

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020021901

王国龙, 董有智, 赵鹏, 等. 基于遥感 FTIR-扩散模式反推模型的中国北方某石化企业石脑油罐区 VOCs 源强反演[J]. 环境化学, 2021, 40(6): 1877-1884.

WANG Guolong, DONG Youzhi, ZHAO Peng, et al. Inversion research in VOCs source emission of naphtha tank farm in a petrochemical enterprise in North China [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (6): 1877-1884.

## 基于遥感 FTIR-扩散模式反推模型的中国北方某石化企业石脑油罐区 VOCs 源强反演\*

王国龙<sup>1</sup> 董有智<sup>2</sup> 赵鹏<sup>3</sup> 高少华<sup>1\*\*</sup>

(1. 中国石化安全工程研究院, 青岛, 266000; 2. 中国石化管道储运有限公司科技研发中心储罐技术研究所, 徐州, 221008; 3. 中国石化管道储运有限公司天津输油处, 天津, 300451)

**摘要** 储罐是石化企业最常用的生产装置, 更是最主要的无组织排放源之一, 自储罐排放的无组织排放 VOCs, 一方面降低了油品质量、造成了资源的大量浪费, 另一方面排放的大气污染物也严重危害了人们的生命健康和生态环境. 针对于石化罐区无组织排放 VOCs, 建立了同时具备遥感 FTIR 和扩散模式反推法两者优势的源强反演模型, 并在我国北方某石化企业 20 万 m<sup>3</sup> 石脑油罐区进行了 6 d 的外场监测, 详尽的检验源强反演模型的实际应用状况, 同时为我国石油化工有限公司储罐区 VOCs 排放特征提供参考, 为工业面源 VOCs 排放量计算方法的构建提供数据支撑. 研究结果表明, 该石脑油罐区 VOCs 排放体量大, 对周边大气环境影响明显; 以扣除背景点的受体点 VOCs 作为该罐区的 VOCs 排放化学成分谱, 其体积浓度百分比分别为: 乙烯 (8.48%)、乙烷 (22.73%)、丙烷 (10.35%)、异丁烷 (8.10%)、己烷 (7.11%)、庚烷 (24.22%)、甲基叔丁基醚 (6.90%); 根据源强反演模型, 20 万 m<sup>3</sup> 石脑油罐区的 VOCs 排放量约为 0.41 g·s<sup>-1</sup>, 比指南公式法计算结果高 45%, 分析是由于指南公式法相关系数尚未实现“本土化”及监测时段的气象条件共同造成的.

**关键词** 遥感 FTIR-扩散模式反推模型, 储罐, 源强反演, 挥发性有机物.

## Inversion research in VOCs source emission of naphtha tank farm in a petrochemical enterprise in North China

WANG Guolong<sup>1</sup> DONG Youzhi<sup>2</sup> ZHAO Peng<sup>3</sup> GAO Shaohua<sup>1\*\*</sup>

(1. Sinopec Research Institute of Safety Engineering, Qingdao, 266000, China; 2. Sinopec Pipeline Storage and Transportation Co., Ltd. Science and Technology Research Center, Xuzhou, 221008, China; 3. Tianjin Oil Transportation Office of Sinopec Pipeline Storage and Transportation Co., Ltd, Tianjin, 300451, China)

**Abstract** Storage tank is the most commonly used production device in petrochemical enterprises, and also one of the most important unorganized emission sources. On the one hand, the unorganized VOCs emission from the storage tank reduces the quality of oil products and causes a large amount of waste of resources, on the other hand, the emission of air pollutants also seriously endangers people's life, health and ecological environment. In view of the unorganized VOCs emission from the petrochemical tank farm, a source strength calculation method with the advantages of both remote sensing FTIR and inverse dispersion modeling was established. Six-day field monitoring was carried

2020年2月19日收稿(Received: February 19, 2020).

\* 中国石油化工股份有限公司炼油事业部项目(CLY17073)资助.

Supported by Refining Division of China Petroleum & Chemical Corporation (CLY17073).

\*\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 0532-83786501, E-mail: gaosh.qday@sinopec.com

out in a tank farm of a petrochemical enterprise in northern China to test the actual application of the source strength calculation method in detail, and to provide a reference and data support for the VOCs emission characteristics of the tank farm. The results showed that the VOCs emission volume in this area was large, which had a significant impact on the surrounding atmospheric environment; Taking VOCs subtracted in background from those in receptors as the emission chemical composition spectrum of VOCs in the tank farm, the volume concentration percentages of VOCs were ethylene (8.48%), ethane (22.73%), propane (10.35%), isobutane (8.10%), hexane (7.11%), heptane (24.22%) and methyl tert butyl ether (6.90%); According to the source strength calculation method, the VOCs emission of the tank farm was about  $0.41 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ , which was 45% higher than the calculation result of the guide formula method, owing to the influence of the unlocalized emission factor and the changeable meteorological conditions.

