

Experimental Study of Emitted Volatile Organic Pollutants from Wastewater Treatment Ponds in Oil Refineries

Sh. Ziaei Seginsara¹, L. Khazini²

1. Former Graduate Student, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
(Corresponding Author) khazini@tabrizu.ac.ir

(Received Nov. 17, 2021 Accepted Feb. 8, 2022)

To cite this article:

Ziaei Seginsara, Sh., Khazini, L. 2022. "Experimental study of emitted volatile organic pollutants from wastewater treatment ponds in oil refineries" Journal of Water and Wastewater, 33(2), 49-61.
Doi: 10.22093/wwj.2021.315569.3200. (In Persian)

Abstract

Wastewater treatment unit in an oil refinery is one of the main emission sources of volatile organic compounds and exposure to these pollutants has major negative impacts on refinery staff and residents of adjacent areas. The purpose of this study is to investigate the concentration of volatile organic compounds in refinery effluents and to estimate the emission of these compounds into the air. Concentration and pollution load of volatile organic compounds in operating units and basins of treatment unit wastewater were analyzed using gas chromatography and emission estimation of them was done using the Rank 2 and Rank 3 of the US Environmental Protection Agency. The pollution received by wastewater plant was 1095 ton/y of five components: benzene, toluene, xylene, ethyl benzene and hexane, while 5379 ton/y for the eleven pollutants including previous five components plus pentane, heptane, methyl cyclohexane, 1-2-4 tri-methylbenzene, 1-3-5 tri-methylbenzene and dodecane. Based on refinery feed, for each ton of crude oil processed, 187 g of the total 5 compounds and 692 g of 11 compounds are produced from operational units; but only 78% of the 11 compounds and 60% of the 5 compounds could reach the treatment unit, which indicates the emission of pollutants in the transfer path. Overall, for each ton of processed crude oil, 48.5 g of 5 compounds and 241.6 g of 11 compounds from effluent treatment ponds are emitted to the atmosphere. Identifying the sources of volatile organic compounds production is one of the ways to reduce the pollution load entering the treatment unit and thus reduces the emission from the refinery. Based on these results, refineries could apply proper strategies for emission decrease. This research has been done for a refinery with ten megatons capacity per year and medium complexity, which could be used by any analogous refinery in the world.

Keywords: Air Pollution, Volatile Organic Compounds, Oil Refinery, Wastewater Treatment Pond, Emission.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۲، صفحه: ۴۹-۶۱

مطالعه تجربی ترکیبات آلی فرار منتشره از حوضچه‌های تصفیه پساب پالایشگاه‌های نفتی

شبنم ضیائی سقین سرا^۱، لیلا خازینی^۲

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت،
دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت،
دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
(نویسنده مسئول) khazini@tabrizu.ac.ir

(دریافت ۱۴۰۰/۸/۲۶ پذیرش ۱۴۰۰/۱۱/۱۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

ضیائی سقین سرا، ش.، خازینی، ل.، ۱۴۰۱، "مطالعه تجربی ترکیبات آلی فرار منتشره از حوضچه‌های تصفیه پساب پالایشگاه‌های نفتی"
مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۲)، ۴۹-۶۱. Doi: 10.22093/wwj.2021.315569.3200

چکیده

واحد تصفیه پساب پالایشگاه‌های نفت یکی از منابع مهم در انتشار ترکیبات آلی فرار بوده و قرار گرفتن در معرض این آلاینده‌ها خطرات قابل توجهی بر کارکنان پالایشگاه و ساکنین مجاور دارد. هدف از این پژوهش، بررسی میزان ترکیبات آلی فرار و غلظت آنها در پساب‌های پالایشگاهی و همچنین تخمین میزان انتشار به هوا بود. غلظت و بار آلودگی ترکیبات آلی فرار در پساب تولیدی واحدهای عملیاتی و حوضچه‌های تصفیه پساب توسط دستگاه کروماتوگرافی گاز و تخمین انتشار ترکیبات آلی فرار با استفاده از روش‌های Rank 2 و Rank 3 سازمان حفاظت از محیط‌زیست آمریکا انجام شد. میزان آلودگی پنج ترکیب هگزان، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن رسیده به واحد بازیافت ۱۰۹۵ تن در سال و برای پنج ترکیب یاد شده به همراه پنتان، هپتان، متیل سیکلو هگزان، ۱ و ۲ و ۳ تری‌متیل بنزن، ۱ و ۲ و ۳ تری‌متیل بنزن و دودکان، ۵۳۷۹ تن در سال محاسبه شد. بر همین اساس به ازای هر تن نفت خام فرآورش شده، ۱۸۷ گرم از مجموع پنج ترکیب و ۶۹۲ گرم از یازده ترکیب، از واحدهای فرایندی تولید شد. ۷۸ درصد بار آلودگی یازده ترکیب و ۶۰ درصد بار آلودگی پنج ترکیب به واحد بازیافت می‌رسد که نشان‌دهنده انتشار آلاینده‌ها در مسیر انتقال به واحد بازیافت بود. همچنین به ازای هر تن نفت خام فرآورش شده، ۴۸/۵ گرم پنج ترکیب و ۲۴۱/۶ گرم یازده ترکیب منتخب از حوضچه‌های تصفیه پساب منتشر شد. شناسایی منابع تولید ترکیبات آلی فرار یکی از راه‌های کاهش ورود بار آلودگی به واحد تصفیه پساب و در نتیجه کاهش میزان انتشار ترکیبات آلی فرار از پالایشگاه است. بر این اساس پالایشگاه‌ها می‌توانند استراتژی مناسب خود را برای کاهش انتشار به کار گیرند. این پژوهش برای پالایشگاهی با ظرفیت ۱۰ مگاتن در سال و با درجه پیچیدگی متوسط انجام شد که قابلیت استفاده توسط هر پالایشگاه متناظری در دنیا را دارد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی هوا، ترکیبات آلی فرار، پالایشگاه نفت، حوضچه تصفیه پساب، انتشار



