

石油储运过程 环境污染控制

夏永明 孙良康 编译



中国石化出版社

石油储运过程 环境污染控制

夏永明
孙良康 编译

6.17

中国石化出版社

(京) 新登字048号

内 容 简 介

本书着重介绍石油、天然气及其产品在储运过程中的环境污染控制。其内容包括：环境管理、废水处理、油气回收和处置、固体废物处置、噪声防治及安全消防等问题。本书特别对溢油的防治及其对环境的影响做了专门的论述。

本书适用于石油炼厂、天然气田、油库、加油站从事石油、天然气储运和环境保护的科技管理人员阅读。对于涉及油品储运的有关人员，也有一定的参考价值。

石油储运过程环境污染控制

夏永明 编译
孙良康

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码：100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 7印张 157千字 印1—2500

1992年6月北京第1版 1992年6月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-199-1/TE·032 定价：3.70元

目 录

第一章 概 论	1
第一节 大气污染控制	2
一、石油储运系统烃蒸汽的排放对健康的危害	2
(一)直链烃	2
(二)脂环烃	3
(三)芳烃	4
第二节 烃类逸散的测定方法	6
第二章 石油及油品的储存	8
第一节 浮顶罐	11
一、外浮顶罐	13
(一)外浮顶罐的密封	13
(二)外浮顶罐的损耗估算	18
二、内浮顶罐	20
(一)内浮顶罐的损耗	20
(二)内浮顶罐损耗估算	22
第二节 固定顶罐	24
一、固定顶罐损耗的估算方法	24
(一)小呼吸损耗的估算公式	24
(二)大呼吸损耗的估算公式	25
第三节 压力罐	26
第四节 石油及油品储存中蒸发损失的控制	27
一、固定顶罐改为浮顶罐	27
二、塑料微球	27
三、油气回收	28

第五节 贮罐减少油气逸散的操作与维护	30
一、贮罐的管理和泄漏的检查和防止	31
二、贮罐溢顶的检查和防止	33
三、溢油的防止	34
第三章 石油及油品的运输	36
第一节 油船装卸时的油气控制	36
一、惰性气体系统	36
二、油舱的清洗	37
三、油舱装油时油气逸散的控制	37
四、油舱装油时油气逸散量的计算	38
五、油舱装油时油气的泡沫屏障	39
第二节 油品运输装卸时的油气控制	41
一、槽车装卸时的油气控制	42
二、槽车装油的油气焚烧装置	44
三、加油站贮罐的油气回收和处理系统	46
四、汽油加油站油气污染控制系统	49
五、加油站的油气回收系统	51
六、苯装车时的油气控制系统	54
七、汽车槽车卸油时的油气控制系统	56
八、装卸油系统的油气回收类型	58
(一)活性炭吸附	58
(二)热力氧化	59
(三)冷冻	59
(四)压缩-冷冻-吸附	60
(五)压缩-冷冻-冷凝	60
(六)贫油吸附	60
第四章 天然气的液化及其储运	62
第一节 天然气的液化	62
第二节 天然气的储存及运输	65
第三节 天然气的环境问题	66

第五章 石油储运系统污染控制	69
第一节 石油库空气污染的控制	69
(一)原油库空气污染控制.....	69
(二)成品油库空气污染控制.....	71
(三)油库管道及机泵的烃类污染.....	72
第二节 水污染的控制	73
一、石油库水污染的控制	73
(一)原油库水污染的控制.....	74
(二)成品油库水污染的控制.....	74
(三)贮罐罐底切水的水质.....	75
(四)油罐密闭切水系统.....	75
二、压舱废水处理	76
(一)避免含油压舱废水排放的方法.....	77
(二)压舱废水处理.....	84
(三)油库的废水处理设施.....	104
第三节 固体废料的处置	106
一、填埋	107
二、土地处理	108
(一)适用于土地处理的固体废物.....	108
(二)土壤和水文条件.....	109
(三)气候.....	110
(四)场地选择和地形.....	110
(五)土壤中的生物降解.....	110
(六)监测.....	111
(七)处理带的概念.....	112
(八)监测类型.....	112
(九)监测设施.....	114
(十)土地处理的管理.....	115
(十一)土地处理的有效期限.....	116
第四节 噪声控制	118