**Keywords** remote sensing FTIR-inverse dispersion modeling, storage tank, source strength, volatile organic compounds.

石化企业是国民经济的支柱产业,给国民带来了极大的能源和经济利润,同时也属于重大的污染源.其中大气污染以无组织排放为主,污染物主要是种类繁多的挥发性有机污染物(VOCs).挥发性有机污染物(VOCs)是一类常见的大气污染物,是臭氧和二次有机气溶胶的重要前体物<sup>[1-2]</sup>,本身也具有毒理特性,对人体肝脏、血液健康等具有剧烈的生理毒害作用<sup>[3-4]</sup>,部分污染物三氯甲烷、四氯乙烯、苯等对人体甚至有致癌、致畸、致突变作用<sup>[5]</sup>,其污染物排放清单和污染物排放特征研究引起国内外学者的广泛关注.

储罐是石化企业最常用的生产装置,更是最主要的无组织排放源之一,据统计,我国每年约有千万吨级的 VOCs 从有机液体储罐挥发到大气中<sup>[6]</sup>;美国 2003 年的一份调查显示,在美国 18 家石油公司各项污染源 VOCs 排放量中,储存过程中 VOCs 排放量约占总排放量的 29%<sup>[7]</sup>.自储罐产生的无组织排放 VOCs,一方面降低了油品质量、造成了资源的大量浪费,另一方面排放的大气污染物严重危害了人们的生命健康和生态环境,并带来了一系列的安全问题<sup>[8-10]</sup>.

目前世界各国自有其适用的储罐无组织排放 VOCs 定量方法,或是半经验半理论法,或是纯经验法,比如美国环保署 EPA 推荐方法、美国石油协会 API 经验法、日本资源能源厅方法等.我国亦于 2015 年出台了《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》,然而工作指南中的核算方法是以 EPA 推荐方法为基准的,相关参数也是基于美国储罐构造现状推导出的,而由于在原料品质、储罐设计标准和管理水平等方面的差异,并不能完全适用于我国.

扩散模式反推法,计算精准、需求污染源信息少、示踪气体扩散过程拟合效果好,是工业点源、面源污染物排放量核算的重要方法,在工业无组织排放源强特征研究中应用广泛<sup>[11-14]</sup>.然而传统的扩散模式反推法,多采用以电化学和气相色谱为主的定点采样分析方法,就其本身而言,具有采样分析过程复杂、耗费人力物力大、测量范围小、只能反映监测区域定时、定点、局部的监测结果,不能实现大范围区域环境监测,无法实现实时在线自动监测,不能满足及时、准确、全面反映环境质量动态和污染源动态变化的需求.

随着科技的进步,环境监测技术的发展,仪器分析以及计算机技术的广泛应用,各国科技工作者将遥感技术广泛应用于大气环境自动监测系统.本文以遥感 FTIR 技术为基础,提出了一种针对石化罐区 VOCs 源强的核算方法:基于遥感 FTIR 的扩散模式反推法<sup>[15]</sup>,旨在为我国石化罐区无组织排放 VOCs 核算方法的构建提供数据、技术支持.

## 1 实验部分(Experimental section)

### 1.1 源强反演模型构建

如果已知污染源下风向某点位的浓度及影响排放的相关信息,根据大气扩散理论,则可以计算出

污染源的排放量,这是传统扩散模式反推法的理论基础.与传统的扩散模式反推法相比,本文所建立的源强反演模型的创新点在于以遥感 FTIR 技术取代了传统的定点监测技术,摆脱了以电化学和气相色谱为代表的定点采样分析方法所带来的局限性,并同时保留了遥感 FTIR 监测技术与扩散模式反推法两者的优势.

FTIR 是一种基于光的干涉原理基础上进行了傅里叶变换的红外光谱监测技术,近年来,取得了迅猛的发展<sup>[16]</sup>.遥感 FTIR 能够实现大范围的环境监测,具有更强的实用性,在环境监测中具有良好的应用前景<sup>[17]</sup>,但在研究气体组分或颗粒物浓度时,遥感 FTIR 的测定结果只能获得光路积分浓度数据(path integrated concentrations),不能直接反应待测参数(如气体浓度)在空间的分布,应用受到了限制.