۱- مقدمه

سازمان بهداشت جهانی^۱، هوای آلوده را به عنوان بزرگترین ریسک محیط زیستی شناسایی کرده است، از این رو تلاش برای حفظ کیفیت هوا لازم و ضروری است. ترکیبات آلی فرار^۲، پیش سازه‌ی اصلی ازن و PM^۳ از طریق واکنش‌های فیزیکی و فتوشیمیایی پیچیده هستند. این ترکیبات زمانی که در حضور CO و NO_x قرار می‌گیرند، با تابش نور خورشید به ازن سطحی که یکی از اکسیدهای فتوشیمیایی مهم موجود در جو است، تبدیل می‌شوند (Roveda et al., 2020). به طوری که کاهش ازن تا حد زیادی با کنترل VOC قابل انجام است. پالایشگاه‌های نفت به عنوان یکی از منابع مهم در انتشار ترکیبات آلی فرار، تقریباً ۳ درصد از کل انتشار VOC های تولیدی از منابع مصنوعی را تشکیل می‌دهد (Wei et al., 2016). ترکیبات آلی فرار، کربن آلی (کربن متصل به کربن، هیدروژن، نیتروژن یا گوگرد) داشته و با سرعت چشمگیری تبخیر می‌شوند. طبق تعریف آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا^۴، هر ترکیبی که فشار بخاری، بیش از ۱/۶ میلی‌متر جیوه داشته باشد، VOC محسوب می‌شود. در تعریف اتحادیه اروپا میزان فشار بخار ترکیبات آلی فرار، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بیش از ۱/۱۴۷ میلی‌متر جیوه است (Nejad Bahadori and Ahmadnia, 2017). EPA از بین انواع ترکیبات آلی فرار، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن^۵ را به عنوان آلودگی‌های خطرناک هوا معرفی کرده است (Bai et al., 2007).

علی‌رغم انتشار بالای VOC ها، به دلیل واکنش پذیری بالا در چرخه تولید مه-دود فتوشیمیایی^۶ بسیار مورد توجه هستند. این ترکیبات پس از ورود به هوا با اکسیدهای نیتروژن، رادیکال OH و یا O₃ واکنش داده و در اثر واکنش به گونه‌های پایدارتر و یا محلول‌تر هیدروکربن‌های غیرمتان تبدیل شده و یا از فاز گازی به ذرات تبدیل می‌شوند. ازن سطحی یکی از مهم‌ترین اکسیدان‌های فتوشیمیایی موجود در جو است که در اثر واکنش بین اکسیدهای

نیتروژن و ترکیبات آلی فرار در حضور تابش نور خورشید ایجاد می‌شود (Ciccioli et al., 2001).

در پژوهشی ترکیب، توزیع، فعالیت فتوشیمیایی و پروفایل انتشار ۱۰۶ VOC مشتق شده از صنایع مرتبط با مواد خام شیمیایی آلی از جمله پالایشگاه نفت، در شانگهای چین بررسی شد. نمونه‌های جمع‌آوری شده از طریق طیف‌سنجی جرمی کروماتوگرافی گازی^۷ و روش آنالیز کیفی و نیمه‌کمی آنالیز شدند. توزیع اجزای VOC و گونه‌های معمولی مربوط به صنایع مختلف هم‌بستگی قوی با مواد خام و همچنین محصولات آنها نشان داد. علاوه بر این، از نظر فعالیت فتوشیمیایی و پتانسیل تشکیل ازن الگوی مشابهی با نتایج VOCs به دست آمد (He et al., 2022).

بر اساس پژوهش‌های بسیار، قرار گرفتن در معرض این آلاینده‌ها تأثیر قابل توجهی بر کارکنان پالایشگاه و ساکنین در مجاورت با صنایع نفتی دارد (Zheng et al., 2020, Yuan et al., 2020).

BTEX و هیدروکربن‌های آروماتیک هالوژن‌دار که از محصولات نفتی منتشر می‌شوند، باعث آسیب مزمن به سیستم عصبی انسان، سیستم تنفسی و عملکرد کلیه می‌شوند (Masih et al., 2018, Chen et al., 2006).

آلاینده‌های VOC منتشر شده از صنایع پالایشی و پتروشیمی در تشکیل ازن نقش دارند. این آلاینده‌ها به طور عمده از جداسازی، تبدیل، تصفیه، احتراق، ذخیره‌سازی، نشت ناگهانی از تجهیزات فرایند، یا حتی از سرویس‌های جانبی مانند برج‌های خنک‌کننده، دیگ‌های بخار و واحدهای تصفیه پساب این صنایع وارد محیط می‌شوند (Ragothaman and Anderson, 2017).

اگرچه برخی مطالعات ویژگی‌های انتشار را با اندازه‌گیری غلظت‌های VOC در هوای اطراف صنایع پالایش نفت بررسی کرده‌اند، اما بیشتر ارزیابی‌های انتشار VOC بر اساس انتشار از کل پالایشگاه‌ها در نظر گرفته شده است و واحد خاصی بررسی نشده است و همین‌طور نمونه‌گیری‌ها از هوا انجام شده و نمونه‌گیری از پساب انجام نشده است (Han et al., 2018, Na et al., 2001, Cetin et al., 2003).

¹ World Health Organization (WHO)

² Volatile Organic Compounds (VOCs)

³ Particulate Matters (PM)

⁴ United States Environmental Protection Agency (USEPA)

⁵ Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX)

⁶ Photochemical Smog

⁷ Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS)



سیستم جمع آوری گازهای خروجی، بازیابی و جمع آوری نشده و به هوا منتشر شده است (Liu et al., 2020).

