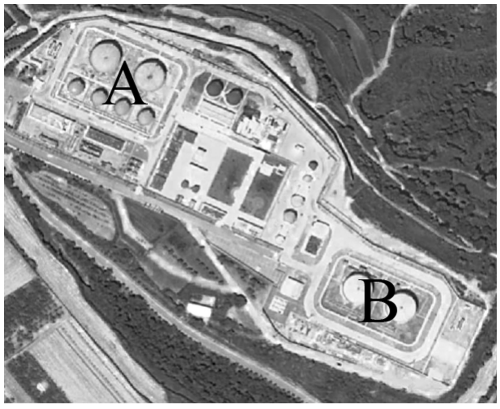


图 1 某联合站两个储罐区示意图

Fig.1 Schematic diagram of two tank farm areas at a certain joint station

某联合站有 A、B 两个储罐区(图 1),A 区分布有 6 个固定顶罐,分别是净化罐 01~1000m^3、净化罐 02~1000m^3、净化罐 03~5000m^3、沉降罐 01~1000m^3、沉降罐 02~1000m^3 及沉降罐 03~5000m^3,现场检测期间,沉降罐 01~1000m^3、净化罐 02~1000m^3 停运.B 区

分布有 2 个固定顶罐,分别为净化罐 04~5000m^3 和净化罐 05~5000m^3,储罐具体参数见表 1.对各储罐呼吸口 VOCs 排放浓度和储罐区不同下风向环境空气浓度进行检测,分别采用公式法、流量法与面源、体源两种扩散模型反推法估算储罐类 VOCs 挥发损失.

表 1　储罐罐体参数信息

Table 1　Storage tank vessel parameter information

储罐区	储罐名称−容积	罐高(m)	直径(m)	年平均存储高度(m)
A 区	净化罐 01−1000m^3	11.08	11.8	2.5
	净化罐 03−5000m^3	13.28	23.8	3.5
	沉降罐 02−1000m^3	11.32	11.8	3
	沉降罐 03−5000m^3	13.28	23.8	7
B 区	净化罐 04−5000m^3	13.28	23.8	2.5
	净化罐 05−5000m^3	13.28	23.8	2.5

于 2024 年 10 月 8 日 17:00,9 日 10:00、12:00 和 16:00 分别对某联合站储罐区的多个储罐呼吸口 VOCs 排放浓度及环境空气中的 VOCs 浓度进行了检测(具体检测点位设置见图 2).其中,环境空气中的 VOCs 浓度使用 MultiRAE Pro 气体检测仪检测,而储罐呼吸口的 VOCs 浓度则采用 EXPEC 3050 手持式挥发性有机气体分析仪进行检测,并同步记录检测期间的气象条件.

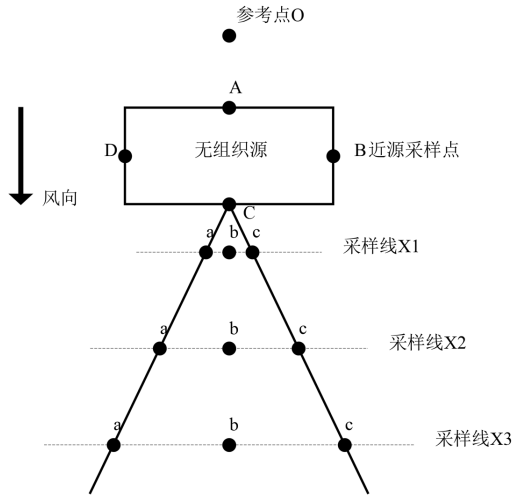


图 2　无组织排放源检测点位布置示意图

Fig.2　Layout Diagram of Monitoring Points for Fugitive Emission Sources

1.2　检测仪器

1.2.1　MultiRAE Pro 气体检测仪　便携式六合一复合式气体检测仪 MultiRAE Pro 是业内首款无线多重威胁(Multi−threat)检测工具,它将先进的伽马辐射和多种化学威胁同步监测功能集成到一台高度便携的仪器中,能够实现 VOCs、氧气、有毒气体和可燃气体的一体化监测,并具有连续数据记录功能.该仪器能在−20~50℃的温度下工作,检出限可达到 0.1×10^{-6},具有高精度的测量能力,符合《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式检测仪技术要求及检测方法》(HJ 1012−2018)[18]对用于固定污染源废气检测仪器的技术要求.

1.2.2　EXPEC 3050 手持式挥发性有机气体分析仪　EXPEC 3050 手持式挥发性有机气体分析仪是基于 FID 原理的一款非常轻便的手持 VOCs 分析仪,内部设计集成化和模块化程度高.仪器具备手动校准功能,检出限为 0.2×10^{-6} 甲烷,动态范围 1.0~50000×10^{-6} 甲烷,分辨率 0.2×10^{-6},额定采样速度为 0.5L/min,响应时间不超过 3.5s,可自动读取最大值,符合《工业企业挥发性有机物泄漏检测与修复技术指南》(HJ 1230−2021)[19]和《泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则》(HJ 733−2014)[20]对便携式检测仪器的要求,同时满足《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式检测仪技术要求及检测方法》(HJ 1012−2018)[18]中对固定污染源废气检测仪器的技术要求.可应用于固定污染源 VOCs 快速检测、无组织 VOCs 快速检测、加油站、储油库及油品运输的 VOCs 检测等各种场合 VOCs 泄漏检测.