如果一个模型能够精准的模拟大气污染物的扩散过程,任何可以测量且与大气扩散模型及污染物排放量  $Q$  相关的指标都可以用来表征大气污染物排放量  $Q$ .光路积分浓度 PICs 即为一合适指标,既避免了遥感 FTIR 不能直接反应待测参数(如气体浓度)的难题,又发挥了光路积分浓度的优势,如避免了定点采样分析所带来数据波动性问题,可以进行大范围的现场监测、测量速度快、灵敏度高、反应大范围浓度变化等<sup>[18-19]</sup>.

扩散模式反推法成功的关键其一便在于选择合适的大气扩散模型,考虑到模型的工程适用性,选择工业上应用最为普遍且经过大量实验验证过的高斯模型.在工程应用中,多将石化罐区简化为面源进行处理,常用的面源模式计算方法主要有两种,即 ATDL 模式和虚点源模式后置法.相比更适用于城市尺度大范围计算的 ATDL 模式,后置虚点源法更适用于工业面源.

反演模型成功的关键其二在于光路积分浓度 PICs 与排放量  $Q$  之间联系的建立.由于高斯模式在数理上具有解析形式,极大的降低了 PICs 与  $Q$  之间关系建立的难度.即基于监测光路与主导风向垂直假设,将点式浓度沿监测光路积分,依托高斯大气扩散模型,则可构建公式(1):

$$Q_p = \frac{\pi u (\sigma_y + \sigma_{y_0}) (\sigma_z + \sigma_{z_0}) (C_L - C_b)}{\int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{y^2}{(\sigma_y + \sigma_{y_0})^2} + \frac{H^2}{(\sigma_z + \sigma_{z_0})^2} \right] \right\} d_y} \quad (1)$$

式中,  $u$  为  $H$  高度处平均风速 ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\sigma_y$  为水平方向扩散参数 ( $\text{m}$ ),  $\sigma_{y_0}$  为水平方向初始扩散参数 ( $\text{m}$ ),  $\sigma_z$  为垂直方向扩散参数,  $\sigma_{z_0}$  为垂直方向初始扩散参数 ( $\text{m}$ );  $C_L$  为受体光路监测浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}$ ),  $C_b$  为背景光路监测浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}$ ),  $x$  为顺风向距离 ( $\text{m}$ ),  $y$  为横风向距离 ( $\text{m}$ ),  $H$  为有效源高 ( $\text{m}$ ),  $Q_p$  为污染源监测时段的排放量反算结果 ( $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

## 1.2 实验方案

本研究所选取的 20 万  $\text{m}^3$  石脑油实验罐区,位于我国北方地区某石化企业烯烃部东南角,罐区北侧和西侧周边有稀疏的建筑物,且高度普遍较低,西北角约 500 m 处有一污水处理装置,南侧和东侧为开阔荒野地带,无公路以及其它交通设施,车流量极少,其它污染源的影响较小,满足反演模型的应用条件.

在进行外场监测之前,进行了近一周的气象观测和现场勘查,以确定上下风向的监测点位,气象观测表明主导风向为西风,在该风向条件下,20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区的上下风向均有足够的开阔地,以布设 OP-FTIR 及辅助设备.

外场监测工作于 2017 年 10 月份持续进行了 6 d,每天至少进行 6 h 上下风向连续不间断的光谱数据与气象数据同步采集,其中背景光谱数据采集在主导风向的上风向实施, VOCs 排放光谱数据采集在主导风向的下风向进行,气象数据采集主要包括风向、风速、云量、温度、监测时间、大气压强等.外场监测布设详见图 1.

在进行现场应用之前,已于我国北方某实验基地进行反演模型准确性验证及边界适用条件探索,研究表明,其监测点位的设置及数据采集分析处理应遵循以下原则:(1)背景监测点位应设置在主导风向的上风向,光路至污染源的监测距离应足够长,以避免污染源自身扩散对背景点位监测的干扰;(2) VOCs 排放监测应设置在主导风向的下风向,监测距离需适中,以保证污染物扩散均匀,并满足所选用仪器设备的灵敏度需求,监测极限距离由监测设备与现场地形条件共同决定;(3)根据主导风向布置 OP-FTIR 主机与角锥反光镜,以保证主导风向与光束路径近似垂直,风向波动角度以小于  $15^\circ$  为宜;(4)

风速、大气稳定度、数据采集周期等分别以 $>1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、C—E、15—60 min 为宜, 在本实验中以 15 min 为一个数据采集周期.