از VOCهایی که آستانه بویایی پایینی دارند، در منطقه شمال غربی شهر تسالونیک یونان که در مجاورت مجتمع بزرگ پالایش نفت و پتروشیمی در مقیاس بزرگ و فعالیت صنعتی مرتبط با LPG^۲ قرار دارد، پژوهشی انجام شد. طبق نتایج، وارونگی هوا و سرعت باد، علت اصلی پخش شدن VOCها به محیط اطراف پالایشگاه بوده و منبع اصلی این آلاینده‌ها حوضچه‌های تصفیه آبهای آلوده پالایشگاه است که در نزدیکی مکان‌های نمونه‌گیری است (Besis et al., 2020).

ترکیبات آلی فرار در مجاورت تأسیسات شیمیایی در منطقه صنعتی روبرت تاون از لوئیزیول (ایالات متحده) با استفاده از روش‌های اصلاح شده EPA (روش A/B^{۳۲۵}) بررسی شد. هدف این روش ارائه دستورالعمل پایش بنزن به‌عنوان نماینده‌ای از ترکیبات آلی فرار پالایشگاه‌ها توسط لوله‌های نمونه‌برداری غیرفعال است. در بخش A این روش، دستورالعمل نحوه انتخاب مکان اندازه‌گیری، ارائه شده و پیشنهاد شده که با فاصله ۱۴ روز اندازه‌گیری‌ها تکرار شود و در بخش B این دستورالعمل نحوه آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی توصیف شده است. طبق نتایج، این روش برای نمونه‌گیری ترکیبات بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن، استایرن و ۱ و ۲ بوتادین دقت خوبی دارد (Mukerjee et al., 2020).

در یک پالایشگاهی در شهر هبی کشور چین برای برآورد میزان انتشار VOC از کل پالایشگاه پژوهشی انجام شد. در مجموع ۱۰۰ گونه VOC با استفاده از سیستم کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی / تشخیص یونیزاسیون شعله مشخص شد. غلظت انتشار VOC در هر یک از واحدهای عملیاتی متفاوت بود. با بررسی نتایج دریافتند که این پالایشگاه سالانه ۱۸۵۹/۲ تن VOC منتشر می‌کند که سیستم جمع‌آوری و تصفیه فاضلاب بزرگترین منبع انتشار است (DaqiL et al., 2021).

در پژوهشی که در سال ۲۰۲۲ در کشور چین انجام شد، از پساب سه واحد پالایشی پالایشگاهی، ۸ نمونه جمع‌آوری، بررسی و آنالیز شد. طبق نتایج به‌دست آمده، ترکیب بنزن در تمامی نمونه‌ها

با توجه به اینکه میزان انتشار VOC بین واحدهای تولیدی مختلف بسیار متفاوت است، تهیه استراتژی‌های مربوط به کنترل VOC صرفاً با استفاده از داده‌های انتشار کل پالایشگاه، به‌ویژه در یک پالایشگاه در مقیاس بزرگ دشوار است (Feng et al., 2020) زیرا مطابق EPA^۱، امکان انتشار آلاینده‌های متنوعی از واحدهای مختلف پالایشگاه وجود دارد (EPA, 2015).

در سال ۲۰۱۷ پژوهشی تحت عنوان انتشار ترکیبات آلی فرار از یک پالایشگاه نفت در چین انجام شد. بیش از ۶۰ نوع آلاینده در نمونه‌های جمع‌آوری شده از سایت‌های مختلف در مناطق پالایشی، فرایندها و واحد تصفیه پساب با استفاده از کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی / تشخیص یونیزاسیون شعله شناسایی شد. بر این اساس آلکان‌های ۵ و ۶ کربنه از آلاینده‌های آلی فرار اصلی در منطقه بودند (Zhang et al., 2017). لیمن و همکاران در سال ۲۰۱۸ به بررسی ترکیبات آلی فرار منتشره از حوضچه‌های تصفیه پساب پرداختند. در این پژوهش، میزان انتشار ۵۸ ترکیب از آلاینده‌های آلی شامل هیدروکربن‌های ۲ تا ۱۱ کربنه، متانول، اتانول و ایزوپروپانول از حوضچه‌های پساب صنعت نفت و گاز بررسی شد. با برآورد مدل و اندازه‌گیری‌های محافظه‌شمار معلوم شد پیچیدگی تجهیزات و هندسه حوضچه، تأثیر قابل توجهی در انتشار آلاینده‌ها داشته و همچنین حوضچه‌ها سهم قابل توجهی از انتشار آلاینده‌های آلی فرار به محیط را شامل می‌شوند (Lyman et al., 2018).

در یک پالایشگاه واقع در شمال چین با ظرفیت ۸ میلیون تن نفت خام در سال، نمونه‌برداری از ترکیبات آلی فرار انجام شد و طبق نتایج، آلکان‌های اشباع بیشترین غلظت را در واحد بازیافت پساب (۵۹/۲ درصد) به خود اختصاص داده‌اند (Feng et al., 2020).

در یکی دیگر از پالایشگاه‌های کشور چین با ظرفیت ۷/۵ تن نفت خام در سال پژوهشی انجام شد، از ۱۶ واحد پالایشی و یک سیستم تصفیه پساب کاملاً مجهز نمونه‌گیری شد. ضریب انتشار VOCها در پالایشگاهی با مقیاس متوسط، ۷۷۰ گرم به‌ازای هر تن نفت خام محاسبه شد. در این پژوهش همین‌طور دریافتند که ۲۹ درصد از VOCها از سیستم تصفیه پساب علی‌رغم تجهیز به

² Liquefied Petroleum Gas (LPG)

¹ Environmental Protection Agency (EPA)



جمع آوری نمونه‌ها، pH نمونه‌ها توسط ۸ سی سی اسید سولفوریک ۲ مولار، به زیر ۲ کاهش داده شد. نمونه‌برداری در دمای ۲۰ درجه سلسیوس، فشار ۱ اتمسفر، سرعت باد ۶/۲ متر بر ثانیه و میزان رطوبت نسبی ۴۰ درصد انجام شد.

