

三醇储罐蒸发损耗分析及安全控制措施

霍铁成 (中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司有机化工厂, 北京 102500)

摘要: 通过对辛醇、正丁醇、异丁醇的饱和蒸汽压的确定以及三醇储罐目前的运行状况, 对储罐蒸发损耗的原因及危害进行了分析, 并根据装置生产能力对现有储罐的蒸发损耗量进行了估算, 提出了减少蒸发损耗、降低环境污染的方法。

关键词: 储罐; 醇; 蒸发损耗

中图分类号: TQ086

文献标识码: A

文章编号: 1674-5167 (2025) 012-0130-03

Analysis of Evaporation Loss and Safety Control Measures for Triethanol Storage Tanks

Huo Tiecheng (Organic Chemical Plant of Sinopec Beijing Yanshan Branch, Beijing 102500, China)

Abstract: By determining the saturated vapor pressures of octanol, n-butanol, and isobutanol, as well as the current operating conditions of triol storage tanks, the causes and hazards of tank evaporation losses were analyzed. Based on the production capacity of the equipment, the evaporation losses of existing storage tanks were estimated, and methods to reduce evaporation losses and environmental pollution were proposed.

Keywords: storage tank; Alcohol; Evaporation loss

某厂生产产品分别是正丁醇、异丁醇和辛醇, 均储存于不同大小的立式拱顶常压储罐中, 年总产量 7 万吨 (设计), 多年来全厂节约挖潜, 技术改造使年产量突破 10 万吨大关, 创造了同类装置的最高纪录。但是, 对于产品的亏库却不可避免, 其中储运系统的损耗不容忽视。

储运系统损耗包括蒸发损耗、装车损耗、放空损耗、清罐损失、跑冒滴漏及其他各种损耗。其中, 跑冒滴漏基本得到消除; 放空损耗和清罐损耗只在装置检修过程中产生; 装车损耗也表现为装车过程的蒸发损耗; 储罐的蒸发损耗可谓损耗之重。

储罐的蒸发损耗表现在以下 4 种类型: ①储罐的自然通风损耗; ②静止罐的“小呼吸”损耗; ③收发作业时的“大呼吸”损耗; ④空容器装料时产生的损耗。

1 装置现状分析

储罐为常压立式拱顶罐, 两个辛醇储罐均为 1500m^3 , 正丁醇和异丁醇均为两个大小分别是 1500m^3 和 400m^3 的储罐。储罐顶部设有呼吸阀, 氮封阀和液压安全阀, 由于呼吸阀排出系统设计中存在不足, 所以一直未能投用 (加盲), 所以呼吸阀只具有吸的作用, 即氮气以一定量自呼吸阀进入储罐。罐顶部液压安全阀也因此使液封液体存在被吸入罐内污染产品的可能, 所以, 液封取消成为排气口, 储罐长期处于氮气通风状态。

2 产生蒸发损耗的原因分析

2.1 物料原因

成品三醇均属于易挥发性液体, 温度升高, 体积膨胀, 必然导致储罐上部空间减小, 而使上部混合气

体自液压安全阀排出。另外, 白天日照的热量经罐顶、罐壁传入罐内液体, 使罐内也提液体升温加大挥发量, 同时加大储罐上部空间气体的对流, 产品的蒸发是不间断的, 所以蒸发损耗也将随之增大。像这种由于物料自身蒸发而造成的损耗被称为“小呼吸”。他的影响因素有: ①气温变化; ②所处地理位置的日照指数; ③储罐容积大小; ④储罐装满程度; ⑤与物料的挥发性有关。

2.2 储罐的“大呼吸”损耗

储罐的“大呼吸”损耗是指储罐在收发作业时, 由于气体空间容积的变化, 导致油气呼出或外界空气吸入而造成的损耗。储罐在进料时, 由于液面升高, 气体空间逐渐减小, 罐内压力增大。一定浓度的蒸气开始呼出, 所呼出的蒸气造成产品的蒸发损耗。当储罐向外发料时, 因液面不断下降, 罐内压力减小, 储罐开始吸入氮气或空气。由于物料上方蒸汽此时没有饱和, 促使液体蒸发速度加快, 使其重新达到饱和。大部分饱和蒸气在下次收油作业中被呼出。这就形成了大呼吸损耗。