1.2.3　气象仪　维萨拉气象变送器 WXT536 集合了多种传感器,能够提供精确的气象变量测量,包括气压(量程:500~1100hPa,精度:±0.5~±1hPa),大气温度(量程:−52~60℃,精度:±0.3℃),相对湿度(量程:0~100%,精度:±3%~±5%),降水(收集面积 60cm^2,0.01mm 分辨率,日累积精度优于 5%),以及风速和风向(风速量程:0~60m/s,精度:±3%,风向量程:0~360°,精度:±3°),其中风速输出分辨率为 0.1m/s,风向输出分辨率为 1°,这些传感器以其高性能和可靠性,适用于各种气象监测和数据收集需求.

1.3　VOCs 核算方法

1.3.1　公式法　结合我国石油油品的理化特性和储罐结构特点,生态环境部编制了《石化行业 VOCs

污染源排查工作指南》,形成了适用于石化行业储罐 VOCs 排放量计算的科学方法.

储罐类挥发损失包括固定顶罐的静置损失与工作损失,浮顶罐的边缘密封损失、挂壁损失、浮盘附件损失与浮盘缝隙损失.固定顶罐和浮顶罐的 VOCs 排放总量计算如下:

$$E_{储罐}=\sum_{i=1}^{n}(E_{固,i}+E_{浮,i}) \tag{1}$$

式中:$E_{储罐}$为储罐的 VOCs 年排放量,t/a;$E_{固,i}$为固定顶罐 i 的 VOCs 年排放量,t/a;$E_{浮,i}$为浮顶罐 i 的 VOCs 年排放量,t/a.

具体核算方法参见《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》.

1.3.2 流量法 流量法计算储罐 VOCs 排放量公式如下:

$$Q=C\times V\times 8760\times 10^{-9} \tag{2}$$

式中:Q 为 VOCs 排放量,t/a;C 为储罐呼吸口测得的 VOCs 排放浓度,mg/m^3;V 为对应储罐呼吸口的通气量,m^3/h,可参考《石油化工储运系统罐区设计规范》(SH/T 3007−2014)[21]推荐的储罐通气量(表 2).

表 2 储罐呼吸阀通气量

Table 2 Tank breathing valve ventilation capacity

储罐容量(m^3)	吸入气量(m^3/h)	排出气量(m^3/h)	
		闪点≥45℃	闪点≤45℃
100	16.9	10.1	16.9
200	33.8	20.3	33.7
300	50.4	30.4	50.6
500	84.5	50.7	84.3
700	118	71	118
1000	169	101	169
2000	338	203	338
3000	507	304	507
4000	647	472	647
5000	787	537	787
10000	1210	807	1210
20000	1877	1307	1877
30000	2495	1497	2495

储罐呼吸口处的 VOCs 检测浓度受液面高度、储罐内外气压差、环境温度等多种因素影响,呈现明显的随机变化特征.因此,利用流量法计算储罐 VOCs 排放量的关键在于给出储罐呼吸口处 VOCs 浓度的特征值.

本文利用 KDE 方法对储罐呼吸口处的浓度数据进行处理,避免原始数据中的离散波动引起的随机误差,以充分地表征呼吸口 VOCs 浓度分布的趋势与总体特征,将概率密度函数与浓度值的乘积在整个范围内积分,得到浓度期望值(加权平均值),代表检测期间储罐呼吸口排放的 VOCs 平均浓度,其与呼气量的乘积即为储罐 VOCs 排放量.

1.3.3 扩散模型反推法 扩散模型反推法主要有点源、线源、面源及体源等多种排放源类型,基于储罐区域的空间布局特点和逸散特征,本文选取了面源和体源两种扩散模型反推法计算储罐区 VOCs 排放量.

(1)面源:储罐区 VOCs 排放源数量较多且分布密集,各污染源之间可能存在相互干扰的情况,环境空气中的 VOCs 无法保证来源于某特定储罐,因此可将此类呈面块分布、数量多、高度较低的排放源视为面源.

对于面源块较小的情形,可采用将面源近似简化为点源处理的方法,即将面源块简化为一个面源中心,但此方法会在面源中心附近得出不合理的高浓度,为此可将点源的位置假设移到一定的上风方位置,称其为虚拟点源.下风方地面检测浓度认为是由上风方距离面源中心 x_0 处虚拟点源的贡献而形成.

虚拟点源经 x_0 距离在面源处的扩散参数为面源的初始扩散参数 $\sigma_{y0}(\sigma_{z0})$或称初始扩散幅.根据面源的几何尺寸与源高信息,确定初始扩散参数 $\sigma_{y0}=a/4.3$、$\sigma_{z0}=H/2.15$,式中 a 为面源等效边长,H 为面源平均排放高度.扩散参数的确定方法参考《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》(GB/T 3840−91)[22]中扩散参数幂函数表达式 $\sigma_y=c_1\cdot x^p$,$\sigma_z=c_2\cdot x^g$,根据稳定度扩散级别与下风距离查询系数值(表 3),检测时段内大气层结近中性,以 D 级稳定度级别确定系数值,以幂函数表达式计算虚拟点源与面源中心之间的距离 $x_{yo}=(\sigma_{y0}/c_1)^{1/p}$、$x_{zo}=(\sigma_{z0}/c_2)^{1/g}$.根据 $x_{yo}(x_{zo})$ 计算 $x+x_0$ 处的扩散参数 $\sigma_y=\sigma_y(x+x_{yo})$,$\sigma_z=\sigma_z(x+x_{zo})$,其中 x 为采样点到面源中心的距离,$x+x_0$ 为采样点到虚拟点源的距离.根据高斯扩散公式可得:

$$Q=\pi\bar{u}q(\sigma_y+\sigma_{y0})(\sigma_z+\sigma_{z0})\times\exp\left[\frac{H^2}{2(\sigma_z+\sigma_{z0})^2}\right] \tag{3}$$

式中:Q 为面源源强,mg/s;$\bar{u}$ 为平均风速,m/s;q 为距离虚拟点源 $x+x_0$ 处的地面浓度,mg/m^3;H 为面源平

均排放高度,m;σ_{y0}、σ_{z0} 为初始扩散参数;σ_y、σ_z 为 $x+x_{yo}$、$x+x_{zo}$ 距离处扩散参数.

