美国油气田 VOCs 排放估算方法分析

孙恩呈1 刘雪2 陈孝彦3 韩卓1 王永强2

(1. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司技术检测中心; 2. 中国石油大学(华东)化学工程学院; 3. 中国石化能源管理与环境保护部)

摘 要 分析了挥发性有机物(VOCs)在油气田开发建设期和油气生产期的排放来源、过程、形式及工况;调研美国油气田 VOCs 排放估算方法,介绍了烟道取样法、排放系数法、模型法和物料衡算法 4 种常用方法。通过比较国内外油气田 VOCs 排放现状及目前存在的问题,提出合理化建议,为提升我国 VOCs 的治理水平提供参考。

关键词 美国油气田;挥发性有机物;源解析;估算方法

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.04.008

文章编号: 1005-3158(2019)04-0029-04

0 引言

挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, VOCs)是指参与大气光化学反应的有机化合物,或者 根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。大 气污染防治"十三五"规划中明确提出在重点区域、重 点行业推进 VOCs 排放总量控制。有效控制 VOCs 已经成为现阶段我国大气环境治理领域中的重点问 题。因此,在环境管理的各个环节都需对 VOCs 排放 实行精细化管理[1]。国外对油气田 VOCs 排放进行 了广泛深入的研究,出台了一系列适用于油气田企业 的限制大气污染物排放的法律法规和标准、相应的监 测手段和评价方法。目前,国内对油气田 VOCs 排放 和控制尚处于摸索阶段,对其排放环节、估算方法和 污染控制措施缺乏系统的研究。本文重点解析油气 田 VOCs 排放来源,介绍美国油气田企业常用的排放 核算方法。在此基础上,针对国内油气田 VOCs 排放 现状,选择可能适用于我国的估算方法,以期为我国 油气田 VOCs 排放核算提供借鉴。

1 油气田 VOCs 排放源

油气田企业油井、站点数量多,分布广,导致 VOCs排放点成千上万,VOCs排放无规律,浓度变化 较大,成分复杂,估算治理难度较大。

油气田开发主要包括开发建设期和油气生产期两个阶段,两者均涉及 VOCs 排放问题。本文从源强产生的角度,对项目开发过程中主要 VOCs 污染源进行归类解析[2-3],见表 1。

表 1 油气田开发主要 VOCs 污染源解析

表 1 油气出升发王要 VOCs 污染源解析				
阶段	过程解析	排放形式	排放工况	
开发建设期	钻井过程中无组织工艺废气(泥浆循环系统振动筛、脱气器和泥浆池等)	无组织	正常	
	柴油机燃烧燃料产生的 烟气	无组织	正常	
	井喷事故	无组织	非正常	
	测井、评价、试采等阶段产 生的废气	无组织	正常	
油气生产期	加热炉、内/外燃机等供热 设施燃烧燃料产生的烟气	有组织	正常	
	火炬燃烧燃料产生的烟气	有组织	正常	
	油气初加工过程中(醇脱水单元、硫回收、烃类回收等)无组织工艺废气	无组织	正常	
	机泵、阀门、法兰、抽油机盘 根等设备动、静密封处泄漏	无组织	正常	
	储存过程损失(原油缓冲罐、储油罐等大、小呼吸、超压时损失)	无组织	正常	
	装卸过程损失(罐车装卸原油过程中损失)	无组织	正常	
	废水集输、储存和处理处 置过程逸散	无组织	正常	
	采样过程损失(井口、缓冲 罐等进行原油样品采集)	无组织	非正常	
	循环水冷却系统逸散	无组织	正常	
	检维修过程中损失	无组织	非正常	
	油井作业过程中排放	无组织	正常	

孙恩呈,2008年毕业于天津科技大学环境工程专业,硕士,现在中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司技术检测中心主要从事油田环保监测与科研工作。通信地址:山东省东营市西二路 480 号,257000。E-mail:sunencheng@163.com。

由表 1 可知,在油气田开发全过程中,各环节工作内容多、工序差别大、施工情况多样、设备配置不同,VOCs 排放情况复杂,储罐损失、装卸损失、设备泄漏、废水收集和处理过程逸散等是重点排放源。

