

تعیین میزان انتشار و شبیه‌سازی پراکنش استایرن و اکریلونیتریل از واحد ABS صنعت پتروشیمی

رقیه یوسفی^۱، خالد ظروفچی بنیس^۲، سیاوش درفشی^۳، محمد شاکر خطیبی^{۴*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تبریز
۲. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی سهند
۳. امور HSE، شرکت پتروشیمی تبریز
۴. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز

shakerkhatibim@tbzmed.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۴/۱۱/۲۴]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۴/۹/۹]

چکیده - امروزه افزایش آلودگی هوای ناشی از رشد صنعتی در کشورهای در حال توسعه به یکی از نگرانی‌های اصلی زیست‌محیطی تبدیل شده است. فرآیندهای مرتبط با نفت و گاز به عنوان یکی از منابع عمده آلودگی هوا محسوب می‌شوند که ناشی از تجهیزات فرایندی سهم عمده‌ای در انتشار آلاینده‌ها و به ویژه ترکیبات آلی فرار (VOCs) در این صنایع دارند. استایرن و اکریلونیتریل به‌عنوان دو ماده اصلی در فرآیند واحد ABS، امکان انتشار به محیط از نشتی‌های مختلف موجود در واحد را دارند. در مرحله اول این پژوهش، منابع اصلی انتشار این آلاینده‌ها با استفاده از اطلاعات موجود در اسناد مختلف از جمله PFD، PID و کتابچه طراحی واحد ABS شناسایی شد. سپس میزان انتشار از هر منبع با استفاده از ضرایب انتشار ارائه شده به وسیله سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) تخمین زده شد. در پایان، مقادیر دبی انتشار به دست آمده به عنوان ورودی مدل ISCST3 و به منظور به دست آوردن الگوی پراکنش این آلاینده‌ها در اطراف واحد ABS استفاده شد. نتایج نشان داد که بیشترین غلظت آلاینده استایرن در اطراف واحد $6.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ، که کمتر از غلظت مرجع ارائه شده به وسیله USEPA است. بیشترین غلظت تخمین زده شده به وسیله مدل ISCST3 برای اکریلونیتریل نیز $272 \mu\text{g}/\text{m}^3$ است که به مراتب بیشتر از غلظت مرجع این آلاینده است. بررسی میزان انتشار از منابع مختلف نیز نشان داد که بیشترین سهم آلاینده‌های بررسی شده به ترتیب مربوط به نشتی از کمپرسورها، پمپ‌ها و مخازن است.

واژگان کلیدی: استایرن، اکریلونیتریل، آلودگی هوا، شبیه‌سازی، ISCST3

۱- مقدمه

به تاثیر بر کیفیت منابع آب و هوا و نقش آن در تولید ازن تروپوسفری و آئروسول‌های آلی ثانویه (SOA) اشاره نمود. بر اساس طبقه‌بندی سازمان محیط‌زیست ایالات متحده (EPA)، بیشتر این ترکیب‌ها در ردیف آلاینده‌های اولویت‌دار (Priority pollutants) قرار می‌گیرند. براساس نتایج مدل‌های پذیرنده (Receptor model)، صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌ها به‌عنوان منتشرکننده‌های مهم VOCs در محیط، شناسایی شده‌اند [۱، ۲]. منابع انتشار VOCs در صنایع پتروشیمی شامل دودکش‌ها،

ترکیبات آلی فرار (VOCs) از منابع بیوژنیک طبیعی و آنتروپوژنیک از جمله وسایل‌تقلیه، تولید، توزیع و مصرف سوخت‌های فسیلی و برخی از صنایع از جمله صنایع پتروشیمی منتشر می‌شوند. امروزه، حضور این ترکیب‌ها در هوای محیط با توجه به آثار سوء بر انسان از جمله سرطان‌زایی و جهش‌زایی، به یکی از نگرانی‌های بهداشتی مهم تبدیل شده است. از سوی دیگر، از آثار زیست‌محیطی مهم VOCs می‌توان

نشستی‌ها، مخازن ذخیره و واحدهای تصفیه‌ی فاضلاب است [۳]. نتایج مطالعه‌ای در یک صنعت بزرگ پتروشیمی در تایوان نشان داد که حدود ۷۵ درصد از VOCs منتشر شده به هوای محیط مربوط به تجهیزات و مخازن موجود در واحدها بوده است [۴].

به‌طور کلی، نشت از تجهیزات از جمله دریچه‌ها و اتصالات، پمپ‌ها، کمپرسورها و سوپاپ‌های فشارشکن بزرگ‌ترین منابع انتشار VOCs از پالایشگاه‌های نفت و کارخانجات پتروشیمی محسوب می‌شوند [۵].

تعیین مقادیر انتشار از منابع نقطه‌ای (همچون دودکش‌ها) با استفاده از روش‌های اندازه‌گیری مستقیم غلظت ترکیبات آلی فرار و دبی انتشار امکانپذیر می‌باشد با این حال، اندازه‌گیری مقادیر انتشار این ترکیبات از منابع دیگر از جمله مخازن، واحدهای تصفیه پساب، نشتی از اتصالات، پمپ‌ها و کمپرسورها به روش مستقیم امکان‌پذیر نخواهد بود. بدین منظور باید به منظور تخمین مقادیر انتشار، از یک روش استاندارد استفاده نمود. از روش‌های معمول تخمین مقادیر انتشار از منابع دارای قابلیت نشت می‌توان به روش‌های موجود در سند AP-42 که به وسیله‌ی سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ توسعه داده شده‌است، اشاره نمود. از دیگر روش‌ها نیز می‌توان به VRPM^۲، PI-ORS^۳، سیستم DIAL^۴ و UV-DOAS^۵ اشاره نمود که معمولاً روش‌های پرهزینه‌ای است [۶،۳].