表 3　扩散参数幂函数在不同稳定度下的参数值

Table 3　Power function parameters of diffusion parameters under different stability classes

稳定度	γ_1	γ_2	α_1	α_2
A	0.425809	0.0799904	0.901074	1.12154
B	0.281846	0.127190	0.914370	0.964435
B~C	0.229500	0.114682	0.919325	0.941015
C	0.177154	0.106813	0.924279	0.917595
C~D	0.143940	0.126152	0.926849	0.838628
D	0.110726	0.104634	0.929418	0.826212
D~E	0.0985631	0.111771	0.925118	0.776864
E	0.0864001	0.0927529	0.920818	0.788370
F	0.0553634	0.0620765	0.929418	0.784400

(2)体源:污染物自低矮烟道或房屋的排气通风系统排放,常会受到附近建筑物的空气动力学效应的影响.在一些工厂的无组织排放和泄漏排放情形里,污染物可作为体源扩散形式处理.若认定排放物被封闭在由建筑物造成的气流空腔区里,并迅速进入一个由风速和建筑物横截面确定的体积范围里,根据高斯扩散公式,其排放源强可表述为[23]:

$$Q=\pi\bar{u}q\times(\sigma_y+\sigma_{y0})\times(\sigma_z+\sigma_{z0})\times\exp\left[-\frac{y^2}{2(\sigma_y+\sigma_{y0})^2}\right] \tag{4}$$

式中:Q 为排放源源强,mg/s;$\bar{\mu}$ 为平均风速,m/s;σ_y 为水平方向扩散参数,m;σ_z 为垂直方向扩散参数,m,取值与面源扩散模型法一致;σ_{y0}、σ_{z0} 为初始扩散参数;q 为浓度,mg/m^3;x 为顺风向距离,m;y 为横风向距离,m;H 为有效源高.σ_{y0}、σ_{z0} 表示建筑物下风方(自 x=0 起算)尾迹流边缘处,相应于烟流边界的散布标准差.如果建筑物高 H、宽 W,则尾迹流边界位于

$$Y_b=\pm\frac{\alpha W}{2} \tag{5}$$

$$Z_b=\alpha H \tag{6}$$

这里α为取决于建筑物形式的常数,如对圆形物体α=1.0.按照经验做法,初始散布标准差为

$$\sigma_{y0}=\frac{\alpha W}{4.3} \tag{7}$$

$$\sigma_{z0}=\frac{\alpha H}{2.15} \tag{8}$$

由于检测数据分布的随机性以及样本量较小的影响,计算所得源强没有先验的概率分布模式且易受不确定性因素影响,无法根据样本数据集判断数据总体的分布特征.利用 KDE 核密度估计法可以估计未知随机变量的概率密度函数,绘制平滑的概率密度曲线,基于有限的样本推断总体数据的分布,从而便于计算得到一个排放量的期望值.

根据不同时间点对储罐呼吸口检测到的 VOCs 浓度数据,首先基于流量法计算排放源强,然后运用扩散模型反推法分别计算不同采样时间、风向和采样距离下的排放源强.再利用 KDE 方法估计排放源强的概率密度函数,并将源强与概率密度函数的乘积进行积分,最终得到储罐区 VOCs 的排放总量.

1.4　核算结果分析方法

1.4.1　核密度估计法　核密度估计法(KDE)是一种常见的非参数统计方法,广泛应用于模式识别、聚类分析、异常检测等领域.该方法通过将核函数放置于每个数据点并对其进行求和,从而有效地估计概率密度函数[24],核函数可以是各种形式,常用的有高斯核、均匀核等.核函数在数据点附近产生一个非负的函数值,表示该点附近的概率密度,然后将所有核函数的值加总起来,得到整个数据集的概率密度函数.KDE 可以理解为对直方图的平滑,根据有限的数据样本对总体进行推断.核密度估计完全利用数据本身信息,避免人为主观带入的先验知识,从而能够对样本数据进行最大程度的近似.KDE 可以用于估计未知数据集的概率密度函数,绘制平滑的概率密度曲线,从而更直观地展示数据的分布情况.将随机变量与概率密度函数的乘积在一定范围内进行积分,能够考虑不同数据的权重且平衡异常值的影响.

1.4.2　平均相对误差　平均相对误差(MRE)是一种用于衡量预测值与实际值之间误差的统计指标.MRE 的值越小,说明模型的预测性能越好,预测值与实际值之间的百分比误差越小,MRE 计算公式如下:

$$\mathrm{MRE}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{y_i-\widehat{y_i}}{y_i}\right|\times100\% \tag{9}$$

式中:n 是数据点的数量;y_i 为第 i 个数据点的真值;$\widehat{y_i}$ 为第 i 个数据点的预测值.

2　结果与分析

2.1　公式法

根据《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》中推荐的公式法对储罐 VOCs 排放量进行核算,公

式法计算所需的基本参数见表 4,排放量核算结果见表 5.由于检测期间未涉及固定顶罐物料收发过程,因此利用公式法计算储罐 VOCs 排放量时只考虑其静置损失.