روش مناسب برای آنالیز نمونه‌های حاوی VOC، استفاده از دستگاه GC-MS بود. دستگاه GC-MS ساخته شده شرکت آمریکایی Aglient بود. مدل دستگاه GC 6890 و مدل دستگاه MS 5973 بود. گاز هلیوم ۹۹/۹۹۹ درصد به عنوان گاز حامل با سرعت ۱ میلی لیتر در دقیقه استفاده شد. خطای اندازه‌گیری دستگاه مورد نظر ۵ درصد بود.

ستون استفاده شده در این دستگاه دارای مشخصات زیر بود:

HP-5MS, 0.25mm × 30m × 0.25μm
Capality 30.0m × 25m × 0.25μm nominal

با توجه به ماهیت دستگاه GC-MS، امکان تزریق نمونه‌های آبی به دستگاه وجود ندارد. از آنجایی که اکثر ترکیبات مورد نظر برای اندازه‌گیری غیرقطبی هستند، بنابراین پس از انحلال در یک حلال آلی و غیرقطبی، از فاز آبی جدا و به فاز آلی منتقل شدند. برای اطمینان از استخراج کامل، این مرحله ۳ مرتبه تکرار شد. نمونه‌های استخراج شده سپس توسط سرنگ ۲ میکرولیتری ساخت شرکت همیلتون که دارای قطر داخلی سوزن ۰/۲۰ میلی متر و قطر خارجی ۰/۶۲ میلی متر بود، به دستگاه GC-MS تزریق شد.

بعد از تزریق نمونه، دستگاه ابتدا به مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سلسیوس شروع به کار کرد، سپس دما با سرعت ۸ درجه سلسیوس در دقیقه به دمای ۲۷۰ درجه سلسیوس رسید که این مرحله ۳۷/۵ دقیقه زمان برد. در نهایت در مدت زمان ۳ دقیقه دما به ۳۰۰ درجه سلسیوس افزایش پیدا کرد و سپس آنالیز پایان یافت.

برای انتخاب تعداد و نوع آلاینده‌های منتشره از پالایشگاه پژوهش‌های فراوانی انجام شد. ترکیبات BTEX (Pandya et al., 2006, Pakravan et al., 2014)، هگزان و BTEX (EPA, 2008) و ۱۱ آلاینده آلی فرار (Hadavi et al., 2017) در پژوهش‌های مختلف بررسی شده است. در این پژوهش به پژوهش‌های مروری با موضوع انتشار ترکیبات آلی فرار حاصل از فرآوری نفت خام (Rajabi et al., 2020) استناد و ۱۱ ترکیب با بیشترین فراوانی و

وجود داشت، البته قابل ذکر است که در این پژوهش میزان انتشار ترکیبات آلاینده به هوا محاسبه نشده است (Li et al., 2022).

بررسی خصوصیات انتشار ترکیبات آلی فرار در پالایشگاه‌های نفت، در راستای کنترل آلاینده‌ها ضروری است. با این هدف در این پژوهش، میزان انتشار ترکیبات آلی فرار از حوضچه‌های واحد تصفیه پساب در یک پالایشگاه با درجه پیچیدگی متوسط و با ظرفیت ۱۰ مگا تن فراورش نفت خام در سال بررسی شد. مروری بر پژوهش‌های موجود در زمینه این پژوهش نشان داد در اکثر آنها برای محاسبه میزان انتشار آلاینده‌ها از هوا نمونه‌گیری شده است و همچنین میزان انتشار از کل پالایشگاه مدنظر بوده است؛ در این پژوهش از پساب واحد باز یافت نمونه‌گیری و میزان تبخیر ترکیبات آلی فرار به هوا محاسبه شد و همچنین میزان انتشار از کل پالایشگاه و به تفکیک واحدها مدنظر قرار گرفت. هدف این پژوهش، بررسی میزان تولید و انتشار آلاینده‌ها به تفکیک واحدهای پالایشگاهی بود که این نتایج توسط هر پالایشگاه دیگر و در هر جای دنیا، قابلیت استفاده خواهد داشت.

۲- مواد و روش‌ها

برای پی بردن به کیفیت و کمیت آلاینده‌های آلی فرار در پساب‌های تولیدی پالایشگاه نفت، باید نمونه‌برداری و اندازه‌گیری این آلاینده‌ها با استفاده از روش استاندارد انجام شود.