با توجه به عدم امکان اندازه‌گیری و پایش آلاینده‌های هوا در تمامی نقاط یک مجتمع صنعتی، استفاده از مدل‌های استاندارد موجود به‌عنوان یک ابزار کارآمد در مدیریت و ارزیابی کیفیت هوا به‌شمار می‌رود [۷]. نتایج مدل‌های پخش برای ارزیابی مطابقت مقادیر انتشار با دستورالعمل‌ها، ضوابط و استانداردهای کیفیت هوا، برنامه‌ریزی برای طراحی تجهیزات جدید، مدیریت انتشارهای موجود، ارزیابی استراتژی‌های کاهش و شناسایی علل اصلی مشکلات آلودگی هوای موجود استفاده می‌شود.

همچنین، استفاده از مدل‌های پخش، علاوه بر تعیین تاثیر عوامل زمین‌شناسی و هواشناسی در میزان انتشار، مدت زمان و هزینه‌های پایش را نیز کاهش می‌دهد [۸].

مدل‌های پخش آلودگی هوا انواع مختلفی دارند که در آن‌ها معمولاً از ترکیب اطلاعات: منابع آلاینده در منطقه مورد نظر، میزان انتشار آلاینده‌ها از هر منبع، شرایط آب و هوایی و توپوگرافی منطقه، واکنش‌های شیمیایی بین آلاینده‌ها و همچنین سایر عواملی که می‌توانند بر پخش آلاینده‌ها در اتمسفر تاثیرگذار باشند، برای مدل‌سازی استفاده می‌شود [۹]. بنابراین دقت این مدل‌ها نیز به فاکتورهایی مانند کیفیت داده‌های مقادیر انتشار و داده‌های هواشناسی بستگی خواهد داشت [۷].

مدل ISCST3^۱ به وسیله‌ی USEPA توسعه داده شده و بیشتر سازمان‌های دولتی نظارت بر کیفیت هوا (SAPRAS) در ایالات متحده به‌منظور تخمین غلظت آلاینده‌ها از این مدل استفاده می‌کنند. ISCST3 مدل گوسی است که برای تعیین غلظت آلاینده‌ها در مسیر باد از منابع نقطه‌ای، خطی، سطحی و حجمی استفاده می‌شود [۱۰].

Chen و همکاران (۲۰۱۵) از مدل ISCST3 به‌منظور تخمین پراکنش آلاینده‌های VOC منتشره از واحد ۳ بوتادین پتروشیمی استفاده کردند [۱۱].

Oladimeji و همکاران (۲۰۱۵) پراکنش ترکیبات آلی فرار و سایر آلاینده‌های معیار منتشره از ۴ پالایشگاه موجود در نیجریه را با استفاده از ISCST3 و به‌منظور مقایسه مقادیر غلظت آلاینده‌ها با استانداردهای بین‌المللی و بهداشتی مدلسازی کردند [۱۲].

Saral و همکاران (۲۰۰۹)، میزان انتشار VOCs از یک سایت مرکز دفن پسماندهای شهری در استانبول ترکیه را با استفاده از ISCST3 ارزیابی کردند. در این مطالعه، از مدل ISCST3، برای تخمین غلظت ساعتی VOCs در نزدیکی مناطق مسکونی مرکز دفن استفاده شده است [۱۳].

واحد تولید رزین اکریلونیتریل، بوتادین، استایرن (ABS) یکی از واحدهای صنعتی دارای پتانسیل انتشار ترکیبات آلی فرار به

1 USEPA

2 Vertical Radial Plume Mapping

3 Path-Integrated Optical Remote Sensing

4 Differential Absorption Lidar

5 Ultra-Violet Differential Optical Absorption Spectroscopy

پژوهش بخش‌های SAN و G-ABS و Compounding است که دارای پتانسیل انتشارات استایرن و اکریلونیتریل هستند.

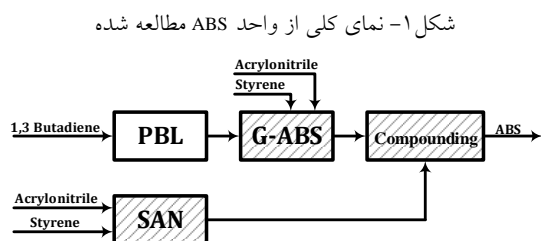


Fig. 1. The schematic diagram of ABS unit

۲-۲- جمع‌آوری داده‌ها

به منظور انجام این پژوهش، اطلاعات مورد نیاز در دو بخش کتابخانه‌ای و میدانی گردآوری شد. در بخش گردآوری کتابخانه‌ای، با استفاده از نقشه‌های PFD^۱ و PID^۲ و کتابچه طراحی واحد اطلاعات مورد نیاز در خصوص فرایند تولید در واحد ABS، نوع و میزان مواد اولیه مصرفی و وضعیت منطقه مطالعه شده، جمع‌آوری شد و سپس در بازدید میدانی، منابع احتمالی انتشار آلاینده‌ها شناسایی شدند. این منابع انتشار به سه دسته پمپ‌ها، کمپرسورها و مخازن طبقه‌بندی شد. به طور کلی، واحد ABS شامل، ۵۴ دستگاه پمپ و ۲۳ دستگاه کمپرسور است. از میان منابع شناسایی شده، ۱۱ دستگاه پمپ، ۸ دستگاه کمپرسور و ۶ مخزن ذخیره، با توجه به محتوای جریان عبوری، به عنوان منابع اصلی انتشار استایرن و اکریلونیتریل انتخاب و مطالعه شده قرار گرفتند.

برای تخمین مقادیر انتشار از منابع، از ضرایب انتشار برای پمپ‌ها و کمپرسورها و از نرم‌افزار TANKS 4.0.9d برای مخازن استفاده شد که هرکدام از این روش‌ها به طور جداگانه در دو بخش توضیح داده شده است.