表 4 公式法计算排放量基本参数

Table 4 Basic parameters for emission calculation using formula method

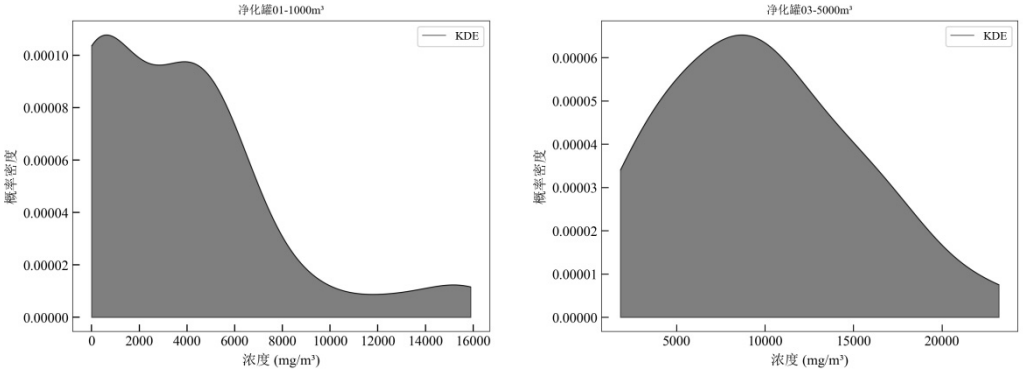
气象参数				储罐构造参数				存储介质
大气压(kPa)	日平均最高环境温度(℃)	日平均最低环境温度(℃)	水平面太阳能总辐射($Btu/ft^2.d$)	罐壁/顶颜色	呼吸阀压力设定 (Pa)	呼吸阀真空设定 (Pa)	年平均储存温度(℃)	油品密度(t/m^3)
88.4	22	−7.2	1450	灰色	980	−295	30	0.86

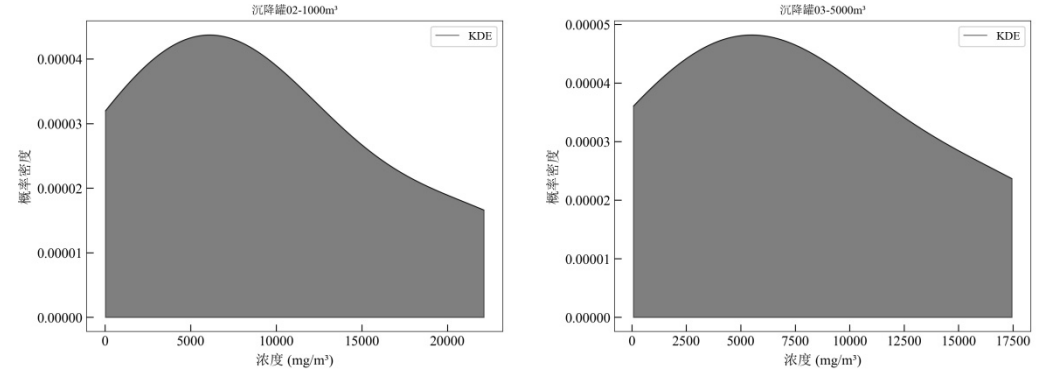
2.2 流量法

本次检测期间,储罐呼吸口处的检测浓度变化范围为 10^3~10^5mg/m^3,这与崔立鑫等[25]对油田联合站储罐 VOCs 的检测浓度特征基本一致.A、B 两个储罐区各储罐呼吸口的浓度核密度函数曲线如图 3 所示,可以看出,各储罐呼吸口处的浓度值范围较大,且不同储罐之间的浓度概率分布差异显著.其中 A 储罐区(图 3(a))最大浓度值较低,曲线较宽,表明浓度分布较为广泛,数据波动性较大.B 区(图 3(b))浓度值范围较大,曲线较窄且高峰明显,表明浓度数据分布较集中.此外,每个储罐的浓度峰值差异也较为明显,揭示了储罐内油品蒸汽动态变化对浓度分布的重要影响.总体来看,这些差异可能与储罐内液面高度、真实蒸汽压、油品温度等因素有关,从而导致不同储罐呼吸阀处 VOCs 检测浓度存在显著差异.