۲-۱- نمونه‌برداری و آنالیز

مطابق روش استاندارد نمونه‌گیری (Nejad Bahadori and Ahmadinia, 2017) نمونه‌ها از عمق ۱ متری حوضچه‌ها و دقیقاً در ورودی حوضچه‌ها و در ظروف شیشه‌ای ۱ لیتری جمع‌آوری شدند. در واحدهای فرایندی مکان نمونه‌برداری با توجه به شرایط واحد، محل تخلیه‌ای که بیشترین بار آلودگی را داشت، انتخاب شد. ظروف شیشه‌ای استفاده شده از جنس بوروسیلیکات (پیرکس) بود و در برابر اسید و باز مقاوم بودند. برای اطمینان از عدم انتشار محتویات ظروف از ورقه‌های پارافیلیم استفاده شد. پارافیلیم‌ها ورقه‌های نازک و نیمه شفاف از جنس پارافین هستند که برای مسدود کردن درب‌های ظروف آزمایشگاهی و جلوگیری از خروج گازهای فرار استفاده می‌شود. با توجه به pH اکثر نمونه‌ها که در محدوده ۸ تا ۱۰ است و برای جلوگیری از تخریب میکروبی پس از



جدول ۱- پساب تولیدی به تفکیک واحدهای فرایندی پالایشگاه (EPA, 2015)

Table 1. Produced wastewater in separation of refinery process units (EPA, 2015)

Row	Process unit	Average flow factor b (gal/bbl)	Average benzene concentration c (ppmw)
1	Crude distillation	2.9	21
2	Vacuum distillation	3	12
3	Hydrotreating/hydrorefining	2.6	6.3
4	Isomerization	1.5	33
5	Thermal cracking/visbreaking	7.1	40
6	Base oil	2.6	6.3
7	LPG	1	5
8	Hydrocracking unit	2.6	14
9	Hydrogen plant	80a	62
10	Catalytic reforming	1.5	106
11	Gasoline	2.6	6.3
12	Liquefied gas refining	2.6	6.3
13	Refining light naphtha	2.6	6.3
14	Tank drawdown	0.02	188

a This flow factor is given in gallons per million cubic feet (gal/MM ft³) of gas production

جدول ۲- غلظت ترکیبات آلی فرار پالایشگاه نفتی نسبت به بنزن در واحد بازیافت پساب (EPA, 2015)

Table 2. Concentration ratio of volatile organic compounds to Benzene in wastewater unit (EPA, 2015)

Pollutant	Inlet of wastewater treatment unit	Inlet to biological treatment unit
Benzene	1.00	1.00
Ethyl benzene	0.88	0.086
Hexane	3.50	0.047
Toluene	3.3	0.80
Xylene	3.6	0.33
Total VOCs	81	17

محاسبه می شود. بنابراین در این روش تعداد، نوع و مشخصات عملکردی حوضچه‌ها تأثیری نخواهد داشت. در مقابل روش Rank 2، یک روش دقیق بوده و از معادلات ریاضی پیچیده به همراه مدل سازی برای پیش بینی انتشار و انتقال آلاینده‌ها استفاده می‌کند.

روش Rank 3 یک روش تقریبی بوده و بر مبنای ضرایب انتشار ثابت برای هر ترکیب آلی و کل ترکیبات آلی فرار^۱ بنا شده که در جدول ۳ ارائه شده است. مهمترین کاربرد این روش تخمین حد پایین و حد بالای انتشار در حوضچه‌های تصفیه پساب است. آلاینده‌های مشترک روش Rank 3 و این پژوهش پنج ترکیب بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن و هگزان است. در این روش خواص شیمیایی، فیزیکی و تجزیه زیستی آلاینده‌ها مانند وزن مولکولی، فشار بخار، ثابت قانون هنری، ضریب نفوذ ترکیب در آب و هوا و ضریب تقسیم آب-اکتانول، شرایط عملیاتی مانند دبی و غلظت

غلظت در پالایشگاه‌های نفت شامل بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن، پنتان، هگزان، هپتان، متیل سیکلو هگزان، ۱، ۲ و ۴ تری متیل بنزن، ۱، ۲ و ۳ تری متیل بنزن و دودکان، انتخاب شدند.

۲-۲- تخمین انتشار ترکیبات آلی فرار

سازمان EPA برای تخمین میزان انتشارات ترکیبات آلی فرار پالایشگاه‌ها، پروتکلی ارائه کرده است (EPA, 2015). مطابق این پروتکل میزان پساب تولیدی به تفکیک واحدهای فرایندی و بر اساس دبی خوراک هر واحد به همراه جزء جرمی بنزن در هر جریان پساب (جدول ۱) و همچنین غلظت آلاینده‌ها در ورودی واحد تصفیه پساب (حوضچه جداکننده آب و نفت) و نیز حوضچه بیولوژیکی بر اساس غلظت بنزن (جدول ۲) تدوین شده است. برای تخمین میزان انتشار پالایشگاه‌ها، پروتکل EPA دو روش Rank 2 و Rank 3 را پیشنهاد کرده است. در روش Rank 3، واحد بازیافت به صورت یک مجموعه کلی در نظر گرفته شده، میزان انتشار

¹ Total Volatile Organic Compound (TVOC)



جدول ۳- ضرایب پیش فرض انتشار برای سیستم‌های جمع‌آوری و تصفیه پساب پالایشگاه (EPA, 2015)

Table 3. Default emission factors for refinery wastewater collection and treatment systems (EPA, 2015)

Pollutant	Mass fraction of pollutant emission based on inlet concentration of wastewater unit
Benzene	0.65
Ethyl benzene	0.66
Hexane	0.97
Toluene	0.66
Xylene	0.64
Total VOCs (using butane)	0.94

تصفیه پساب ارائه شد. در انتهای این بخش نیز نتایج به دست آمده با سایر پژوهش‌ها مقایسه شد. برای امکان استفاده از دو روش Rank 2 و Rank 3 نتایج هر بخش به تفکیک ۵ و ۱۱ آلاینده ارائه شد.

۳-۳- بار آلودگی واحدهای فرایندی

بر اساس پساب تولیدی برای پالایشگاه ۱۰ مگاتنی بررسی شده (جدول ۱) و پس از آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده، بار آلودگی واحدهای فرایندی پالایشگاه محاسبه شد که در شکل ۱ ارائه شده است.