大呼吸损耗与下列因素有关: 第一, 物料性质。常温常压下饱和蒸汽压越小的液体越容易挥发, 损耗越大; 蒸气压越高, 损失越小。第二, 收发速度。收发速度越快, 强迫对流严重, 损耗越大。第三, 储罐压力等级。在呼吸阀正常情况下, 储罐耐压越高, 损耗越小。第四, 储罐周转次数。周转次数越多, 也提、气体的对流越严重, 损耗越大。另外它也与油罐所处的地理位置、风力风向等有关。

3 蒸发损失量的计算

3.1 储罐工艺条件

储存物料温度常温：春冬季平均 15℃，夏秋季平均 25℃，储罐上方压力 180mm 水柱，0.5MPa 氮气总用量 80m³/h。年周转量：辛醇 5.4Mt，正丁醇 2.2Mt，异丁醇 0.8Mt。

3.2 蒸汽压的确定

表 1 安托尼系数表

物料	系数 A	B	C
辛醇	15.3614	2772.46	-140
正丁醇	17.216	3137.02	-94.43
异丁醇	16.8712	2874.73	-100.3

3.3 损失量计算

3.3.1 根据安托尼公式计算三醇在不同季节的饱和蒸汽压

$$\ln p^* = a - \frac{b}{c+t}$$
；P* 为饱和蒸汽压，t 为温度。

表 2 储罐顶部分压表

项目 压力	春冬温度： 15+273.15=288.15K			夏秋 30+273.15=303.15K		
	辛醇	正丁醇	异丁醇	辛醇	正丁醇	异丁醇
P* mmHg	0.035	2.780	4.796	0.1955	8.902	14.872
P* pa	4.66	370.6	639.47	26.06	1186.7	1982.8

3.3.2 储罐上方总压力

储罐上方压力为 180mm 水柱，所以储罐顶部总压力为：

$$P_{总} = P_0 + \rho gh = 101325 + 0.18 \times 9.81 \times 1000 = 103090.8 \text{ Pa}。$$

3.3.3 储罐顶部三醇体积比

储罐顶部为氮气和醇挥发汽混合气体，可近似认为是理想气体，所以三醇汽体在罐顶部空间的所占体积比为：

$$y_i = \frac{p_i}{p_{总}}$$

表 3 储罐顶部气相组成表

项目 压力	春冬温度：15+273.15=288.15K			夏秋 25+273.15=298.15K		
	辛醇	正丁醇	异丁醇	辛醇	正丁醇	异丁醇
P* mmHg	0.035	2.780	4.796	0.1143	6.155	10.395
P* pa	4.66	370.6	639.47	26.06	1186.7	1982.8
y _i	4.5×10 ⁻⁵	0.003595	0.006203	2.53×10 ⁻⁴	0.0115	0.01923
y 氮气	0.999955	0.996405	0.993797	0.999747	0.9885	0.98077

3.3.4 三醇挥发量

3.3.4.1 储存时挥发

由于现在氮气通风状况，三醇随氮气一同排出，氮气总用量 Q=150m³/h，假设各储罐依容积分配氮气如表 4：

表 4 储罐顶部挥量表

项目 物料	A 罐	B 罐	分率	氮气分量 m ³ /h	三醇（春）挥 发量 m ³ /h	三醇（夏） 挥发量 m ³ /h
辛醇	1500	1500	0.44	66	0.00297	0.0167
正丁醇	1500	400	0.28	42	0.15099	0.483
异丁醇	1500	400	0.28	42	0.2605	0.8078

由理想气体状态方程得：
$$m_i = \frac{p_i \times v_i \times M_i}{RT}$$

表 5 储罐挥发量汇总表

项目 压力	春冬温度： 15+273.15=288.15K			夏秋 30+273.15=303.15K		
	辛醇	正丁醇	异丁醇	辛醇	正丁醇	异丁醇
P* pa	4.66	370.6	639.47	26.06	1186.7	1982.8
v _i	0.00297	0.15099	0.2605	0.0167	0.483	0.8078
M _i	130.231	74.123	74.123	130.231	74.123	74.123
m _i g/h	7.5×10 ⁻⁴	1.731	5.154	0.0225	16.857	47.105
m _i g/a	30	6925.5	20616	90	67427	188420

3.3.4.2 接料时的挥发

由于储罐接料，罐内液面上升，空间逐渐减小，减小的空间即为排出气体的量。我厂设计能力辛醇年产 5Mt，约 60000m³；正丁醇年产 2Mt，约 25000m³；异丁醇年产 7500t，约 9000m³。产能按季节平分，挥发量计算见表 6。