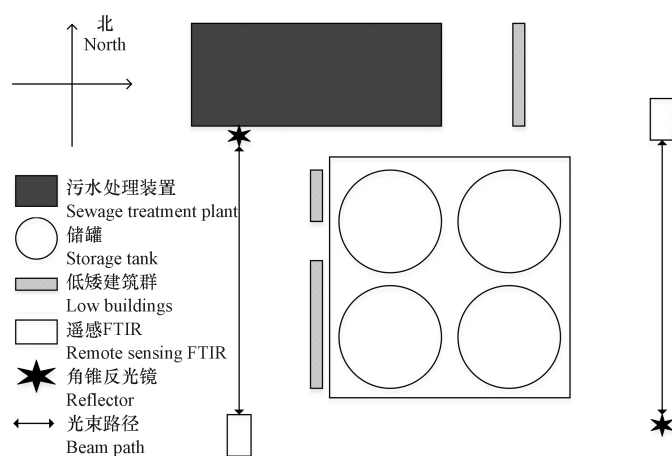


图 1 罐区外场监测布设图

Fig.1 Arrangement of monitoring sites around the tank area

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 20 万 $\text{m}^3$ 石脑油罐区周边 VOCs 浓度及化学组分分析

外场实验在 2017 年 10 月份开展, 由于进行了 6 d 连续监测, 风速、风向等气象条件也极为相近, 具体数据采集状况如表 1 所示.

表 1 现场数据采集详细状况

Table 1 Detail conditions of VOCs date acquisition

实验编号 Experiment number	监测日期 Monitoring date	风向 Wind direction	风速/ $(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ Wind speed	大气稳定度 Atmospheric stability	光程长度/m Optical path length
1	2017.10.10	西	3.9—5.7	C, C—D	205
2	2017.10.11	西	3.7—6.9	C, C—D	205
3	2017.10.12	西	4.1—6.8	C, C—D	204
4	2017.10.14	西	4.1—6.5	C, C—D	205
5	2017.10.16	西、西-西北	3.9—6.3	C, C—D	205
6	2017.10.17	西、西-西南	4.1—6.9	C, C—D	205

C, 弱不稳定。C, Less stable. D, 中性; D, Neutral.

经过 6 d 的外场实验, 共计采集光谱及气象数据 76 组, 通过遥感 FTIR 监测仪对光谱数据进行分析, 共计检出 14 种 VOCs 化合物, 包括 7 种烷烃、3 种烯烃、1 种苯系物以及 3 种醛醚酚等其它化合物, 将其浓度之和定义为 VOCs. 根据监测时间, 将监测数据编为实验 1—6, 其背景点与受体点 VOCs 浓度如图 2 所示, 实验 5、实验 6 受体点 VOCs 浓度虽有一定波动, 但整体上 14 种 VOCs 化合物的光路积分浓度均比较稳定, 标准偏差约为 0.31, 说明 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区 VOCs 无组织排放稳定, 适用于源强反演模型进行源强反演, 此外受体点与背景点 VOCs 浓度存在明显差异, 显示了罐区无组织排放 VOCs 对周边环境的显著影响, 针对于实验 5、实验 6 受体点 VOCs 排放浓度的差异性, 后续将结合核算结果作进一步分析.

### 2.2 20 万 $\text{m}^3$ 石脑油罐区 VOCs 排放成分谱

受体点和背景点不止在 VOCs 浓度方面有着明显的区别, 更在污染物成分上有着显著差异. 在背景点中乙烯、乙烷所占比例最大, 特别是乙烯占总体积浓度的 30%, 而在受体点中, 乙烯的体积浓度百分比明显降低, 仅占总体积浓度的 8.48%, 乙烷、庚烷的浓度明显增高, 约占总体积浓度的 50%. 受体点

和背景点之间 VOCs 的浓度差异以及污染物化学成分上的明显差异表明, 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区 VOCs 排放量大, 对局地大气环境影响明显, 可以使用源强反演模型进行 VOCs 排放量反演.