۲-۳- استفاده از ضرایب انتشار برای تخمین مقادیر انتشار استایرن و اکریلونیتریل از کمپرسورها و پمپ‌ها
روش‌های مختلفی برای تخمین مقادیر انتشار آلاینده‌های هوا از جمله ترکیبات آلی فرار وجود دارد. به طور کلی این روش‌ها به

محیط است. بر اساس نتایج مطالعات قبلی، میزان انتشار ترکیبات آلی فرار از یک واحد ABS در محدوده ۲۷-۱/۴ کیلوگرم به ازای هر تن محصول برآورد شده است [۱۴]. با توجه به اینکه استایرن و اکریلونیتریل به عنوان دو ترکیب اصلی استفاده شده به عنوان خوراک در واحد ABS استفاده می‌شوند، حضور این دو ترکیب در هوای محیط واحد تولید ABS اجتناب ناپذیر خواهد بود [۱۵]. انتشار این دو آلاینده به هوای محیط واحد ABS، از طریق نشتی‌های موجود در پمپ‌ها، شیرها، فلنج‌ها، مخازن ذخیره و سایر تجهیزات دارای پتانسیل انتشار گزارش شده است [۱۶]. استایرن و اکریلونیتریل از جمله ترکیبات آلی فرار بوده و آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IRAC)، این دو ترکیب را به عنوان مواد سرطان‌زای احتمالی در انسان طبقه‌بندی کرده است. مواجهه با استایرن منجر به ایجاد آثار نامطلوب روی سیستم عصبی و بینایی [۱۷] و مواجهه با اکریلونیتریل منجر به کاهش شدید گلبول‌های قرمز و اختلالات تنفسی می‌شود [۱۸]. با توجه به فعالیت واحد ABS در مجتمع پتروشیمی تبریز و عدم وجود اطلاعات معتبر منتشر شده در خصوص وضعیت انتشار اکریلونیتریل و استایرن از نقاط مختلف این واحد صنعتی و چگونگی پخش آن به محیط اطراف، این مطالعه با هدف تعیین میزان انتشار و شبیه‌سازی چگونگی پراکنش استایرن و اکریلونیتریل در اطراف واحد ABS پتروشیمی تبریز با استفاده از مدل ISCST3 انجام شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- منطقه مطالعه شده

مجتمع پتروشیمی تبریز در زمینی به مساحت ۳۹۱ هکتار و ارتفاع ۱۳۶۲ متر از سطح دریا در جنوب غربی شهر تبریز و در جوار غربی پالایشگاه تبریز واقع شده است. واحد تولید ABS که از اولین طرح‌های توسعه مجتمع محسوب می‌شود، در تیر ماه ۱۳۸۲ وارد مرحله بهره‌برداری شده و هم‌اکنون با ظرفیت تولید ABS به مقدار ۳۵۰۰۰ تن در سال در حال فعالیت است. مطابق (شکل ۱) واحد ABS، از ۴ بخش PBL، G-ABS، SAN و Compounding تشکیل شده است. مناطق مطالعه شده در این

1 Process Flow Diagram

2 Piping and Instrumentation Diagram

تخمین مقادیر انتشار آلاینده‌ها معرفی کرده‌است. از جمله این نرم‌افزارها می‌توان به SPECIATE (برای TOC و PM)، LANDGEM (برای گازهای منتشره از لندفیل)، WATER9 (برای انتشارات از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب)، PM calculator (برای PM) و TANKS (برای ترکیبات آلی فرار و آلاینده‌های هوای خطرناک (HAP))، اشاره کرد.

نرم‌افزار TANKS 4.0.9a، به وسیله‌ی USEPA و موسسه‌ی نفت ایالات متحده آمریکا (API)، به منظور محاسبه‌ی میزان انتشار ناشی از تبخیر سطحی در مخازن ذخیره مایعات آلی همچون ترکیبات آلی فرار، طراحی شده‌است. این نرم‌افزار قابلیت محاسبه میزان انتشار از ۵ نوع مخزن را دارد که در این مطالعه، مخازن استفاده شده در واحد ABS از نوع سقف ثابت عمودی (VFRTs) است که برای این مخازن، اطلاعاتی در مورد ویژگی‌های مخزن (ارتفاع پوسته، قطر پوسته، بیشترین و متوسط ارتفاع مایع، حجم موثر مخزن، کل خروجی سالانه، تعداد دفعات پر و خالی شدن مخزن در سال، گرم‌کن در صورت استفاده)، رنگ‌آمیزی پوسته و شرایط آن، مشخصات سقف (رنگ‌آمیزی سقف و شرایط آن، نوع سقف از لحاظ گنبدی یا مخروطی شکل بودن، ارتفاع سقف بدون در نظر گرفتن پوسته، شعاع سقف فقط برای سقف‌های مخروطی شکل)، همچنین میزان خلاء و میزان فشار هواکش‌های تهویه به عنوان ورودی نرم‌افزار استفاده شدند.

در بخش موقعیت محلی، منطقه جغرافیایی که مخزن در آن قرار دارد از بانک اطلاعاتی انتخاب می‌شود. با توجه به این که شرایط آب و هوایی کشور ما در نرم‌افزار موجود نیست، بنابراین در این پژوهش اطلاعات هواشناسی تبریز با استفاده از منوی ویرایش اطلاعات هواشناسی، به بانک اطلاعاتی نرم‌افزار اضافه شد و سپس مورد استفاده قرار گرفت. بدین ترتیب با وارد کردن شهر تبریز، متوسط دمای روزانه محیط $53/6^{\circ}\text{F}$ ، متوسط فشار جو $14/79\text{psia}$ ، متوسط بیشینه دمای روزانه محیط $63/95^{\circ}\text{F}$ ، متوسط کمینه دمای روزانه محیط $44/13^{\circ}\text{F}$ ، متوسط ضریب تابش خورشید $2406/0\text{tu/ft}\times\text{ft}\times\text{d}$ ، متوسط سرعت باد $14/99\text{mph}$ برای هر یک از ۱۲ ماه سال ثبت شد. در بخش محتویات مخزن، سیال ذخیره شده در مخزن که شامل