2 美国 VOCs 排放估算方法

VOCs 的有效控制,其源项分析和排放量核算是 关键。美国结合行业特点,总结了不同的 VOCs 核算 方法^[4]。本文主要介绍烟道取样法、排放系数法、模 型法及物料衡算法 4 种美国常用的估算方法,并比较 其适用范围及优劣性。

2.1 烟道取样法

烟道取样法可用于工艺废气和燃烧烟气排放的估算。监测点位的选取要具有代表性(例如在设施的最大负荷工况时进行监测)。通过插入排气筒壁监测孔中的探头进行样品采集,然后送入实验室分析,依据污染物浓度和烟道烟气量计算污染物的排放速率。该方法可以在给定的时间内对一个特定设备的大气污染物排放量进行准确地计算,但仅能提供取样时所在特定工况下排放情况的瞬时状态,而不能反映其随时间的变化[5]。

烟道取样法 VOCs 排放速率计算见公式(1)。

$$E_X = C_X \times Q/267\ 100$$
 (1)

式中: E_X 为污染物 X 的排放量, mg/h; C_X 为污染物 X 烟道气体浓度, mg/m^3 ; Q 为烟道气体体积流量, m^3/min 。

2.2 排放系数法

排放系数是相对于污染源的活动水平而得出的污染物的排放速率^[6],通常这些系数仅是从测试数据中得出的平均数据。基于排放系数法,美国环保署(EPA)提出了4种计算方法^[7]:平均排放因子法、筛选范围法、EPA相关法及特定单元相关法。采用这4种方法计算,需要对待测装置的所有设备元件进行分类统计,如:阀门、泵、压缩机、泄压阀、法兰、开口管线、采样口连接等的数量,以及设备中输送或储存介质的物性和操作条件等。

排放系数法排放量计算见公式(2)。

$$E_X = EF_X \times Q \tag{2}$$

式中: E_X 为污染物 X 的排放量, mg/h; EF_X 为污染物 X 的排放系数; Q 为产量, m^3/min 。

2.3 模型法

模型法适用于醇脱水装置、储罐、重油系统闪蒸 损失、脱硫装置 VOCs 和有害空气污染物(Hazardous Air Pollutant, HAP)的排放量估算^[8]。各种模型适用的场合见表 2。

表 2 各种模型的适用场合

模型	开发商	应用场合		
GLYCalc ^[9]	GRI	醇(甘醇和三甘醇单元)脱水 装置 ^[10]		
TANKS	API	液体储罐生产过程和呼吸损失 的排放量 ^[11-12]		
E&P TANK ^[13]	API/GRI	重油系统石油产品储罐闪蒸损 失或凝析气系统 ^[12]		
AMINECalc	API/GRI	胺基酸性气及天然气液相脱硫 单元		

模型的准确性和可靠性受所收集的数据的质量影响,在采用模型法进行计算时应注意输入数据的准确性。同时,模型法在计算时输入的是装置的具体信息,因此,其计算结果能代表某个装置的具体情况,较排放系数法更为准确。

2.4 物料衡算法

物料衡算法以物质守恒定律为基础,根据详细的工艺流程、设备特点及各物料之间的平衡关系来计算 VOCs排放量。

1)取代方程

取代方程适用于估算紧急放空口、气体驱动泵、压力/液位控制器、吹扫、井喷和试井的 VOCs 排放量计算[14-15],见公式(3)。

$$E_X = Q \times MW \times X_X \times 1/C \tag{3}$$

式中:MW 为气体摩尔质量,L/mol; X_X 为 X 的质量分数,%,C 为理想气体的摩尔体积,22.4 L/mol。

2)凝析气系统闪蒸损失排放方程

EC/R 算法^[16]用于计算进入储存容器时产生压力降时的闪蒸损失以及流体组成和压力的变化导致流体产生的闪蒸损失量,适用于估算蒸汽压为 162.1~516.8 kPa 的液体,可按公式(4)计算排放量。

 $E_X = K_X \times Q \times \delta_{\text{oil}} \times X_X \times Y_V \times D \times 42$ (4) 式中: K_X 为 VOCs 的平衡率,%;Q 为处理的冷凝液的体积,L; δ_{oil} 为冷凝液的密度,g/m³; Y_V 为闪蒸气体的摩尔分数,%;D 为年运行时间,h;42 为系数,无量纲。