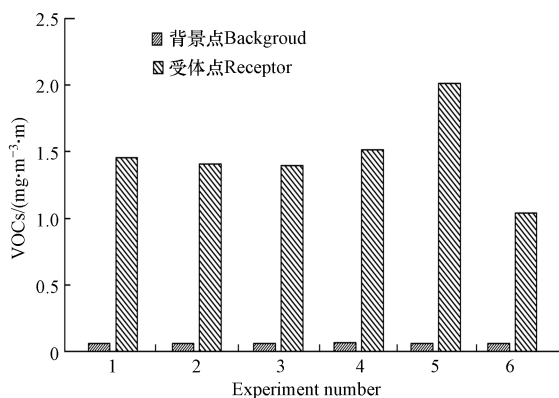


图2 监测时段背景点与受体点 VOCs 浓度值

Fig.2 VOCs concentration in receptors and background during monitoring period

将剔除了背景点浓度的受体点 VOCs 作为该 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区所做的贡献, 并以之来组成 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区 VOCs 排放成分谱图, 其中 14 种主要的化合物体积浓度百分比如图 3 所示, 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区排放的 VOCs 主要成分为乙烯、乙烷、丙烷、异丁烷、己烷、庚烷、甲基叔丁基醚, 其体积浓度百分比分别为 8.48%、22.73%、10.35%、8.10%、7.11%、24.22%、6.90%.

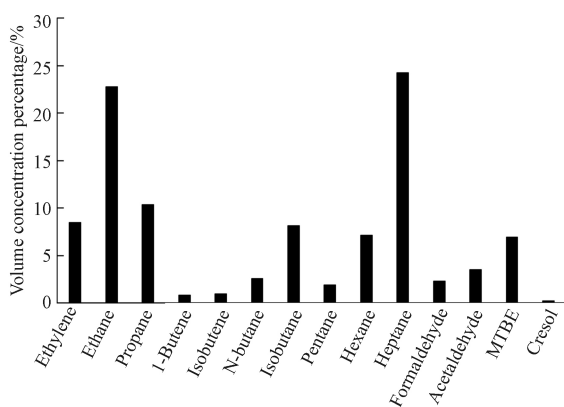


图3 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区 VOCs 成分谱

Fig.3 Chemical profile of VOCs emitted from 200 thousand cubic meters tank area

### 2.3 20 万 $\text{m}^3$ 石脑油罐区 VOCs 排放源强反演

表 2 以 10 月 10 日实验 1 为例进行说明, 依据本文提出的源强反演模型对 14 种主要污染物进行源强反演, 以 14 种污染物之和作为 VOCs 的主要代表物质, 进而计算 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区 VOCs 的排放量  $Q$ , 其中  $\Delta C$  代表两者的浓度差值.

本研究共计进行了 6 组实验, 获得了 76 组实验数据, 将 6 组实验的 VOCs 源强反演数值总结至图 4. 如图 4 所示, 前 4 组实验 VOCs 浓度基本保持稳定, 在  $1.38 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}$  上下波动, 而实验 5、实验 6 VOCs 浓度存在一定差异, 分别为  $1.95 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}$  和  $0.98 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}$ , 同时反映到 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区 VOCs 年排放量上也有相似的规律, 以前 4 组实验稳定数据作为 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区的核算基准, 可得其排放量为  $0.38\text{—}0.42 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ , 均值为  $0.41 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ , 而实验 5 与实验 6 的核算结果分别为  $0.55 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $0.26 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ .

对 6 组实验数据中的异常结果进行分析, 实验 5, 污染物 VOCs 浓度明显高于其它实验, 经与企业工作人员协商, 罐区运行状态并无异常, 与其它监测时段运行状态一致, 下风向受体点污染物 VOCs 浓度偏高是受到西北侧污水处理单元的影响, 而导致监测浓度并不仅仅来源于 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区, 而是多源的叠加, 监测数据明显异常, 进而导致源强反演结果明显过大, 实验 6, 参考采集的气象数据, 实

验 6 主导风向成西-西南风, 而 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区西南侧为空旷地带, 导致监测数据有所减小, 亦使得数据的采集不符合反演模型的适用要求, 反算结果误差较大.

表 2 实验 1 中 14 种 VOCs 化合物推算结果

Table 2 Calculation case of 14 species at experiment-1

污染物Compounds	$\Delta C/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m})$	$Q/(\text{g}\cdot\text{s}^{-1})$
乙烯	0.0490	0.0140
乙烷	0.1569	0.0460
丙烷	0.1117	0.0347
正丁烯	0.0127	0.0054
异丁烯	0.0064	0.0033
正丁烷	0.0467	0.0155
异丁烷	0.0930	0.0267
戊烷	0.0169	0.0051
己烷	0.1397	0.0414
庚烷	0.5929	0.1843
甲醛	0.0093	0.0027
乙醛	0.0298	0.0089
甲基叔丁基醚	0.1270	0.0370
甲苯酚	0.0004	0.0001