دو دسته‌ی روش‌های ترجیحی (Preferred) و جایگزینی (Alternative) تقسیم می‌شوند. در روش ترجیحی می‌توان از موازنه جرم و داده‌های حاصل از اندازه‌گیری بهره گرفت. در روش جایگزینی علاوه بر موارد فوق می‌توان از ضرایب انتشار نیز برای تخمین مقادیر انتشار استفاده کرد. در شرایطی که پایش منابع آلاینده به صورت کلی و درازمدت مدنظر باشد، ضرایب انتشار به عنوان شاخصی مناسب برای پیش‌بینی و کنترل میزان آلودگی هوا به کار می‌روند. ضریب انتشار نماینده‌ی ای از میزان انتشار حاصل از یک منبع آلاینده‌ی معین است که در ارتباط با میزان آلاینده ورودی به هوا از آن منبع و فعالیت مرتبط با آن منبع در نظر گرفته می‌شود. ضرایب انتشار منابع آلاینده به وسیله‌ی مراجع مختلفی ارائه شده‌اند. به عنوان نمونه، USEPA در سند موسوم به AP-42، ضرایب انتشار آلاینده‌های هوا را برای انواع منابع آلاینده صنعتی ارائه کرده‌است [۱۹-۲۱]. ضرایب انتشار برای آلاینده‌های استایرن و اکریلونیتریل برای تک‌تک تجهیزات یک واحد تولید رزین ABS در دسترس نیست. بنابراین، با در نظر گرفتن یک ضریب انتشار کلی برای تجهیزات و کسر جرمی استایرن و اکریلونیتریل نسبت به کل مواد موجود در جریان، مقادیر انتشار تخمین زده شد (جدول ۱). طبق رابطه ۱، با استفاده از ضرایب انتشار توصیه شده به وسیله‌ی USEPA، تعداد تجهیزات با امکان انتشار آلاینده مورد نظر N ، درصد وزنی آلاینده مورد نظر WF و میزان بهره‌برداری از تجهیزات برحسب h/year میزان انتشار محاسبه شد.

$$E = EF \times WF \times N \times [\text{NO. } h/\text{year in service}] \quad (1)$$

جدول ۱- ضرایب انتشار تجهیزات [۲۱]

Equipments	Service	Emission Factors (kg/h/source)
Pumps	liquid/liquid	0.0494
	heavy liquid	0.0214
Compressors	gas/vapor	0.228

Table 1. Emission Factors of equipments [21]

۴-۲- استفاده از نرم افزار TANKS برای تخمین مقادیر انتشار استایرن و اکریلونیتریل از مخازن سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده، ابزارهایی را برای

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ضرایب انتشار

مقادیر انتشار کمپرسورها در واحد ABS با توجه به ضریب انتشار پیشنهادی USEPA (جدول ۱) و با استفاده از معادله ۱، محاسبه شد. نتایج حاصل از محاسبات انجام شده، در (جدول ۲)، ارائه شده است. با توجه به (جدول ۲) ملاحظه می‌شود که بیشترین میزان انتشار اکریلونیتریل از کمپرسور C-310، ۲/۴۱۹ g/d و کمترین میزان انتشار آن مربوط به کمپرسورهای واحد Compounding است (کمپرسورهای کد ۴۱۰، ۴۱۳ و ۴۱۴) که به طور میانگین ۰/۸۶۹ g/d است. همچنین، بیشترین میزان انتشار استایرن از کمپرسور C-310، در حدود ۴/۹۷۲ g/d و کمترین میزان انتشار نیز از C-303، در حدود ۴/۹۷۲ g/d است. نتایج نشان می‌دهد که کمپرسور C-310 به عنوان مهم‌ترین منبع با قابلیت بالای انتشار استایرن و اکریلونیتریل محسوب می‌شود. در مجموع بدون در نظر گرفتن کمپرسور C-310، میزان انتشارات اکریلونیتریل و استایرن از سایر کمپرسورها به ترتیب برابر ۸۶/۵۸۸ g/d و ۱۷۵/۶۴۹ g/d است.

جدول ۲- میزان انتشار استایرن و اکریلونیتریل از کمپرسورها

Equipment number	Component	Emission rate (g/d)
C-202	Acrylonitrile	13.677
C-203	Acrylonitrile	32.651
	Styrene	33.799
C-204	Acrylonitrile	32.651
	Styrene	33.799
C-301	Acrylonitrile	2419
	Styrene	410
C-303	Acrylonitrile	4.972
	Styrene	28.106
C-410A/B/C	Acrylonitrile	0.877
	Styrene	26.628
C-413A/B	Acrylonitrile	0.885
	Styrene	26.689
C-414A/B	Acrylonitrile	0.877
	Styrene	26.628

Table 2. Styrene and acrylonitrile emissions from compressors

میزان دبی انتشار از تجهیزات مختلف به غلظت استایرن و اکریلونیتریل موجود در جریان عبوری از دستگاه، دبی جریان و

استایرن و اکریلونیتریل است، انتخاب شد و درصد هر یک نسبت به کل مواد موجود در مخزن ثبت شد. ضمن اینکه، سایر مشخصات ماده شیمیایی در خود نرم‌افزار تعریف شده است.

۳-۵-۲- مدل ISCST3

مدل رایجی که به وسیله سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا برای مدلسازی پراکنش آلاینده‌ها ارائه شده است، مدل منبع مجتمع صنعتی^۱ ISC است. این مدل را می‌توان برای ارزیابی تمرکز آلاینده‌های منتشره از طیف گسترده‌ای از منابع آلاینده‌ی موجود در یک شهرک و یا مجتمع صنعتی تا فاصله‌ی ۵۰ کیلومتر استفاده کرد [۲۲]. مدل ISC دارای دو برنامه‌ی کامپیوتری است که یکی برای آنالیزهای کوتاه مدت (ISCST) و دیگری برای آنالیزهای بلندمدت (ISCLT) آلودگی هوا استفاده می‌شود. مدل ISCST به وسیله‌ی EPA تدوین و توصیه شده و از طرف سازمان‌ها و ارگان‌های مختلف زیست‌محیطی برای شبیه‌سازی پراکنش آلاینده‌های هوا استفاده شده است. این مدل کاربرد وسیعی در محاسبه میزان آلودگی نقطه‌ای، خطی و سطحی دارد و بر مبنای مدل گاوس در حالت هموزن نوشته [۲۳].