一、加热炉	120
二、机泵	123
三、控制阀	124
四、管道	126
五、压缩机	127
六、放空	128
七、火炬	128
第六章 溢油的防治	131
第一节 溢油的监测	131
一、外观检查	132
二、探头检查	132
三、同位素跟踪	132
第二节 陆上溢油	133
一、油罐	133
二、防火堤的设置	133
三、贮罐切水和清洗	134
四、防止管道的泄漏	134
(一)防止埋地管道、阀门和配件泄漏的措施	134
(二)防止地上管道、阀门和配件泄漏的措施	135
五、防腐措施	135
第三节 控制陆上溢油对地下水的污染	137
一、地下水流	137
二、地表下油的迁移	138
(一)油滞留区中油的迁移	138
(二)在地下水位线顶部油的迁移	139
(三)含水层中油的迁移	139
三、污染的防治措施	141
(一)地表防护措施	141
(二)地下防护措施	141
四、监视溢油对地下水的污染	143

五、地下溢油的回收方法	144
(一)单泵系统	144
(二)双泵系统	144
(三)溢油回收后的环境恢复	145
第四节 水上溢油	146
一、油轮事故	146
二、限制扩散	150
(一)拦油栅	150
(二)活塞膜化学药剂	157
(三)喷洒硫磺——油聚集剂	158
(四)喷洒聚异氰酸酯和聚酰胺	159
(五)空气帘	159
三、水面上浮油的回收	161
(一)吸附剂	161
(二)撇油	162
四、水面漏油的处置	165
(一)燃烧方法	165
(二)投加分散剂	165
(三)沉降	167
五、溢油清除能力的计算	167
六、溢油在环境中的行为	173
第七章 安全与消防	178
第一节 安全对策	178
一、设备的安全管理	178
二、抗静电对策	179
(一)添加抗静电剂	179
(二)抗静电对策	179
三、液泛的对策	182
四、火源的管理	183
(一)处理火源的对策	183

(二)燃料对策	184
(三)蒸汽的去除	186
四、防爆装置	186
五、漏油的检测	186
(一)漏油检测器的安装	186
(二)可能检测的物质	187
(三)装置的构成	187
六、通讯联络	187
七、防灾通道及安全口	187
(一)防灾通道	187
(二)安全口	187
八、油品储运安全的计算机管理	188
第二节 消防	189
一、液态燃烧	189
二、消防设备	191
(一)泡沫灭火设备	191
(二)卤素化合物灭火设备	196
三、消防措施	196
(一)油品码头的消防	196
(二)锥顶罐消防	198
(三)浮顶罐消防	200
(四)装卸油台的消防	201
四、火灾的几种类型	202
(一)原油罐火灾	202
(二)其他油罐火灾	203
(三)防油堤内的火灾	203
(四)炼油厂罐区发生火灾的实例	203
主要参考文献	216

第一章 概 论

随着石油加工工业的发展，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，越来越严重地对环境造成了污染，威胁着人类的生存。

石油主要是由烃类组成的一种复杂混合物，除此以外还含有少量氧、氮、硫等其它化合物。烃一般按其结构可分为4类——正构烷烃、异构烷烃、环烷烃及芳烃。石油包括从瓦斯气至石蜡很宽的正构烷烃，最主要的异构烷烃以 C_{10} 和 C_{20} 为最多。环烷中以环戊烷和环己烷为最多。石油中含有不同的芳烃，包括 $C_6 \sim C_9$ 苯的衍生物、双环芳烃和三环芳烃以及多环芳烃。例如茈、蒽、并三苯等。低分子烃易溶于水，芳烃比相同沸点的链烷烃在水中的溶解度高。