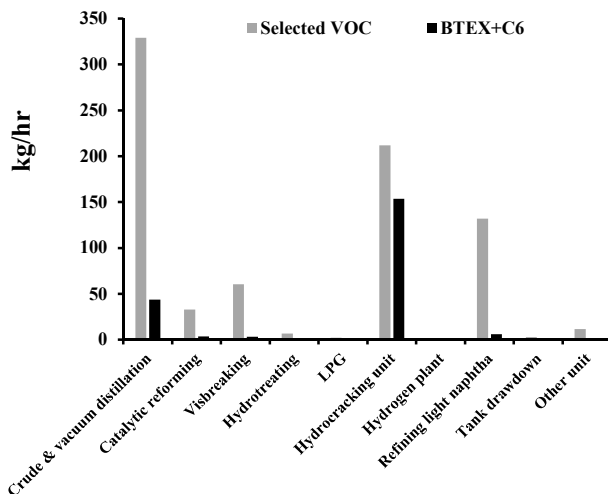


Fig. 1. Pollution load of volatile organic compounds produced from process units for a ten-megaton refinery

شکل ۱- بار آلودگی ترکیبات آلی فرار تولیدی از واحدهای فرایندی

برای یک پالایشگاه ۱۰ مگاتنی

با توجه به شکل ۱ میزان بار آلودگی تولیدی از واحدهای عملیاتی این پالایشگاه، برابر با ۷۹۰ کیلوگرم در ساعت از ۱۱

ورودی و سطح حوضچه‌ها و همچنین شرایط هواشناسی مانند سرعت باد، جهت باد، دما و رطوبت استفاده می‌شود. معادلات اصلی میزان انتشار به تفکیک نوع حوضچه به شرح معادلات ۱ تا ۳، است. برای محاسبه پارامترهای استفاده شده، معادلات ریاضی گسترده‌ای ارائه شده است که در مرجع مربوطه قابل‌دستیابی است. معادله ۱ برای محاسبه میزان انتشار از حوضچه‌های جداکننده آب و نفت، معادله ۲ برای محاسبه میزان انتشار از حوضچه‌های شناورسازی با هوا و معادله ۳ برای محاسبه میزان انتشار از حوضچه‌های اختلاط و حوضچه‌های بیولوژیکی است (EPA, 2015)

$$N(g/s) = K_{oil} C_{L,oil} A \quad (1)$$

$$N(g/s) = (K_{OL} A + Q_a H') C_L \quad (2)$$

$$N(g/s) = K_{OL} C_L A \quad (3)$$

که در آنها

K_{oil} ضریب انتقال جرم کلی ترکیبات نفتی (m/s)، $C_{L,oil}$ غلظت ترکیبات نفتی در پساب (g/m^3)، A مساحت سطح حوضچه (m^2)، K_{OL} ضریب انتقال جرم کلی (m/s)، Q_a میزان جریان حجمی هوای نفوذی در شرایط اتمسفری (m^3/s)، H' ثابت هنری بدون بعد شده و C_L غلظت پساب در حوضچه (g/m^3) است.

۳- نتایج و بحث

نتایج در ۴ بخش بار آلودگی واحدهای فرایندی، غلظت حوضچه‌های تصفیه پساب و میزان انتشار از حوضچه‌های واحد



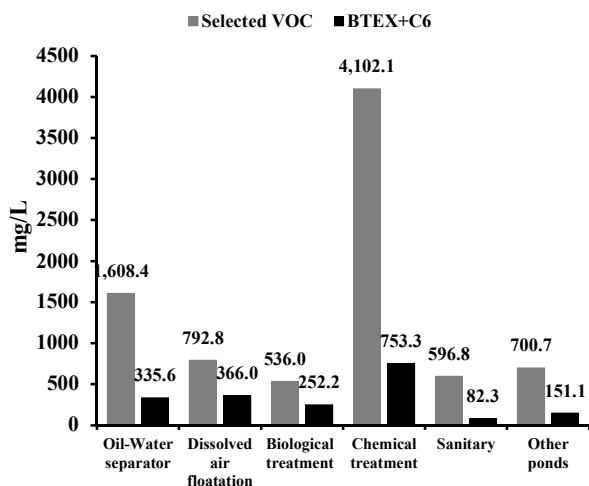


Fig. 2. Concentration of selected pollutants in different ponds of wastewater treatment unit

شکل ۲- غلظت آلاینده‌های منتخب در حوضچه‌های مختلف واحد تصفیه پساب

با توجه به این که هوادهی انجام می‌شود، انتشار VOC نیز بیشتر است. با توجه به ماهیت تصفیه‌ای حوضچه‌ها، صرفاً در حوضچه تصفیه بیولوژیکی، ترکیبات آلی فرار، تصفیه و حذف می‌شوند و کاهش غلظت در این حوضچه ناشی از عملکرد تصفیه‌ای آن است، اما در سایر موارد، به دلیل روباز بودن حوضچه‌ها و یا اختلاط شدید جریان‌ها در آنها، کاهش غلظت به دلیل انتشار آنها به محیط اتفاق می‌افتد و در واقع اختلاف غلظت ورودی و خروجی هر حوضچه (غیر از حوضچه تصفیه بیولوژیکی) ناشی از تبخیر آلاینده‌ها به هوا و به تبع آن، ایجاد آلودگی محیطی است.

مطابق نتایج به دست آمده، برخی آلاینده‌های بسیار فرار مانند بنزن، ۱ و ۲ و ۴ تری‌متیل بنزن و ۱ و ۳ و ۵ تری‌متیل بنزن در مسیر انتقال و قبل از رسیدن به واحد بازیافت، به محیط منتشر شده‌اند که به دلیل انتشار آلاینده‌ها قبل از رسیدن به ورودی واحد بازیافت در مسیر انتقال از واحدهای عملیاتی به واحد بازیافت تبخیر شده است. در مقابل آلاینده‌هایی مانند پنتان، متیل سیکلو هگزان و تولوئن در ورودی‌های واحد بازیافت مشاهده شدند ولی در طی مسیر به تدریج و به دلیل انتشار به هوا، از جریان پساب حذف شدند.