3.3.4.3 分析

由于罐顶部排出量受到环境影响较大，气温升高排量增大，风速增大排量增大，页面波动挥发量增大，

表6 储罐挥发量汇总表

项目 压力	春冬温度：15+273.15=288.15K			夏秋 30+273.15=303.15K		
	辛醇	正丁醇	异丁醇	辛醇	正丁醇	异丁醇
P* pa	4.66	370.6	639.47	26.06	1186.7	1982.8
y _i	4.5×10 ⁻⁵	0.003595	0.006203	2.53×10 ⁻⁴	0.0115	0.01923
v _i	30000	12500	3750	30000	12500	3750
M _i	130.231	74.123	74.123	130.231	74.123	74.123
g/h	0.342	512.27	460.2	10.2	5016.9	4205.1
g/a	30	7438	21076	100	72444	192625
合计	28544			265169		
年损失氮气（m ³ ）		180×8000=144 万 m ³				

且氮气到各储罐的量存在不平均性导致挥发量不能准确计算。上述计算是储罐平稳状态下的挥发量,是最小值。

虽然挥发量不算很大,但是,由于三醇均为易燃物,其蒸气与空气能形成爆炸混合物,所以必须向储罐通入氮气以保安全,因此必将造成氮气的浪费,同时挥发出的气体对环境也造成了危害。

4 蒸发损耗的控制措施

上述计算夏秋季节的蒸发损耗占全年损耗的90%。物料蒸发不仅存在不安全因素,而且还使成品质量降低、数量减少,造成一定的经济损失,其对环境的危害,也造成一定的社会影响。所以蒸发损耗不容忽视,必须采取有效的控制措施降低危害,减小损失。

蒸发损耗量的多少,通常取决于排出的气体体积V,以及蒸汽组成 y_i ,蒸发损耗量G的简单计算可用下式表示:

$$G = V y_i$$

$$y_i = \frac{P_i}{p}$$

罐内蒸汽的组成和物料在储罐内顶部的分压相关,因此只要设法使蒸汽分压降低和排出的气体体积尽量减少,则损耗就一定会降低。

4.1 降低呼吸损耗的方法

首先,储罐顶部安装呼吸阀,控制储罐内压力,当低于吸入压力时,呼吸阀打开吸入一定量氮气,压力随即升高,当达到高于排除压力时呼出但其含量较高的气体到大气,此举将使储罐承受一定的压差,减少吸排次数,也就降低了呼吸损耗。其次,要降低气温升高造成的影响。拱顶储罐顶部和罐体受阳光照射,造成罐内温度升高加大挥发,将储罐外层增设保温涂料,顶部设置反光材料,减少环境与罐内温差,使压力保持在呼吸压力范围内,而不发生外排。第三,将

同种成品的储罐顶部相连通,无疑增大了储罐的上部空间,接收同体积的物料将使罐内压力增量减低,也会使储罐呼吸减少,从而降低挥发损耗。

4.2 回收挥发气体

随着环境保护要求的提高,挥发蒸汽必须设法进行收集,进行冷凝回收,一方面降低损耗,一方面杜绝环境污染。此外,三醇在装车输转过程中也会产生蒸发损耗,降低方法主要是密闭操作,降低压力,降低温度。

5 结论

三醇的性质决定其在储存过程中存在蒸发现象,通过有效的控制手段或预防、治理措施就可以降低蒸发损耗量,减少损害,确保安全、环保。目前,装置已经计划将三醇储罐的氮封、呼吸系统进行工艺及设备改造,将同种成品的储罐顶部气相串联,这样可增加储罐承受空间;调整呼吸阀吸排压力可减少吸排次数;安装自立式调节阀控制储罐压力,控制氮气补充量;储罐顶部和罐体使用保温涂料等等。相信通过不断的技术改造和科学的管理手段一定可以不断降低蒸发的所带来的危害。降低企业损失,有益环保事业。

参考文献:

- [1] 谭天恩,麦本熙,丁惠华.化工原理.第二版下册[M].北京:化学工业出版社,1990.
- [2] 闵恩泽,吴巍.绿色化学与化工[M].北京:化工工业出版社,2000.
- [3] 梁玉华,白守礼.物理化学[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [4] 马沛生.石油化工基础数据手册[M].北京:化学工业出版社,1993.

作者简介:

霍铁成(1976-),男,汉族,北京人,本科,工程师,研究方向:化工工艺安全生产管理。