3)装载损失方程

装载损失方程适用于计算液体输送到罐车过程的 VOCs 排放量,见公式(5)。

$$E_{\text{VOCs}} = 12.46 \times \frac{S \times P_V \times MW_V \times Q}{T}$$
 (5)

式中: $E_{\text{VOC}s}$ 为 VOCs 排放量,mg/h;S 为饱和系数,无量纲; P_V 为储存温度下储罐内物料的实际蒸汽压,kPa; MW_V 为蒸汽分子量,mol;Q 为装载物料的体积, m^3 ;T 为罐内储存物料的温度, \mathbb{C} 。

4)火炬 VOCs 的排放

计算向火炬排放含 VOCs 废气的污染源的最终 VOCs 排放量,取决于气体处理效率和火炬的去除效率(DRE),见公式(6)。

$$E_X = Q \times Y_X \times \frac{1}{C} \times MW_X \times \left(1 - \frac{DRE}{100}\right) \quad (6)$$

式中:Q 为气体处理效率, m^3/h ; Y_X 为出口气体中污染物 X 的摩尔分数,%; MW_X 为污染物 X 的摩尔质量,g/mol; DRE 为去除效率,%。

采用物料衡算法要对生产工艺过程等情况有比较深入的了解,并全面掌握所需的基础数据,才能尽可能准确地计算出排放量。当具体数据缺失而采用假设数据时,该方法的准确度可能低于排放系数法。

分析比较上述 4 种美国常用的 VOCs 排放估算方法,可以得出:对于单一设备,烟道取样法通常优于排放系数法;对一个污染源类别进行估算,或在污染源数量巨大且缺乏设备排放资料的情况下,通常采用排放系数法;模型法和物料衡算法的使用情况受方程的复杂性、所收集数据的类型以及设备中加工产品的多样性影响,其准确性和可靠性取决于收集的数据的精准度。

3 国内油气田 VOCs 排放估算现状

《大气污染防治行动计划》中明确提出"加大综合治理力度,减少污染物的排放",其中 VOCs 是首要控制污染物。油气田作为 VOCs 的重要排放源,国内对其 VOCs 的排放和控制研究较少,对排放环节、估算方法和污染控制缺乏系统的分析研究。

3.1 与石化企业比较

国内石化企业已经有比较成熟的 VOCs 污染源排查方法,国家先后出台了《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》《石化企业泄漏检测与修复工作指南》,明确了石化行业 VOCs 污染源的普查范围及排放量估算方法。但石化企业与油气田企业排放源在储存介质、运行工艺、外界环境等方面存在一定差异,见表 3。因此,财政部、环保部出台的《石油化工行业 VOCs 排放量计算方法》不适用于油气田各种排放源。为此,有必要结合油气田排放源自身特点,开展 VOCs 排放量的核算研究。

表 3 国内石化企业与油气田企业排放源差异

排放源 -	差异性	
雅双 娜	石化企业	油气田企业
	低温原油	高温原油
储罐损耗	成品油	含水采出液
	自由液面	固定液面连续进出液
	低温原油	高温原油
装卸油挥发	成品油	含水采出液
	液下装卸	液下/液上装卸
污油(水)池挥发、	低温原油	高温原油
罐车途损、密封点泄漏	成品油	含水采出液

3.2 与国外油气田企业比较

国内外油气田企业在来液含水、油品性质、工艺流程等方面差异较大^[17],见表 4。

表 4 国内外油气田企业排放源差异

项目	国内	国外
含水率/%	90 左右	40 左右
处理温度/℃	40~90	25~50
工艺流程	流程复杂,原油经三相分离器、沉降罐、除油罐等一系列装置。	流程简单,原油仅经过三相分离器,停留时间约0.5 h。

由表 4 可知,国外相关估算方法不能直接用于国内油气田 VOCs 排放量的计算。在借鉴美国估算方法的实践工作中,要以国内的实际情况为基础,应进一步开展机理研究,修正损耗模型和系数,以期为国内油气田企业 VOCs 的有效控制提供基础数据。