برای شبیه‌سازی پراکنش آلودگی هوا به وسیله‌ی مدل ISCST به دو دسته‌ی اطلاعات: ۱- اطلاعات منبع و منطقه‌ی مطالعه شده، حاوی مشخصات پارامترهای انتخابی مدل برای مدل‌سازی و شرایط توپوگرافی منطقه، ۲- اطلاعات منبع ایجاد آلودگی اعم از نوع آلاینده، میزان آلاینده ورودی به محیط و ساختار فیزیکی منبع و همچنین مشخصات نقطه دریافت‌کننده آلاینده، نیاز است. داده‌های هواشناسی شامل اطلاعات زمانی، دمای حباب خشک، وضعیت هوا از نظر ابری بودن و ارتفاع ابرها، رطوبت، جهت و سرعت وزش باد و ارتفاع اختلاط است [۲۲-۲۴]. اطلاعات هواشناسی مورد استفاده در این پژوهش از ایستگاه هواشناسی فرودگاه شهید مدنی تبریز واقع در ۱۰ کیلومتری پتروشیمی تبریز استخراج شد.

۳-۲- انتشار از مخازن

مقادیر انتشار استایرن و اکریلونیتریل از مخازن واحد ABS با استفاده از نرم‌افزار TANKS 4.0.9a محاسبه شده‌است. نتایج حاصل از محاسبات انجام شده در (جدول ۴) ارائه شده است. با توجه به (جدول ۴) ملاحظه می‌شود که در مجموع، میزان انتشارات اکریلونیتریل و استایرن از مخازن به ترتیب برابر g/d ۲۱/۵۴۷ و g/d ۵/۲۶۷ است.

میزان انتشار از مخازن نیز به پارامترهای مختلفی از جمله نوع مخزن (افقی، عمودی)، سقف مخزن (شناور، ثابت)، کارکرد (تعداد دفعات پر و خالی شدن، دبی جریان‌ات ورودی و خروجی)، حجم مخزن، نوع عایق و رنگ مخزن، غلظت آلاینده بررسی شده و نیز شرایط هواشناسی بستگی دارد.

جدول ۴- میزان انتشار استایرن و اکریلونیتریل از مخازن

Equipment number	Component	Emission rate (g/d)
V-211	Acrylonitrile	2.237
	Styrene	0.261
V-212	Acrylonitrile	2.237
	Styrene	0.261
V-306	Styrene	3.168
V-307	Acrylonitrile	7.257
	Styrene	0.099
V-308	Acrylonitrile	4.908
	Styrene	1.478
V-313	Acrylonitrile	4.908
	Styrene	1.478

Table 4. Styrene and acrylonitrile emissions from storage tanks

بررسی نتایج حاصل از تعیین میزان انتشار از کمپرسورها، پمپ‌ها و مخازن نشان می‌دهد که میزان انتشار استایرن از منابع به ترتیب ۹۳/۱ درصد از کمپرسورها، ۵/۸ درصد از پمپ‌ها و ۱/۱ درصد از مخازن و میزان انتشار اکریلونیتریل نیز به ترتیب ۹۵/۶ درصد از کمپرسورها، ۳/۶ درصد از پمپ‌ها و ۰/۸ درصد از مخازن است. علاوه بر این، کمپرسور C-310 به‌عنوان یک منبع مهم، مقادیر انتشار استایرن و اکریلونیتریل به ترتیب، ۶۵ و ۹۲ درصد از کل منابع انتشار گفته شده را به خود اختصاص داده‌است. Yena و همکاران در سال ۲۰۰۹، انتشارات VOCs را در صنعت پتروشیمی تایوان بررسی کردند. نتایج این مطالعه

مدت زمان کارکرد روزانه بستگی دارد. با توجه به کاهش غلظت استایرن و اکریلونیتریل در جریان‌ات بخش Compounding به دلیل مصرف (واکنش و اختلاط)، میزان انتشار این آلاینده‌ها نسبت به بخش SAN و G-ABS که غلظت استایرن و اکریلونیتریل حتی در برخی جریان‌ات، ماده غالب، کمتر است. بنابراین، میزان انتشار آلاینده‌های گفته شده در دو واحد SAN و G-ABS نسبت به واحد Compounding بیشتر است.

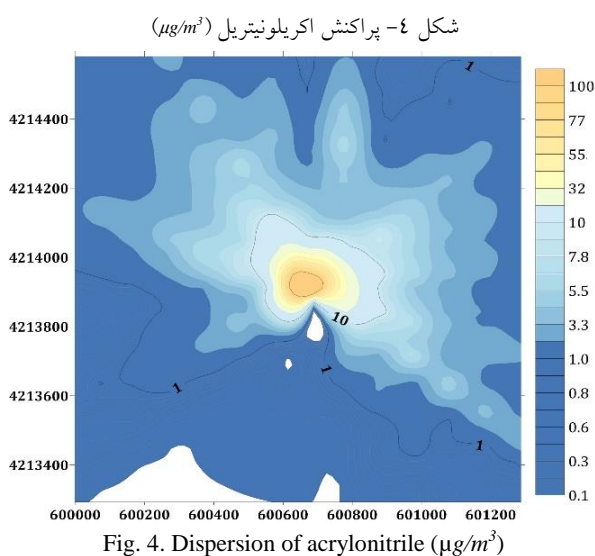
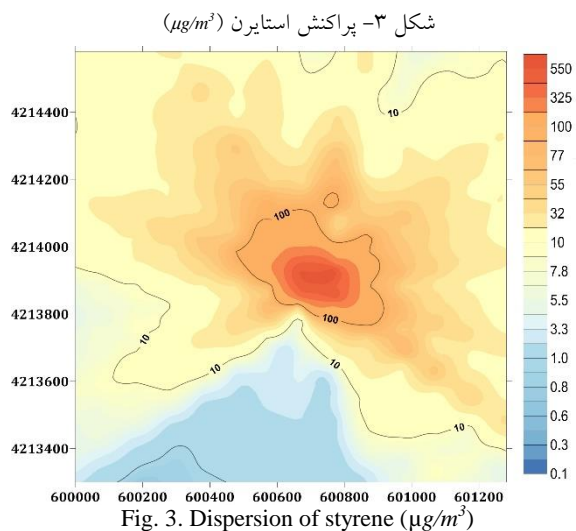
مقادیر انتشار پمپ‌ها نیز در واحد ABS با توجه به ضریب انتشار پیشنهادی USEPA و با استفاده از معادله ۱ محاسبه و نتایج حاصل شده در (جدول ۳)، ارائه شده‌است. با توجه به (جدول ۳) ملاحظه می‌شود که میزان انتشار اکریلونیتریل از پمپ P-311 قابل ملاحظه بوده و در حدود g/d ۸۸/۴۷۴ است که بیش از ۹۰ درصد انتشارات اکریلونیتریل از پمپ‌ها را شامل می‌شود. در مجموع، میزان انتشارات استایرن از پمپ‌ها برابر g/d ۳۶/۱۴۶ و مقادیر انتشار اکریلونیتریل از پمپ‌ها بدون در نظر گرفتن P-311، برابر g/d ۵/۲۴۹ است.