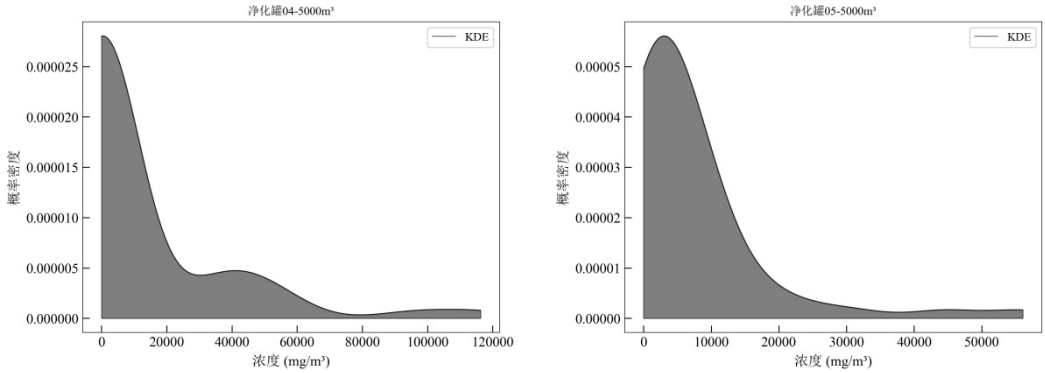
采用流量法估算储罐 VOCs 排放量时,通过 KDE 方法对浓度数据进行处理,得到浓度的期望值,其与呼气量的乘积即为储罐 VOCs 排放量,A、B 储罐区各储罐浓度期望值、呼气量、流量法核算结果见表 5.由表 5 可知,储罐呼吸口浓度期望值范围为 5135.2~13597.3mg/m^3,根据流量法估算的 A 区净化罐 01~1000m^3、净化罐 03~5000m^3、沉降罐 02~1000m^3 及沉降罐 03~5000m^3 的 VOCs 排放量分别为 4.54,43.89,6.06,25.51t/a,A 储罐区 VOCs 总排放量为 80.0t/a;B 区净化罐 04~5000m^3 和净化罐 05−5000m^3 排放量分别为 63.96,36.65t/a,B 储罐区 VOCs 总排放量为 100.61t/a.B 区储罐的 KDE 积分浓度期望值明显高于 A 区,这可能与 B 区储罐较大的罐体高度和较低的存储液面高度有关.较大的气相空间使得储罐内的油品蒸气对外界环境变化更加敏感,易引发轻微扰动并导致气体逸散.此外,由表 5 可以看出,石化行业公式法计算的储罐 VOCs 排放量范围为 8.86~40.37t/a,流量法核算范围为 4.54~63.96t/a,两种方法估算的 5000m^3 储罐排放量差异较大,大部分储罐流量法估算结果低于公式法.

考虑到高斯扩散模式适用于大气处于中性或稳定条件,采用面源与体源两种扩散模型反推法计算源强时,首先根据现场观测的气象条件计算大气稳定度,剔除不稳定条件下的 VOCs 浓度检测数据.根据 Turner 稳定度判定方法[26],2024 年 10 月 8 日 17:00,9 日 10:00、12:00 的大气为中性条件,但 9 日 16:00 的大气条件处于不稳定状态,该时段污染物扩散不符合正态(高斯)分布,扩散模型不适用.因此,VOCs 核算时剔除该时段检测数据.





(a)A 区



(b)B 区

图 3　两个储罐区各储罐呼吸口 KDE 积分浓度

Fig.3　KDE integrated concentrations at tank breathing vents for both tank farm areas

表 5　流量法、公式法 VOCs 排放量计算结果

Table 5　VOCs emission calculation results using flow rate method and formula method

储罐区	储罐名称及容积	KDE 浓度 (mg/m^3)	呼出量 (m^3/h)	流量法 (t/a)	公式法 (t/a)
A 储罐区	净化罐 01−1000m^3	5135.2	101	4.54	9.78
	净化罐 03−5000m^3	9329.2	537	43.89	40.08
	沉降罐 02−1000m^3	6851.2	101	6.06	8.86
	沉降罐 03−5000m^3	5423.4	537	25.51	35.50
B 储罐区	净化罐 04−5000m^3	13597.3	537	63.96	40.37
	净化罐 05−5000m^3	7366.6	537	36.65	40.22

2.3　面源、体源扩散模型反推法

在不同采样时间和采样点距离下,VOCs 地面检测浓度、面源与体源两种扩散模型反推法得到的扩散参数及计算的源强期望值见表 6.从表 6 可以看出,在相同检测时段(9 日 10:00),B 区地面检测浓度(0.67~1.73mg/m^3)明显高于 A 区(0.08~1.03mg/m^3),根据排放源与排放浓度成正比的关系,B区的排放强度高于A区,即无论面源还是体源,两种扩散模型反推法计算得到的 B 区源强较大,这与储罐呼吸口处检测浓度及通过流量法计算得到的 VOCs 排放量特征相一致(表 5),即 B 区储罐呼吸口的检测浓度较高,排放量较大.

表 6　储罐区 VOCs 检测浓度、扩散参数及源强统计

Table 6　VOCs detection concentration, dispersion parameters and source strength statistics in tank farm area

储罐区	监测时间	采样距离 (m)	检测浓度 (mg/m^3)	面源			体源		
				扩散参数		源强(mg/s)	扩散参数		源强(mg/s)
				σ_y	σ_z		σ_y	σ_z	
A 储罐区	10 月 8 日 17:00	5	0.18	50.53	13.29	732.7	30.0	8.62	711.5
		10	0.14	50.87	13.14	588.2	30.4	8.83	519.8
		15	0.13	51.21	13.64	530.2	30.8	9.04	350.4
		20	0.09	51.55	13.82	513.8	31.2	9.25	236.7
	10 月 9 日 10:00	5	0.71	50.53	13.29	5180.6	30.0	8.62	1244.7

续表 6

储罐区	监测时间	采样距离 (m)	检测浓度 (mg/m^3)	面源			体源		
				扩散参数		源强(mg/s)	扩散参数		源强(mg/s)
				σ_y	σ_z		σ_y	σ_z	
A 储罐区		10	0.42	50.87	13.47	3137.2	30.4	8.83	2258.4
		15	0.97	51.21	13.64	1526.87	30.8	9.04	3311.5
		20	0.57	51.55	13.82	4263.0	31.2	9.25	2719.2
		25	0.36	51.55	13.82	1526.9	31.5	9.5	2026.7
		28	0.08	52.09	14.09	381.63	31.8	9.6	427.7
		30	1.03	52.22	14.16	4932.9	31.9	9.7	12471.5
		34	0.25	52.56	14.33	1189.9	32.2	9.81	386.1
		35	0.63	52.56	14.33	3066.6	32.3	9.85	5642.4
		38	0.20	52.76	14.43	973.2	32.5	9.97	1707.9
	10 月 9 日 12:00	5	0.34	50.53	13.29	1415.4	30.0	8.62	350.1
		10	0.38	50.87	13.14	1596.1	30.4	8.83	519.8
		15	0.36	51.21	13.64	1526.8	30.8	9.04	711.5
		20	0.12	51.55	13.82	513.84	31.2	9.25	236.7
B 储罐区	10 月 9 日 10:00	22	0.67	51.68	13.88	3187.3	31.3	9.3	3546.7
		26	1.23	51.95	14.02	4200.1	31.6	9.5	5604.9
		28	1.73	52.09	14.09	7441.3	31.8	9.6	9912.3