۳-۳- میزان انتشار آلاینده‌ها از حوضچه‌ها

بار آلودگی تولیدی توسط واحدهای عملیاتی (شکل ۱)، از طریق ۵ حوضچه پذیرنده ورودی به واحد بازیافت وارد می‌شود. مطابق

ترکیب منتخب و ۲۱۳ کیلوگرم در ساعت از ۵ ترکیب هگزان و BTEX است. این میزان معادل با ۶۹۱۷ تن در سال برای ۱۱ ترکیب منتخب و ۱۸۷۰ تن در سال ۵ ترکیب هگزان و BTEX است.

سه واحد تقطیر، شکست هیدروژنی و تصفیه مراکس به ترتیب بیشترین میزان تولید ۱۱ ترکیب منتخب و در مجموع حدود ۸۵ درصد از تولید بار آلودگی پالایشگاه را بر عهده دارند، ولی در مورد ۵ ترکیب منتخب دو واحد شکست هیدروژنی و تقطیر اتمسفری بیشترین میزان تولید را دارند. این دو واحد در مجموع ۹۳ درصد این ۵ ترکیب را در کل پالایشگاه تولید می‌کنند.

بر این اساس به ازای هر تن نفت خام فرآورش شده، ۶۹۲ گرم ترکیبات آلی فرار مهم (۱۱ ترکیب منتخب) و ۱۸۷ گرم از مجموع ۵ ترکیب هگزان و BTEX از واحدهای فرایندی تولید می‌شود.

۳-۲- غلظت آلاینده‌ها در حوضچه‌های واحد تصفیه پساب

در اکثر پالایشگاه‌ها، حوضچه‌های جداکننده نفت و آب، تصفیه شیمیایی، فاضلاب بهداشتی، جمع‌آوری آبهای سطحی به‌عنوان حوضچه‌های پذیرنده واحد تصفیه پساب به حساب می‌آیند. طبق نتایج به دست آمده، در حوضچه‌هایی که در ابتدای واحد بازیافت قرار دارند، غلظت آلاینده‌های آلی فرار زیادتر و نیز با نزدیک شدن به قسمت پایانی واحد بازیافت غلظت ترکیبات کمتر می‌شود. این موضوع به دلیل تبخیر این آلاینده‌ها به محیط است که بر اساس روش Rank 2 و Rank 3 قابل محاسبه است. غلظت ترکیبات آلی فرار در حوضچه‌های واحدهای بازیافت، نمونه‌های جمع‌آوری شده از پساب حوضچه‌های واحد بازیافت، آنالیز شد. نتایج در شکل ۲ ارائه شده است. مطابق شکل ۲ و با توجه به خط روند رسم شده در هر دو بخش ۱۱ آلاینده منتخب و همچنین ۵ ترکیب منتخب، در مورد غلظت اکثر ترکیبات آلی فرار، می‌توان گفت که غلظت ترکیبات در حوضچه‌های جداکننده نفت و آب بیشتر بوده و به طور مستمر با حرکت جریان پساب از ابتدای واحد بازیافت تا پایین دست آن، کاهش یافته است. دلیل بالا بودن غلظت در حوضچه تصفیه شیمیایی این است که این حوضچه یکی از حوضچه‌های پذیرنده پساب بوده و به همین دلیل، غلظت آن متاثر از ورودی پساب آلوده افزایش می‌یابد. مجدداً در انتهای مسیر غلظت اکثر آلاینده‌ها کاهش می‌یابد. در حوضچه شناورسازی با هوا

همچنین حد بالای انتشار را بر اساس جدول ۳ در خصوص تمامی حوضچه‌های واحد بازیافت تخمین زد. نتایج محاسبات در جدول ۴ گزارش شده است. مطابق این جدول بر اساس روش Rank 3، ۷۲ درصد از ۵ آلاینده مورد نظر و ۹۴ درصد از کل آلاینده‌ها به محیط منتشر شد. این روش به دلیل تقریبی بودن قابلیت اطمینان کمی دارد.

برای دستیابی به مقدار دقیق‌تر میزان انتشار از روش Rank 2 استفاده شد. این روش با در نظر گرفتن شرایط اختصاصی حوضچه‌های واحد بازیافت، مانند مشخصات حوضچه‌ها، دما، فشار و سرعت باد به محاسبه میزان انتشار ترکیبات VOC به تفکیک حوضچه‌ها می‌پردازد. بر اساس جدول ۴ و با استفاده از روش Rank 2، پس از ورود پساب‌های تولیدی به مجموعه حوضچه‌های واحد بازیافت، ۴۴ درصد از ۵ آلاینده مورد نظر و ۴۵ درصد از ۱۱ آلاینده منتخب به محیط منتشر شد. بر این اساس به ازای هر تن نفت خام فرآورش شده، ۲۴۱/۶ گرم از ۱۱ ترکیب منتخب و ۴۸/۵ گرم از مجموع ۵ ترکیب هگزان و BTEX به محیط منتشر می‌شود.