جدول ۳- میزان انتشار استایرن و اکریلونیتریل از پمپ‌ها

Equipment number	Component	Emission rate (g/d)
P-211	Acrylonitrile	0.719
	Styrene	3.738
P-212A/B	Acrylonitrile	1.726
	Styrene	3.738
P-214	Acrylonitrile	0.124
	Styrene	0.084
P-218A/B	Acrylonitrile	0.609
	Styrene	1.877
P-220	Styrene	0.117
P-302	Styrene	12.061
P-307	Acrylonitrile	0.188
	Styrene	1.064
P-308	Acrylonitrile	0.113
	Styrene	0.639
P-310	Acrylonitrile	1.318
P-311	Acrylonitrile	84.474
	Styrene	10.273
P-313A/B	Acrylonitrile	0.452
	Styrene	2.555

Table 3. Styrene and acrylonitrile emissions from pumps

پراکنش استایرن و اکریلونیتریل به ترتیب در (شکل‌های ۳ و ۴) نشان داده شده است. مقادیر به دست آمده بیشترین غلظت رخ داده در سال ۹۳ را نشان می‌دهند.



بیشترین غلظت استایرن در محدوده $10 \times 10 \text{ km}$ منطقه مورد مطالعه $666 \mu\text{g}/\text{m}^3$ است که در حدود ۱۰۰ متری واحد ABS رخ داده است. این مقدار کمتر از غلظت مرجع $(1000 \mu\text{g}/\text{m}^3)$ ارائه شده به وسیله USEPA است. غلظت مرجع تخمینی از حد غلظت آلاینده است که تنفس مداوم آن در طول زندگی یک شخص خطری نخواهد داشت [۲۶].

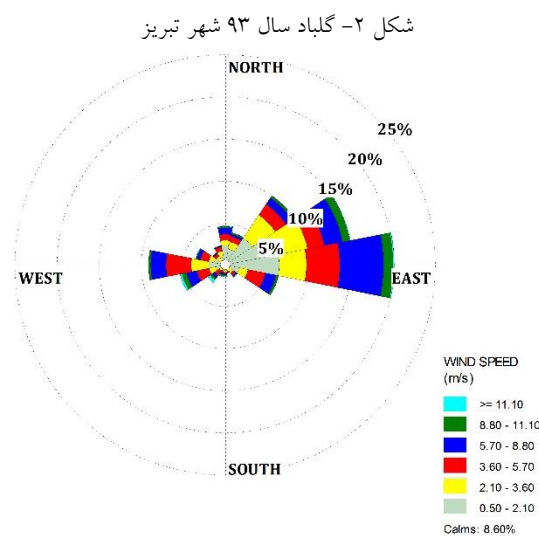
بیشترین غلظت اکریلونیتریل نیز $272 \mu\text{g}/\text{m}^3$ است که در

نشان داد که اتصالات و پمپ‌ها ۴۷ درصد، مخازن ۲۹ درصد، دودکش‌ها ۱۵ درصد، تجهیزات تصفیه‌خانه فاضلاب ۶ درصد، بارگیری ۲ درصد و فلرها ۱ درصد انتشارات VOCs را به خود اختصاص می‌دهند. همچنین در مقایسه با انواع مخازن موجود، حدود ۷۴ درصد از نشتی‌ها در مخازن نوع سقف ثابت (fixed-roof tank) گزارش شده است [۴]. لازم به گفتن است که تمامی مخازن مطالعه شده در واحد ABS از نوع سقف ثابت عمودی (VFRTs) هستند. Hassim و همکاران در سال ۲۰۱۲، از روش تخمین انتشارات ترکیبات فرار با استفاده از داده‌های موجود در PID و PFD استفاده کرده‌اند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان می‌دهد که شیرآلات به عنوان منابع اصلی انتشار ترکیبات فرار در فرایندهای پتروشیمی هستند که حدود ۵۰ درصد گزارش شده است. پمپ‌هایی که بدون درزبندی مکانیکی^۱ است ۳۰ درصد و فلنج‌ها ۸ درصد انتشارات را شامل می‌شوند [۲۵].

۳-۳- شبیه‌سازی پراکنش آلاینده‌ها

شبیه‌سازی پراکنش استایرن و اکریلونیتریل با استفاده از مدل ISCST3 و با وارد کردن داده‌های هواشناسی سال ۹۳ به‌عنوان ورودی مدل انجام شد.

گلباد سال ۹۳ شهر تبریز را (شکل ۲) نشان می‌دهد. با توجه به شکل، بادهای شرقی، شمال شرقی و غربی به ترتیب بادهای غالب منطقه است.