根据不同下方距离处 VOCs 检测数据,利用面源和体源反推法得到 A、B 储罐区源强核密度函数曲线(图 4),可以看出面源扩散模型反推法计算得到的 A、B 区源强范围为 0~8000mg/s,体源计算得到的 A、B 区源强范围为 0~13000mg/s.采用体源法进行估算时,所得到的源强范围及最大概率密度所对应的源强值均高于面源法.

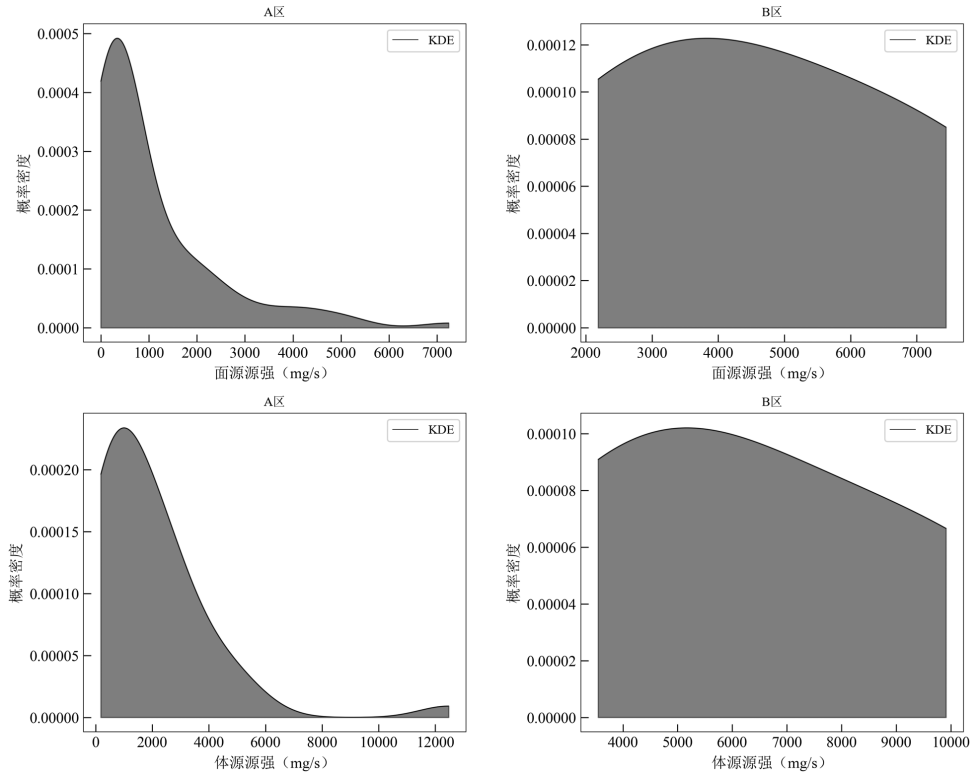


图 4 两个储罐区不同类型源 KDE 积分排放量

Fig.4 KDE integrated emission quantities from different types of sources in two tank farm areas

利用 KDE 积分方法得到面源反推法估算的 A、B 区 VOCs 排放源强的期望值分别为 866.87

和 3486.73mg/s;体源反推法估算的 A、B 区 KDE 积分源强的期望值分别为 1896.16 和 3750.27mg/s.图 5 为两种扩散模型反推法估算的各储罐区 VOCs 排放量箱线图,由图 5 可以看出,采用体源法估算的 A、B 区储罐排放量异常值较少,平均值与中位线接近,且四分位距(IQR,25%~75%)跨度较小,表明数据分布范围较集中,计算结果性能较好.

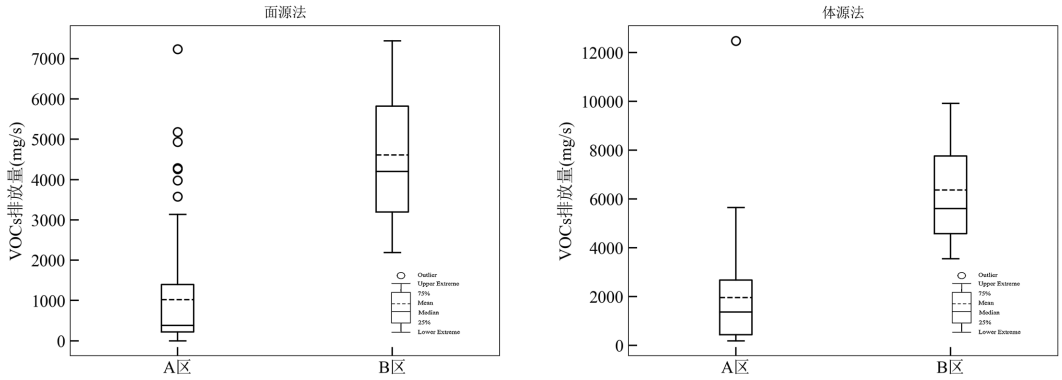


图 5　两种扩散模型反推法计算的各储罐区 KDE 积分 VOCs 排放量

Fig.5　VOCs emissions from tank farms calculated using KDE integration with two diffusion model inversion methods