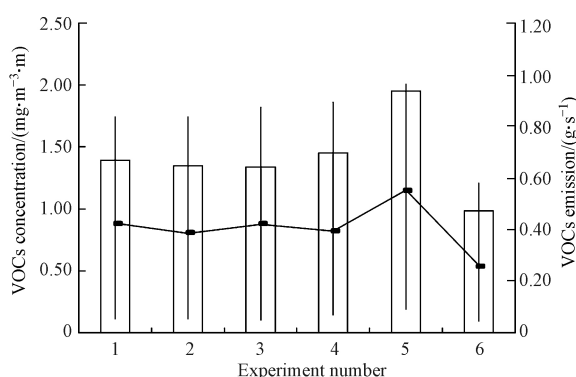


图 4 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区 VOCs 排放量反演结果

Fig.4 Estimate of annual VOCs emission amount by the 200 thousand cubic meters tank area

#### 2.4 经验公式法计算罐区排放 VOCs

虽然通过源强反演模型对 20 万  $\text{m}^3$  石脑油罐区无组织排放 VOCs 进行了源强反演, 源强反演结果稳定, 但是为了比较反演结果的准确性, 仍需要与其它核算方法进行比较分析.

当下国内外主要的石化罐区无组织排放核算办法可分成两种, 一种是半经验半理论方法, 主要包括美国 EPA 推荐方法、中国《石油库节能设计导则》方法、中国石油化工(CPCC)估算法等, 另一种是纯经验方法, 主要包括美国石油协会(API)经验方法、欧盟排放系数方法<sup>[20]</sup>等.

我国亦于 2015 年出台了《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》<sup>[21]</sup>, 然而工作指南中的核算方法是以 EPA 推荐方法为基准的, 对于罐区的无组织排放 VOCs 核算亦是如此, 相关参数也是基于美国储罐构造现状推导出的, 而由于在原料品质、储罐设计标准和管理水平等方面的差异, 并不能完全适用于我国. 尽管如此, 工作指南中的核算方法, 仍然是我国目前最主要的 VOCs 核算方法. 如图 5 所示, 模型反演结果与工作指南核算结果有一定差距, 其中工作指南核算结果为  $0.65 \text{ t}\cdot\text{month}^{-1}$ , 计算结果来源于所研究炼化企业根据工作指南的自身核算, 而源强反演核算结果为  $1.07 \text{ t}\cdot\text{month}^{-1}$ , 反演核算结果约比工作指南核算结果高 45%.

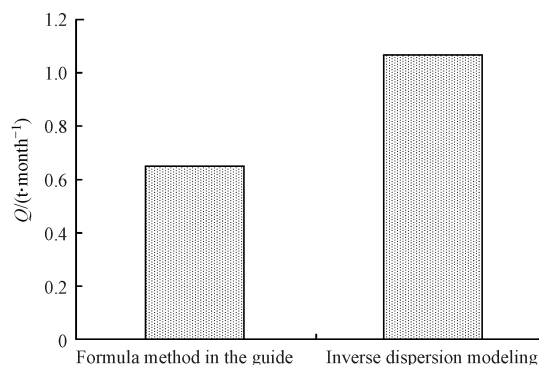


图5 20万 m<sup>3</sup> 石脑油罐区 10 月份 VOCs 排放量估算结果

Fig.5 Estimate of VOCs emission by the 200 thousand cubic meters tank area in October

综合考虑指南核算方法与源强反演核算方法,从两个角度对图5的结果进行分析,指南核算方法以EPA核算方法为依托,EPA推荐的核算方法,综合考虑了各种储罐和储存物料,计算过程考虑了各种影响因素,并具有缜密的公式推导和实验基础,然而针对于储罐无组织排放的VOCs核算自然是以美国的自身状况为基础,其气候条件、罐体特征、管理方法、控制措施等与我国存在一定的区别,使得该方法在美国适用良好,在我国进行的石化现场核算必然存在一定差距,国外的许多核算方法在我国石化企业直接使用,会造成较大的误差,不宜直接使用。

基于遥感FTIR-扩散模式反推的源强反演方法,前期通过模拟气体释放实验,已验证该反演模型反演结果稳定可接受,其中模拟误差<15%,然而在现场的实际应用中还存在来自现场监测环境、气象条件以及储罐自身运行状态等因素的影响,以此评估储罐VOCs排放状况,误差范围会进一步扩大,不过,45%的差距仍是难以接受,分析可能与温度等气象条件有关,现场监测的数据采集是在晴朗的白天进行,并以此为基础推算10月份的VOCs排放量,没有考虑到夜晚低温带来的低排放量状况,而导致整体核算结果偏高。