غلظت مرجع و بیشترین غلظت اکریلونیتریل بیشتر از غلظت مرجع ارائه شده به وسیله USEPA است. بررسی سهم منابع مختلف از انتشار آلاینده‌ها نشان داد که بیشترین انتشارات آلودگی به ترتیب مربوط به کمپرسورها، پمپ‌ها و مخازن است. بررسی منابع نشان می‌دهد که با اجرای اقدامات اصلاحی همچون بهبود برنامه‌های LDAR¹ مطابق با توصیه‌های USEPA، برنامه بازرسی دوره‌ای و رفع نشتی از سیستم sealing تجهیزات دوار (کمپرسورها و پمپ‌ها)، برنامه دوره‌ای بازرسی و رفع نشتی از گلند ولوها، استفاده از درزگیرهای دو مرحله‌ای در تجهیزات و اتصالات و استفاده از تجهیزات مدرن درزبندی مخازن، می‌توان انتشار ترکیبات آلی فرار را تا حد زیادی کاهش داد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از ریاست و کارکنان اداره HSE و همچنین کارکنان بهره‌برداری واحد ABS مجتمع پتروشیمی تبریز به دلیل مساعدت‌های بی‌دریغشان صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References

۶- مراجع

- [1] Xiang Y., Delbarre H., Sauvage S., Léonardis T., Fourmentin M., Augustin P., & Locoge N. 2012 Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area. *Environmental Pollution*, **162**, 15-28.
- [2] Leuchner M., & Rappengluck B. 2010 VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II. *Atmospheric Environment*, **44**, 4056-4067.
- [3] Wu C. F., Wu T. G., Hashmonay R. A., Chang S. Y., Wu Y. S., Chao C. P., Hsu C. P., Chase M. J., & Kagann R. H. 2014 Measurement of fugitive volatile organic compound emissions from a petrochemical tank farm using open-path Fourier transform infrared spectrometry. *Atmospheric Environment*, **82**, 335-342.
- [4] Yena C. H., & Horng J. J. 2009 Volatile organic compounds (VOCs) emission characteristics and control strategies for a petrochemical industrial area in middle Taiwan. *Environmental Science and Health*, **44**(13), 1424-1429.
- [5] Cetin E., Odabasi M., & Seyfioglu R. 2003 Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *Science of the Total Environment*, **312**(1-3),

محدوده ۱۰۰ متری واحد ABS رخ داده است که بسیار بیشتر از غلظت مرجع ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ارائه شده به وسیله USEPA است. بررسی درستی نتایج شبیه‌سازی همواره با مقایسه مقادیر غلظت به دست آمده از مدل و مقادیر اندازه‌گیری شده انجام می‌شود. در این پژوهش از نتایج اندازه‌گیری ثبت شده در نزدیکترین ایستگاه به واحد ABS (در فاصله حدود ۱۵۰ متری) که تنها آلاینده استایرن را اندازه‌گیری می‌کند استفاده شد. با توجه به موقعیت مکانی ایستگاه مورد نظر، مدلسازی در چند روز مختلف که جهت باد از سمت واحد ABS به سمت ایستگاه بود انجام شد. نتایج نشان داد که مقادیر به دست آمده از مدل همواره کمتر از نتایج حاصل از اندازه‌گیری است. به گونه‌ای که میانگین اختلاف بین مقادیر اندازه‌گیری شده و مدلسازی حدود ۲۴- درصد است.

دلایل اصلی این اختلاف می‌تواند به دو عامل غلظت پس‌زمینه و سایر منابع موجود در واحد مربوط باشد. در این پژوهش، غلظت پس‌زمینه در نظر گرفته نشده است که در صورت اضافه شدن مقادیر پس‌زمینه به مقادیر مدلسازی، مقادیر حاصل از مدل به مقادیر اندازه‌گیری شده در ایستگاه نزدیک‌تر خواهد شد. همچنین، در صورت در نظر گرفتن منابع خرد انتشار همچون شیرآلات، اتصالات، فلنج‌ها، گسکت‌ها و... نتایج مدل بهبود خواهد یافت.

۴- نتیجه‌گیری

ضرایب انتشار ابزاری کارآمد برای تعیین میزان انتشار آلاینده‌های گازی و استفاده در برنامه‌های مربوط به کنترل آلودگی هوا است. پس در این مطالعه، از نشتی‌های تجهیزات فرآیندی همچون پمپ‌ها و کمپرسورها و ضرایب انتشار مربوط به آن برای تخمین مقادیر انتشار استفاده شده است.

در این پژوهش، میزان انتشار آلاینده‌های استایرن و اکریلونیتریل از پمپ‌ها، مخازن و کمپرسورهای واحد ABS پتروشیمی تبریز، با استفاده از ضرایب انتشار ارائه شده توسط USEPA به دست آمد. مقادیر به دست آمده برای تعیین الگوی پراکنش آلاینده‌ها به‌عنوان ورودی مدل ISCST3 استفاده شد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که بیشترین غلظت استایرن کمتر از