2.4　不同计算方法的年排放量结果分析

利用公式法、流量法以及面源与体源两种扩散模型反推法计算得到的两个储罐区 VOCs 排放量对比见图 6.由图 6 可以看出,公式法、流量法、面源、体源核算的 A 区 VOCs 排放量分别为 94.22,80.0,44.15,51.62t/a,B 区 VOCs 排放量分别为 80.59,100.61,76.10,96.13t/a.总体来看,体源计算的 VOCs 年排放量与公式法及流量法更为接近.

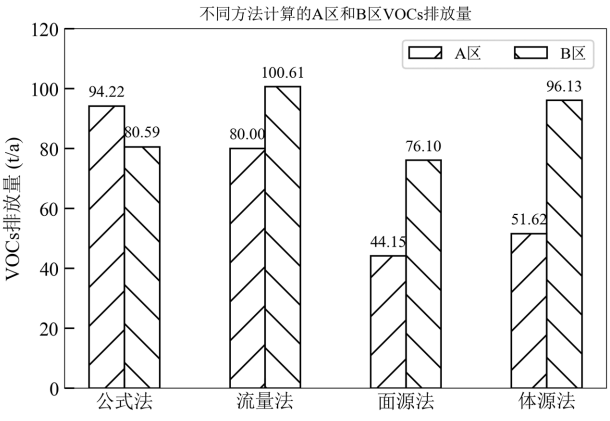


图 6　四种 VOCs 核算方法排放量对比

Fig.6　Comparison of VOCs emission quantities using four accounting methods

为了更好地对比不同核算方法之间的误差,本文将公式法和流量法的平均值作为真值,分别计算了面源法和体源法与该真值的平均相对误差(MRE).结果显示,面源法的 MRE 为 32.66%,而体源法的 MRE 为 23.42%,体源法误差更小,能够较为充分地表征储罐 VOCs 的排放特征.

研究结果表明,扩散模型反推法计算储罐 VOCs 排放量具有一定的优越性,可弥补传统公式法和流量法的不足.受样本量限制,结论的普适性需进一步验证.后期拟通过增加不同季节、天气条件及不同储罐运行状态下的检测频次,深入分析储罐 VOCs 排放规律,建立科学的 VOCs 排放核算方法,为石油开采行业 VOCs 治理和减排提供科学依据.

3　结论

3.1　储罐呼吸口浓度波动较大,检测期间浓度变化范围在 10^3~10^5mg/m^3 之间,浓度数据离散性和波动性较强,这种波动可能与环境温度、风速风向及储罐内外压力差等多种因素有关,当外部气象条件、储罐运行工况发生变化时,呼吸口 VOCs 逸散可能会出现瞬时的波动,导致浓度在短时间内快速变化.

3.2　流量法计算 VOCs 排放量的关键是给出能够代表检测期间随机变化平均特征的浓度值,采用核密度方法处理后估算的储罐呼吸口处 VOCs 浓度能够代表 VOCs 检测数据的期望值.流量法计算结果与石化行业公式法排放量比较接近,表明流量计算储罐 VOCs 排放量总体合理,但流量法实际操作较为复杂,实用性较差.

3.3　面源和体源两种扩散模型反推法估算储罐

VOCs 排放量具有操作简便,实用性较强的优势.采用体源扩散模型反推法核算的 VOCs 排放量与流量法、石化行业公式法较为接近,表明体源具有较好的适用性.

参考文献:

[1] Liu X, Yi G H, Zhou X B, et al. Spatio-temporal variations of $PM_{2.5}$ and O_3 in China during 2013~2021: Impact factor analysis [J]. Environmental Pollution, 2023,334:122189-122189.

[2] Shao P, Xu X B, Zhang X L, et al. Impact of volatile organic compounds and photochemical activities on particulate matters during a high ozone episode at urban, suburb and regional background stations in Beijing [J]. Atmospheric Environment.

[3] 张 涵,姜 华,高 健,等.$PM_{2.5}$与臭氧污染形成机制及协同防控思路 [J]. 环境科学研究, 2022,35(3):611-620.
Zhang H, Jiang H, Gao J, et al. Formation mechanism and management strategy of cooperative control of $PM_{2.5}$ and O_3 [J]. Research of Environmental Sciences, 2022,35(3):611-620.

[4] 李向阳,高 飞,廖 健,等.油气田 VOCs 排放管控途径探索与实践 [J]. 油气田环境保护, 2022,32(6):68-71.
Li X Y, Gao F, Liao J, et al. Exploration and practice of VOCs emission control approaches for oil and gas field development enterprises under the low carbon background [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2022,32(6):68-71.

[5] 高 飞,杨 琴,周 娟,等.油田场站挥发性有机物来源及组分分析 [J]. 油气田环境保护, 2021,31(5):16-18,29.
Gao F, Yang Q, Zhou J, et al. Source and component analysis of volatile organic compounds in oil field [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2021,31(5):16-18,29.

[6] 王 坤,王春燕,张维智,等.国内外油气田储罐挥发性有机物排放量计算方法研究 [J]. 化工管理, 2023,(7):63-68.
Wang K, Wang C Y, Zhang W Z, et al. Research on calculation method of volatile organic compounds emission from oil and gas field storage tanks at home and abroad [J]. Chemical Enterprise Management, 2023,(7):63-68.