### 3 结论(Conclusion)

针对于石化罐区无组织排放VOCs,建立了同时具备遥感FTIR和扩散模式反推法两者优势的源强反演模型,摆脱了遥感FTIR在不能直接反映待测参数(如气体浓度)在空间的分布方面的限制,拓宽了遥感FTIR技术的应用范围,亦避免了传统扩散模式反推法在定点采样分析方面的缺陷。

为了更详尽地检验源强反演模型的实际应用状况,同时为我国石油炼制行业储罐区VOCs排放特征提供参考,为工业面源VOCs排放量计算方法的构建提供数据支撑,在我国北方某石化企业20万m<sup>3</sup>石脑油罐区进行了现场应用实验。研究表明:(1)监测时段内20万m<sup>3</sup>石脑油罐区VOCs无组织排放稳定,受体点与背景点在VOCs浓度及化学组分上存在明显差异,20万m<sup>3</sup>石脑油罐区VOCs排放量大,对局地大气环境存在明显影响;(2)以扣除了背景浓度的受体浓度VOCs作为20万m<sup>3</sup>石脑油罐区所在的贡献,获得了20万m<sup>3</sup>石脑油罐区VOCs排放成分谱图;(3)针对20万m<sup>3</sup>石脑油罐区,分别以源强反演模型和指南公式法对其10月份VOCs排放量进行计算,结果分别为1.07 t·month<sup>-1</sup>、0.65 t·month<sup>-1</sup>,两者存在一定差异,分析主要原因是指南公式法在我国应用的不适用以及监测时段的温度条件所致。

虽构建了针对于罐区无组织排放VOCs的源强反演模型,也通过模拟实验检验了该模型核算结果的准确性,但现场应用条件的复杂性,打破了模拟实验的反演误差,为了准确确定污染源VOCs的排放状况,需进行长期的现场监测,综合考虑环境温度及装置的运行状态,并将排放量与之建立数量关系,以量化反演模型的准确性。

#### 参考文献 (References)

- [1] 邵俊伟,吕金泽,李激,等.多孔TiO<sub>2</sub>空心球降解挥发性有机物的性能[J].环境化学,2019,38(10):2195-2202.  
SHAO J W, LV J Z, LI J, et al. The degradation of volatile organic compounds by porous TiO<sub>2</sub> hollow spheres [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(10): 2195-2202(in Chinese).