- [17] Verner M. A., McDougall R., & Johanson G. 2012 Using population physiologically based pharmacokinetic modeling to determine optimal sampling times and to interpret biological exposure markers: The example of occupational exposure to styrene. *Toxicology Letters*, **213**(2), 299-304.
- [18] Chang C. Y., Chang J. S., Lin Y. W., Erdei L., & Vigneswaran S. 2006 Quantification of air stripping and biodegradation of organic removal in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) industry wastewater during submerged membrane bioreactor operation. *Desalination*, **191**(1-3), 162-168.
- [19] Bahadori A. 2014 *Pollution control in oil, gas and chemical plants*. Springer, ISBN 978-3-319-01234-6.
- [20] Stern A. C. 1976 *Air pollution: measuring, monitoring, and surveillance of air pollution*. 3rd ed, Academic Press: San Diego.
- [21] *Compilation of air pollutant emission factors* 1995 5th ed, Office of Air Quality Planning and Standards, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711.
- [22] Abdul-Wahab S. A. 2006 The role of meteorology on predicting SO₂ concentrations around a refinery: A case study from Oman. *Ecological Modelling*, **197**(1-2), 13-20.
- [23] Zoroufchi Benis K., Fatehifar E., Ahmadi J., & Mohammadi M. 2015 Simulation of pollution distribution around the Tabriz oil refining company by using ISCST model. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, **44**(4), 99-106.
- [24] Abdul-Wahab S. A. 2004 An application and evaluation of the CAL3QHC model for predicting carbon monoxide concentrations from motor vehicles near a roadway intersection in Muscat, Oman. *Environmental Management*, **34**(3), 372-382.
- [25] Hassim M. H., Hurme M., Amyotte P. R., & Khan F. I. 2012 Fugitive emissions in chemical processes: The assessment and prevention based on inherent and add-on approaches. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **25**(5), 820-829.
- [26] *A review of the reference dose and concentration process* 2002, Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460.
- [6] Shie R. H., & Chan C. C. 2013 Tracking hazardous air pollutants from a refinery fire by applying on-line and off-line air monitoring and back trajectory modeling. *Journal of Hazardous Materials*, **261**, 72-82.
- [7] Ozkurt N., Sari D., Akalin N., & Hilmioglu B. 2013 Evaluation of the impact of SO₂ and NO₂ emissions on the ambient air-quality in the Çan-Bayramiç region of northwest Turkey during 2007-2008. *Science of The Total Environment*, **456-457**, 254-266.
- [8] Bluett J., Gimson N., Fisher G., Heydenrych C., Freeman T., & Godfrey J. 2004 Good practice guide for atmospheric dispersion modelling. *Ministry for the Environment*. Wellington, New Zealand.
- [9] Abdul-Wahab S. A., Al-Alawi S. M., & El-Zawahry A. 2002 Patterns of SO₂ emissions: a refinery case study. *Environmental Modelling & Software*, **17**(6), 563-570.
- [10] Wang L., Parker D. B., Parnell C. B., Lacey R. E., & Shaw B. W. 2006 Comparison of CALPUFF and ISCST3 models for predicting downwind odor and source emission rates. *Atmospheric Environment*, **40**(25), 4663-4669.
- [11] Chen M. H., Yuan C. S., & Wang L. C. 2015 A feasible approach to quantify fugitive VOCs from petrochemical processes by integrating open-path fourier transform infrared spectrometry measurements and industrial source complex (ISC) dispersion model. *Aerosol and Air Quality Research*, **15**(3), 1110-1117.
- [12] Oladimeji T., Sonibare J., Odufa M., & Ayeni A. 2015 Modeling of criteria air pollutant emissions from selected Nigeria petroleum refineries. *Journal of Power and Energy Engineering*, **3**(6), 31-45.
- [13] Saral A., Demir S., & Yildiz S. 2009 Assessment of odorous VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul-Turkey via a modelling approach. *Journal of Hazardous Materials*, **168**(1), 338-345.
- [14] Robertson E., & Barry P. J. 1989 The validity of a Gaussian plume model when applied to elevated releases at a site on the Canadian shield. *Atmospheric Environment*, **23**(2), 351-362.
- [15] Chang C. N., Lin J. G., Chao A. C., Cho B. C., & Yu R. F. 1997 The pretreatment of acrylonitrile and styrene with the ozonation process. *Water Science and Technology*, **36**(2-3), 263-270.
- [16] Chang C. N., Chen H. R., Huang C. H., & Chao A. 2000 Using sequencing batch biofilm reactor (SBBR) to treat ABS wastewater. *Water Science and Technology*, **41**(4-5), 433-440.

Estimation of Emission Rate and Simulation of Styrene and Acrylonitrile Dispersion Around an ABS plant

R. Yousefi¹, Kh. Zoroufchi Benis², S. Derafshi³, M. Shakerkhatibi^{4*}

1- M.Sc. Student of Environmental Health Engineering., Student Research Committee, Tabriz University of Medical Sciences

2- M.Sc. of Chemical Engineering, Environmental Engineering Research Center., Sahand University of Technology

3- HSE Office, Tabriz Petrochemical Complex

4- Associate Prof., Department of Environmental Health Engineering., School of Health., Tabriz University of Medical Sciences

shakerkhatibim@tbzmed.ac.ir

Abstract:

Increasing pollution levels due to rapid industrialization and urbanization are now causes of major concern in industrializing countries. Petroleum and chemical processes are responsible for many emissions both into the air. Equipment leaks in chemical and petroleum processing industries are responsible for significant amount of emissions. Even if each individual leak is generally small, it is the largest source of emissions of volatile organic compounds (VOCs) from petroleum industries and chemical manufacturing facilities. Styrene and Acrylonitrile are two major components in the streams of ABS plant of Tabriz Petrochemical Complex which is expected to be released to the atmosphere through various sources such as equipment leaks and tank venting. In the first step of this study the major sources of pollutants emission in the ABS plant were identified considering the PFD and PID of the plant. Then the emission rate of each source was estimated using the emission factors presented by USEPA. An emissions factor is a representative value that attempts to relate the quantity of a pollutant released to the atmosphere with an activity associated with the release of that pollutant. Emission factors are powerful tools for policy makers as they can be used to relate emissions and concentrations. In the last step, the estimated emission rates were used as the input of Industrial Source Complex Short-Term Version 3 (ISCST3) model to predict the ground level concentration of Styrene and Acrylonitrile around the ABS plant. The ISCST3 is steady-state Gaussian plume model which can be used to assess pollutant concentrations from a wide variety of sources associated with an industrial complex. The model is generally applicable for near-field (within 10 km) impact assessment of air pollutant in meteorologically and topographically uncomplex conditions. Among the 54 pumps, 23 compressors and other equipments of the plant, 11 pumps, 8 compressors and 6 storage tanks were identified as the emission sources of considered pollutants. The emission rates of pumps and compressors were estimated using the emission factors presented in AP-42 document of USEPA. The emission estimation of Styrene and Acrylonitrile from six storage tanks has been done using USEPA standard regulatory storage tanks emission model (TANKS 4.0.9a). The emission software program TANKS is developed using emission factors presented in AP-42. The results showed that the compressors are the significant sources of considered pollutants which release about 586 g/day Styrene and 2506 g/d Acrylonitrile to the atmosphere. The emission rate of Styrene and Acrylonitrile from pumps were estimated 36 g/d and 94 g/d, respectively. The results of using TANKS model indicated that Styrene and Acrylonitrile emission rates are 7 g/d and 22 g/d, respectively. The estimated emission rates were used as the input of ISCST3 model to find the ground level concentrations of considered pollutants around ABS plant. The results showed that the maximum level of Styrene was 646 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ which is below the Reference Concentration (Rfc). In the case of Acrylonitrile the maximum level of estimated concentration was 272 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ which is higher than Rfc. The implementation of a leak detection and repair (LDAR) program or modifying/replacing leaking equipment with "leakless" components were recommended to reduce the emissions from equipment leaks of ABS plant.

Keywords: Styrene, Acrylonitrile, Air pollution, Simulation, ISCST3.