石油的毒性是溶解芳烃的函数，尤其是双环和三环芳烃，而特别有毒的是这些芳烃的甲基衍生物，例如二、三甲基甲烷。燃料油中的 $C_{10} \sim C_{17}$ 芳烃比原油中要高许多，所以燃料油的毒性比原油大。溶解芳烃对于生物体的致命浓度为 $0.1 \sim 100 \text{ ppm}$ ，而生物幼体要比成体对芳烃的敏感度高 $10 \sim 100$ 倍。在海水中油的浓度达 100 ppb 就可能污染贝类。烃能进入生物的食物链积聚，但生物在离开污染区后，本身能净化这些污染物。

为此，本书试图汇集近年来石油储运中污染控制及环境保护方面的各种资料，较系统地介绍国内外石油储运及装卸

油站的环境保护技术和最新进展。使读者对石油储运及装卸油站的环境保护技术的最新进展有一个总括的认识和了解。

第一节 大气污染控制

一、石油储运系统烃蒸气的排放对健康的危害

在石油储运系统，有下列几种烃类排放到大气：

(1) 直链烃。为碳原子相互结合成链状结构的烃，有支链或无支链，有饱和烃或不饱和烃。如，丙烷、十二烷、2-甲基1,2-丁二烯等。

(2) 脂环烃。与脂肪族化合物具有相似结构的环状化合物，如环己烷、环戊烷等。

(3) 芳烃。是含有一个或多个由6个碳原子和6个氢原子组成的苯环，如苯、甲苯、联苯等。

(4) 酚类。在芳烃的苯环上有一个或多个羟基，如2,6-二甲基苯酚等。

(5) 多环芳烃。有两个或两个以上苯环的烃，也可为杂环（如结合成苯环的除碳原子外还含有其它元素的原子），如苯并芘、菲等。

(一) 直链烃

直链烃在生物和生物化学上其惰性较大。低碳烷烃除甲烷和乙烷外，在5~1000ppm浓度范围内对人有轻微的麻醉作用和对中枢神经具有抑制作用。甲烷和乙烷在空气中即使达高浓度（除达窒息或爆炸浓度）也不会对健康造成危害。如吸入高浓度 $C_5 \sim C_7$ 烷烃，可能会引起麻醉、痉挛或死亡， $C_5 \sim C_7$ 烷烃比烯烃和炔烃毒性大得多。曝露在空气中的乙炔、乙烯和丙烯，对人体具有抑制作用，这些烃类医学上一直被用作麻醉剂。

通常， $C_5 \sim C_8$ 的无环烃的麻醉性，随碳原子数的增加逐渐增强。直链烃与其它挥发烃一样会刺激皮肤和粘膜。由于人体接触单一烷烃蒸气不是经常出现的，因此美国国家职业安全与健康学院（NIOSH）推荐一个时间加权平均浓度 $350\text{mg}/\text{m}^3$ ，作为戊烷、己烷、庚烷和总烷烃混合物的职业安全健康的限度。该浓度限度相当于120ppm戊烷、100ppm己烷、85ppm庚烷或75ppm辛烷。NIOSH还推荐一个对于 $C_5 \sim C_8$ 单独烷烃或混合物的 $1800\text{mg}/\text{m}^3$ 的15min最大允许浓度。由于烷烃能引起中枢神经急性致昏和长期神经紊乱的慢性昏迷。所以制订标准加以限制。

C_9 以上的直链烷烃在环境常温下不会大量挥发，因而不致发生吸入烃蒸气而引起对健康的危害。美国政府和工业卫生会议制订200ppm壬烷(C_9)为最低限值，是根据模拟其它烃类得出的数值。

挥发性直链烷烃和脂环烃对人及动物不具有致癌或引起畸型和发生诱变的作用。而某些长链烷烃(C_{11} 或 C_{11} 以上)可能成为致癌物。

低分子量的烃会影响脂类化合物、蛋白质和细胞膜的表面张力及导电性。一般低分子支链烷烃异构物比直链烷烃的活性和毒性都低。

动物试验表明，丙烷、丁烷和异丁烷对心脏功能具有抑制作用。其影响表现为：使心脏收缩作用，主动脉压力、心跳次数和心脏输血量均有降低，但增加了肺部血管的阻力。空气中的最低允许浓度为3% (V)。