- [ 2 ] HATFIELD M L, HARTZ K E H. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(13): 2211-2219.
- [ 3 ] 宋荣娜, 杨晓芳, 吕明晗, 等. HS-SPME-GC/MS同时测定污水中多种VOCs异味物质 [J]. *环境化学*, 2019, 38(5): 1047-1056.  
SONG R N, YANG X F, LV M H, et al. Simultaneous determination of various odorous VOC substances in sewage wastewater by HS-SPME-GC/MS [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(5): 1047-1056 (in Chinese).
- [ 4 ] 王晓彤, 揣玉凤, 王丽芳, 等. 室内VOCs对学龄前儿童哮喘、过敏性鼻炎和湿疹的影响 [J]. *环境化学*, 2018, 37(9): 1901-1909.  
WANG X T, CHUAI Y F, WANG L F, et al. Association between indoor VOCs and asthma, allergic rhinitis, eczema in preschool children [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(9): 1901-1909 (in Chinese).
- [ 5 ] DUMANOGLU Y, KARA M, ALTIOK H, et al. Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 98: 168-178.
- [ 6 ] 周学双, 崔书红, 童莉, 等. 石化化工企业挥发性有机物污染源排查及估算方法研究与实践 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2015: 89-90.  
ZHOU X S, CUI S H, TONG L, et al. Research and practice on investigation and estimation of VOC pollution sources in petrochemical enterprises [M]. Beijing: China Environment Press, 2015: 89-90 (in Chinese).
- [ 7 ] MACTEC Federal Programs. Evaluating petroleum industry VOC emissions in Delaware, New Jersey and Southeastern Pennsylvania [EB/OL]. [2019-09]. [https://s3.amazonaws.com/marama.org/wp-content/uploads/2019/09/04185307/refineryVOC\\_1003.pdf](https://s3.amazonaws.com/marama.org/wp-content/uploads/2019/09/04185307/refineryVOC_1003.pdf).
- [ 8 ] 刘敏敏, 刘芳, 王永强, 等. 石化企业储罐大呼吸损耗影响因素的分析 [J]. *化工环保*, 2017, 37(3): 357-361.  
LIU M M, LIU F, WANG Y Q, et al. Analysis on factors affecting breathing loss of storage tank in petrochemical industry [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2017, 37(3): 357-361 (in Chinese).
- [ 9 ] 吴宏章, 黄维秋, 杨光, 等. 内浮顶油罐“小呼吸”对环境影响过程的分析 [J]. *环境科学*, 2013, 34(12): 4712-4717.  
WU H Z, HUANG W Q, YANG G, et al. Analysis of the distribution of VOCs concentration field with oil static breathing loss in internal floating roof tank [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(12): 4712-4717 (in Chinese).
- [ 10 ] 阿克木·吾马尔, 蔡思翌, 赵斌, 等. 油品储运行业挥发性有机物排放控制技术评估 [J]. *化工环保*, 2015, 35(1): 64-68.  
AKEMU W M E, CAI S Y, ZHAO B, et al. Comprehensive evaluation of volatile organic compounds control technologies for oil storage and transportation [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015, 35(1): 64-68 (in Chinese).
- [ 11 ] 吕兆丰, 魏巍, 杨干, 等. 某石油炼制企业VOCs排放源强反演研究 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35(10): 2958-2963.  
LV Z F, WEI W, YANG G, et al. Inversion research in VOCs source emission of a petroleum refinery [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(10): 2958-2963 (in Chinese).
- [ 12 ] 王栋成, 林国栋, 徐宗波. 大气环境影响评价实用技术 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2010: 154-157.  
WANG D C, LIN G D, XU Z B. Practical technology of atmospheric environmental impact assessment [M]. Beijing: China Environment press, 2010: 154-157 (in Chinese).
- [ 13 ] 赵东风, 张鹏, 戚丽霞, 等. 地面浓度反推法计算石化企业无组织排放源强 [J]. *化工环保*, 2013, 33(1): 71-75.  
ZHAO D F, ZHANG P, QI L X, et al. Accounting of fugitive emission source intensity in petrochemical enterprises by ground concentration reverse calculation method [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2013, 33(1): 71-75 (in Chinese).
- [ 14 ] 王静, 王栋成, 张爱英, 等. 确定工业企业卫生防护距离技术方法研究 [J]. *环境科学与技术*, 2007(09): 75-77, 119.  
WANG J, WANG D C, ZHANG A Y, et al. Study on the technical method of determining the health protection distance of industrial enterprises [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007(09): 75-77, 119 (in Chinese).
- [ 15 ] 邹兵, 王国龙, 赵东风. 石化罐区挥发性有机物源强反演技术的研究 [J]. *环境工程*, 2017, 35(10): 87-90.  
ZOU B, WANG G L, ZHAO D F. Technology of deducing emissions of volatile organic compounds from petrochemical tank by inverse dispersion modeling [J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(10): 87-90 (in Chinese).
- [ 16 ] 赵玉迪. 基于神经网络的多组分污染气体浓度反演方法研究 [D]. 西安: 中国科学院大学(中国科学院西安光学精密机械研究所), 2018.  
ZHAO Y D. Research on multi-components concentration retrieving methods based on artificial neural network [D]. Xi'an: University of Chinese Academy of Sciences, 2018 (in Chinese).
- [ 17 ] 高乾坤. 工业燃烧高温气体红外辐射光谱检测技术研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.  
GAO Q K. Detection of infrared radiation gas with high temperature in industrial combustion [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017 (in Chinese).
- [ 18 ] 刘文清, 陈臻懿, 刘建国, 等. 中国大气环境光学探测研究 [J]. *遥感学报*, 2016, 20(5): 724-732.  
LIU W Q, CHEN Z Y, LIU J G, et al. Research progress on optical observations for atmospheric environment in China [J]. *Journal of Remote Sensing*, 2016, 20(5): 724-732 (in Chinese).
- [ 19 ] 朱超. FTIR环境监测系统若干关键技术的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.  
ZHU C. Research of several key technologies for environment monitoring system based on FTIR [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [ 20 ] 陆立群. 石化企业储罐无组织排放VOC的定量研究 [D]. 上海: 东华大学, 2007.  
LU L Q. Study on quantitative estimation methods for fugitive emission from tanks in petrochemical industry [D]. Shanghai: Dong Hua University, 2007 (in Chinese).
- [ 21 ] 环境保护部办公厅. 石化行业VOCs污染源排查工作指南 [EB/OL]. [2019-3-4]. [http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201511/t20151124\\_317577.htm](http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201511/t20151124_317577.htm).  
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Work guide for VOCs Pollution Source Investigation in petrochemical industry [EB/OL]. [2019-3-4]. [http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201511/t20151124\\_317577.htm](http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201511/t20151124_317577.htm) (in Chinese).