[7] 刘泽阳.联合站典型源 VOCs 排放规律研究及应用 [D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2019.
Liu Z Y. Research and Application of the discharge regularity of typical source VOCs in the union station [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2019.

[8] 龚奂彰,李霁恒,赵 杰,等.中美油罐 VOCs 排放核算公式参数敏感性研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(9):3298-3304.
Gong H Z, Li J H, Zhao J, et al. Study on the sensitivity of parameters of VOCs emission accounting formula for oil tank in China and America [J]. China Environmental Science, 2018,38(9):3298-3304.

[9] 刘 雪.某油田公司典型 VOCs 排放源源强核算及管控研究 [D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2020.
Liu X. The Strength accounting and control research of typical VOCs emissions source in one oilfield company [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2020.

[10] 马志远.储罐 VOCs 排放监测和源强核算技术研究 [J]. 化工安全与环境, 2023,36(2):77-81.
Ma Z Y. Research on VOCs emission monitoring and source strength calculation technology of storage tanks [J]. Chemical Safety & Environmen, 2023,36(2):77-81.

[11] 曹强强,王红梅,温立宪,等.鄂尔多斯盆地某油田挥发性有机物排放特征 [J]. 油气田环境保护, 2019,29(6):46-49,66.
Cao Q Q, Wang H M, Wen L X, et al. Emission characteristics of volatile organic compounds in an oil field from ordos basin [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2019,29(6):46-49,66.

[12] 崔 伟,谷梅霞,赵风杰,等.油田站场 VOCs 排放量核算及减排措施建议 [J]. 安全、健康和环境, 2022,22(9):17-22.
Cui W, Gu M X, Zhao F J, et al. Calculation of volatile organic compound emissions and suggestions on emission reduction measures for oil fields [J]. Safety Health & Environment, 2022, 22(9):17-22.

[13] 孙恩呈,刘 雪,陈孝彦,等.美国油气田VOCS排放估算方法分析 [J]. 油气田环境保护, 2019,29(4):29-32,69.
Sun E C, Liu X, Chen X Y, et al. Analysis of VOCs emission estimation methods in U.S. oil and gas fields [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2019,29(4):29-32,69.

[14] 蒋维楣,孔鉴泞,曹文俊,等.空气污染气象学教程 [M]. 北京:气象出版社, 2004.
Jiang W M, Kong J N, Cao W J, et al. Air pollution meteorology course [M]. Beijing: Meteorological Press, 2004.

[15] 邹长贵.面源模式中后退虚拟点源位置的固定化研究 [J]. 辐射防护通讯, 1991,(2):27-32.
Zou C G. Study on the fixation of retreat virtual point source positions in the non-point source model [J]. Radiation Protection Communications, 1991,(2):27-32.

[16] 毛恒青.气象条件对大气污染物扩散的影响 [J]. 山东气象, 1991,(4):9-13.
Mao H Q. Influence of meteorological conditions on the diffusion of air pollutants [J]. Shandong Meteorology, 1991,(4):9-13.

[17] 徐 敏,王卫国,蒋维楣.建筑物尾流区气流与污染物扩散的数值计算 [J]. 环境科学学报, 1999,(1):54-58.
Xu M, Wang W G, Jiang W M. Numerical simulation of slow field and dispersion in wake region of building [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1999,(1):54-58.

[18] HJ 1012-2018 环境空气和废气总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式检测仪技术要求及检测方法 [S].
HJ 1012-2018 Ambient air and stationary source emission—Specifications and test procedures for hydrocarbons, methane and nonmethane hydrocarbons portable total monitoring instrument [S].

[19] HJ 1230-2021 工业企业挥发性有机物泄漏检测与修复技术指南 [S].
HJ 1230-2021 Technical guide for leak detection and repair of volatile organic compounds in industries [S].

[20] HJ 733-2014 泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则 [S].
HJ 733-2014 Guideline for the determination of volatile organic compound leaks and uncovered liquid surface emissions [S].

[21] SH/T 3007-2014 石油化工储运系统罐区设计规范 [S].
SH/T 3007-2014 Design specification for tank farms of storage and transportation system in petrochemical industry [S].

[22] GB/T 3840-91 制定地方大气污染物排放标准的技术方法 [S].
GB/T 3840-91 Technical methods for making local emission standards of air pollutants [S].

[23] 张仁泉.小风和静风状态下连续体源大气扩散模式的理论推导 [J]. 中国环境监测, 1998,(5):39-41.
Zhang R Q. Theoretical derivation of the atmospheric diffusion model of a continuous volume source in conditions of light air and calm [J]. China Environmental Monitoring, 1998,(5):39-41.

[24] Khosrow Dehnad. Density Estimation for Statistics and Data Analysis [J]. Technometrics, 1987,29(4):495.

[25] 崔立鑫,董俊敏,白 亮,等.油气田站场储罐 VOCs 排放核算研究 [J]. 现代职业安全, 2024,(4):22-25.
Cui L X, Dong J M, Bai L, et al. Study on VOCs emission calculation of oil and gas field station tanks [J]. Modern Occupational Safety, 2024,(4):22-25.

[26] Turner D B.A diffusion model for an urban area [J]. J. Appl. Meteo., 1964,3:83-91.

作者简介: 刘建雄(1998-),男,甘肃通渭人,兰州大学硕士研究生,主要从事环境影响评价与城市气候研究.ljianxiong2023@lzu.edu.cn.