4 结论与展望

1)油气田 VOCs 排放源较多,储罐损失、装卸损失、设备泄漏、废水收集和处理过程逸散等是重点排放源;油气田开发涉及的工艺、设备较多,点多面广,治理难度较大,选用合适的核算方法进行源头和过程控制是治理的关键。

2)油气田企业工艺流程、原料、产品及装置设备 同石化企业及其他企业有着很大的区别,应结合油气 田企业的特点,总结出适用于油气田的核算方法。

3)本文总结了美国油气田 VOCs 排放的 4 种估算方法,各有优劣,适用范围也不同,在借鉴应用之前还需注意单位的转化。

4)结合国内油气田自身特点、可达到的监测手段等,选择不同的方法,全面分析产生排放的工艺环节, 找准排放源,再选用最适合的核算方法和模型,才能 对国内油气田排放源强进行科学、公正的核算。

参考文献

- [1] 邵敏,董东.我国大气挥发性有机物污染与控制[J]. 环境保护,2013,41(5):25-28.
- [2] 孟凡伟,周学双,童莉,等.油气田开发业挥发性有机物排放来源及控制措施[J].油气田环境保护,2015,25(3):32-34.
- [3] 周娟,张海玲,邱奇.油气田挥发性有机物的来源及控制措施[J].油气田环境保护,2017,27(6):27-28.
- [4] PLACET M, MANN C O, GILBERT R O, et al. Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review [J]. Atmospheric environment, 2000, 34 (12/13/14):2183-2204.
- [5] U.S. Environmental Protection Agency. Preferred and alternative methods for estimating air emissions from oil and gas field production and processing operations [R/OL]. (1999-09-03) [2019-04-20]. https://19january2017snapshot. epa. gov/sites/production/files/2015-08/documents/ii10.pdf.
- [6] American Petroleum Institute. Calculation workbook for oil and gas production equipment fugitive emissions[R]. API 4638, 1996.
- [7] BARTOSZCZUK P, HORABIK J. Tradable permit systems:considering uncertainty in emission estimates [J]. Water, air, & soil pollution:focus, 2007, 7(4/5):573-579.
- [8] LAWLOR R C. Amplification factor of an information retrieval system [J]. Jurimetrics journal, 1975, 15 (4): 289-302.
- [9] MORRELL C J, SLADE P, WARNER R, et al. Clinical effectiveness of health visitor training in psychologically informed approaches for depression in postnatal women:

- pragmatic cluster randomised trial in primary care [J]. BMJ, 2009, 338(7689):276-279.
- [10] ENGLAND G, CHANG O, WIEN S. Development of fine particulate emission factors and speciation profiles for oil and gas-fired combustion systems: annual technical progress report No. 2[R]. API, 2002.
- [11] 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].四川环境,2012,31(6):115-121.
- [12] DUPREY R L. Compilation of air pollutant emission factors [R]. N. C., U. S. Dept. of Health, Education, and Welfare, National Center for Air Pollution Control, 1968.
- [13] SAIDE P E, STEINHOFF D, KOSOVIC B, et al. Assessing methane emission estimation methods based on atmospheric measurements from oil and gas production using LES simulations [C]//American Geophysical Union. Fall meeting abstracts. 2017.
- [14] EKINS P, VANNER R, FIREBRACE J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: e-conomic and environmental implications [J]. Journal of cleaner production, 2007, 15(13/14):1302-1315.
- [15] KIRCHGESSNER D A, LOTT R A, COWGILL R M, et al. Estimate of methane emissions from the U.S. natural gas industry[J]. Chemosphere, 1997, 35(6):1365-1390.
- [16] BRANTLEY H L, THOMA E D, EISELE A P. Assessment of volatile organic compound and hazardous air pollutant emissions from oil and natural gas well pads using mobile remote and on-site direct measurements [J]. Journal of the air & waste management association, 2015, 65 (9):1072-1082.
- [17] 闫婧.油田原油性质变化特征研究[J].化工管理,2016 (35):202.

(收稿日期 2019-03-14) (编辑 郎延红)

广告索引

石油石化污染物控制与处理国家重点实验室 中原油田分公司环保监测总站 中原油田分公司清洁生产审核中心 中原气服 LDAR 检测项目 封 二 前插一 前插二

前插三前插四

前插五前插六

后插二 后插一 封 三