(二) 脂环烃

脂环烃对人的致昏作用与直链烃相似，但其致昏性（与无环烃相比）在碳原子数和不饱和程度方面没有相关性。脂

环烃一般具有麻醉性，对中枢神经有抑制作用，高浓度时会引起窒息。

脂环烃不会在人体中聚积，大多数环烷烃吸入人体后能很快呼出，被新陈代谢掉，最后从尿中排出。

(三) 芳烃

1. 苯

苯蒸气具有毒性，其最低容许浓度为25ppm，无论是急性或慢性接触于100ppm浓度苯蒸气中，都会影响中枢神经系统和其它系统。引起的症状为：头晕目眩、精神错乱、麻醉等。对中枢神经的刺激，还会引起麻痹，对粘膜刺激易造成肺气肿，皮肤起疱和麻痹性痴呆。苯在体液组织中可溶性非常高。由于苯的蒸气压高，在接触中，可在几分钟内通过肺快速呼出，并通过胃浓缩于尿中。

长期接触苯蒸气可以诱发白血病、染色体失常和造血机能异常等症状。浓度为20~50ppm的长期接触会使血液变异。而浓度为60~105ppm的长期重复性接触会使这一变异加剧。

短期接触于100ppm苯蒸气中，对人粘膜产生刺激，人在3000ppm蒸气浓度下能坚持0.5~1h；在7500ppm苯蒸气浓度下0.5~1h对人会有危险，而在20000ppm浓度下5~10min会致命。

2. 甲苯和二甲苯

甲苯、二甲苯对皮肤和粘膜（包括对呼吸道及眼结膜）都有刺激性。同苯一样，这些化合物对血液、造血器官和神经系统将产生影响。

人在浓度为50~100ppm的甲苯蒸气中，短期接触不会有影响；在200ppm浓度中接触8h，具有轻度的疲劳、乏力和

感觉异常；在400ppm浓度中接触8h，症状同上，还会引起精神错乱；在600ppm浓度中接触8h，症状同上，还要加上恶心、头痛、眩晕、走路摇晃、瞳孔放大；在800ppm浓度下接触8h，症状同上，还会引起神经、肌肉疲劳和失眠。

3. 酚类

酚类在原油和石油馏分中普遍存在。酚类化合物是酸性的，直接接触对皮肤、眼睛和角膜有腐蚀性。当直接接触或曝露发生时，酚极易进入人体内。

(1) 苯酚。苯酚通过皮肤、呼吸和食物几个途径极易进入体内。由于苯酚的挥发性低和特殊的臭味，所以在常温下，不构成呼吸危害。高浓度直接接触时会引起皮肤和粘膜的烧伤。曝露于酚蒸气中引起的症状为：恶心、呕吐、呼吸困难、肺气肿、头痛、晕眩、痉挛、视觉不清和部分麻痹。

苯酚对人的平均致死剂量为1.5g。据报道，从皮肤吸入1g就导致死亡。长期接触于苯酚蒸气中会导致肺和肝的失调。

美国有关部门规定，对于皮肤连续接触苯酚的时间加权平均浓度限度是5ppm。在动物试验中，苯酚已被证明是致癌和助癌物，但还没有被证明对人有致癌作用。

(2) 甲酚。甲酚存在于原油和各种馏分油及废水中。甲酚的活性大，氧化后在大气和水中会形成毒性大的苯醌和羟基苯。这些化合物在空气中的寿命为1天，在水中少于10天。甲酚的化学特性类似于苯酚，呈弱酸性并溶于水。

甲酚和苯酚相类似，浓度高时可以通过皮肤和粘膜吸收而引起严重的对人体生理组织的腐蚀和刺激。但急性吸入甲酚造成的危害可能性较小，因为甲酚的蒸气压低并具有特殊的臭味，在其蒸汽浓度达到危险浓度以下时，就会引起人们

的警觉。美国规定每周工作40h,接触的甲酚浓度限度为5ppm;联邦德国的规定要比美国严格得多,在每4h范围内,甲酚浓度超过0.15ppm,不能多于1次。

4. 多环芳烃

多环芳烃对人体有害,大多数是致癌的。引起的症状包括:皮肤、肺、膀胱和阴囊癌症、接触性皮炎、皮肤过敏、色素沉着和痤疮。

石油组分中的多环芳烃是通过高温合成和高温分解两个途径形成的。高温合成包括在高温缺氧的条件下形成多环芳烃,即使低分子量的烃(如甲烷)也可以生成多环芳烃。当温度超过500℃,碳-氢和碳-碳键断开,形成的游离基再经过脱氧作用,形成多环芳烃。

高温分解是在高温低氧的条件下,破坏烷烃的分子,形成不稳定的分子和官能团,最后生成多环芳烃。多环芳烃易被吸附或冷凝于颗粒上,并通过呼吸或皮肤的吸附而进入人体。石油储运系统、原油罐区、发动机及汽车尾气、锅炉尾气等都会排出多环芳烃。

多环芳烃是较大和较重的分子,在炼厂蒸馏过程中多存留在渣油和沥青中,而在其它油品中含量极少。

第二节 烃类逸散的测定方法

测定烃类逸散的基本方法,是采用API的密度差法。该方法是根据储存油品的密度差变化来测定逸散量。当有逸散发生时,则贮罐中剩余油品的密度增大,具体的测定包括以下步骤:首先重复测定在给定时间周期中贮罐内油品的密度变化,并用试验测得与油品损耗百分率相关的系数,再确定密度-逸散因数 F 。

一旦知道在已知储存状态下，特定油品的密度-逸散因素，根据测得的油品密度变化，可用下式计算出蒸发损失率 E ：

$$E = 0.283 \frac{D \cdot V_i \cdot P_i}{F \cdot T}$$

式中 E ——蒸发损失率，kg/d；

V_i ——起始储存容量， m^3 ；

T ——测定周期，d；

F ——密度-挥发因数，g/ml/%；

D ——油品的斯托克斯密度差($P_f - P_i$)，g/ml；

P_i ——油品起始斯托克斯密度，g/ml；

P_f ——油品最终斯托克斯密度，g/ml。

当逸散量不大时，测定必须非常准确。传统的方法是用取样器来取油样，用密度瓶测定密度。新近开发的振荡管式密度器，可将密度测定数据精确至小数点后6位，并且可用它直接从罐中提取油样。由于测定方法简便，可以增加测定次数，因而提高了数据统计的准确性。

第二章 石油及油品的储存

通常炼油厂和油库储存有大量的石油及其产品。炼油厂有各种不同的原油、中间产品和成品油的贮罐，以便能将原油适量、持续地供给蒸馏装置，保证均衡地向中间加工装置进料。油品装运前储存在成品油罐中，以调节市场的需求。有两种类型的石油库，一种是原油库，另一种是成品油库。原油库又分为陆上油库和海上油库。

石油贮罐的油气逸散是对大气的一个重要污染源。其逸散量与贮罐所在地的气温气压变化，油罐的进出油操作、油品的挥发性、日照辐射及油罐的机械状况有关。

贮罐的合理设计将能极大地控制油气的逸散，一般在石油工业中，使用5种基本类型的贮罐，即内浮顶罐、外浮顶罐、固定顶罐、可变空间罐和压力罐。这些贮罐的适应性很大程度上取决于所储存油品的挥发性。表2-1列举了油品的贮罐类型。

为计算从石油贮罐中逸散的油气，采用下列假设：

- (1) 进料和产品均为1个月的贮量；
- (2) 只有原油和汽油的储存，才造成大量的烃类的挥发，轻质燃料油的储存只造成少量的挥发。
- (3) 重质燃料油的储存和高挥发性油品的压力储存，只会造成可以忽略不计的烃类挥发；
- (4) 原油、汽油和燃料油储存在浮顶罐中，其烃类逸散系数如下：