میزان انتشار ترکیبات آلی فرار از حوضچه‌های مختلف با استفاده از روش Rank 2 در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به

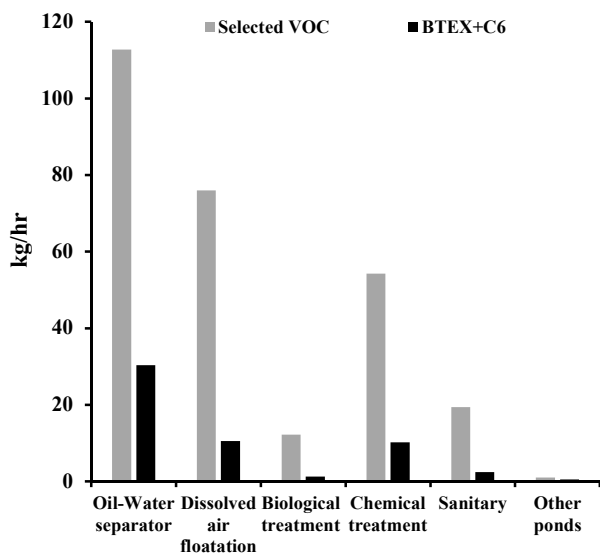


Fig. 4. Emission estimation from different ponds using Rank 2

شکل ۴- میزان انتشار آلاینده از حوضچه‌های مختلف با Rank 2

چیدمان واحد بازیافت مورد نظر، ۵ حوضچه جداکننده نفت و آب، تصفیه شیمیایی، آبهای سطحی، فاضلاب بهداشتی و پساب‌های آلوده به گوگرد و نیتروژن، حوضچه‌های پذیرنده بوده و آلودگی تولیدی از طریق این حوضچه‌ها وارد واحد بازیافت شده و ادامه مسیر می‌دهد. مطابق شکل ۳، بار آلودگی رسیده به واحد بازیافت، با احتساب غلظت ۱۱ آلاینده، برابر با ۶۱۴ کیلوگرم در ساعت (۵۳۷۹ تن در سال) و با احتساب ۵ ترکیب منتخب برابر با ۱۲۵ کیلوگرم در ساعت (۱۰۹۵ تن در سال) بود. این میزان معادل با حدود ۷۸ درصد بار آلودگی ۱۱، VOC و ۵۹ درصد بار آلودگی ۵ ترکیب منتخب تولیدی در واحدهای فرایندی بود. اختلاف بین بار آلودگی پساب تولیدی واحدهای فرایندی و آلودگی رسیده به واحد بازیافت، با در نظر گرفتن خطای ۵ درصد دستگاه آنالیز، همان طور که قبلاً نیز بیان شد به دلیل انتشار ترکیبات آلی فرار در محل‌های تخلیه و همچنین مسیر انتقال پساب به واحد بازیافت است. به طوری که ترکیبات بسیار فرار در نمونه‌های مشخص شده از حوضچه‌های واحد بازیافت مشاهده نشده‌اند. پس از نمونه‌گیری از حوضچه‌های واحد بازیافت، دو روش Rank 2 و Rank 3 استفاده شد. روش Rank 3 یک روش تقریبی بوده و با این روش می‌توان انتشار ۵ ترکیب بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن و هگزان و

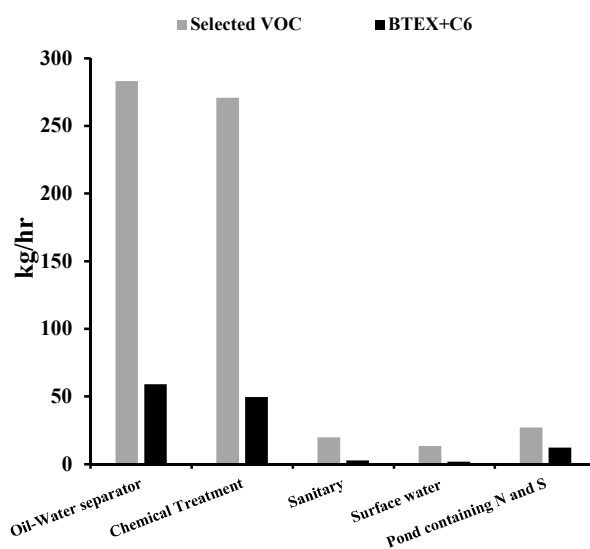


Fig. 3. Inlet pollution to the receptor ponds of the wastewater treatment unit

شکل ۳- میزان آلودگی ورودی به حوضچه‌های پذیرنده واحد تصفیه پساب



جدول ۴- تخمین انتشار ترکیبات منتخب آلی فرار از حوضچه‌های واحد بازیافت با دو روش Rank 2 و Rank 3

Table 4. Emission estimation of selected volatile organic compounds from treatment unit ponds using Rank 2 and Rank 3 methods

	Eleven selected combinations		BTEX+C ₆	
	Ton/yr	kg/hr	Ton/yr	kg/hr
Received pollution to wastewater unit	5379	614	1095	125
Emission estimate by Rank 3	5056	577	788	90
Emission estimate percentage by Rank 3	94%		72%	
Emission estimate by Rank 2	2416	276	485	55
Emission estimate percentage by Rank 2	45%		44%	

جدول ۵- مقایسه انتشار ترکیبات آلی فرار این پژوهش با سایر پالایشگاه‌های دنیا

Table 5. Emissions comparison of volatile organic compounds of the present study with other refineries in the world

Refinery	Refinery capacity (Mton/yr)	Emission from wastewater recycling unit (tons /yr)	Pollutants	VOC emission factor (Grams per ton of crude oil)	Reference
Preem Göteborg	4	320	Benzene, toluene, alkanes and alkenes up to 15 carbons	80	(Frisch, 2003)
Skandinaviska	10	480	Alkanes and alkenes below five carbons	373	(Wei et al., 2016)
A refinery in northern China	3	1119	BTEX+C ₆	45.2	(EPA, 2008)
Kurnell	2.6	280	BTEX+C ₆	48.5	-
Present study	10	485	11 VOC	241.6	-
	10	2416			

تجهیزات فرایندی است. همچنین میزان انتشار آلاینده‌ها از حوضچه‌های بازیافت پساب، متأثر از تعداد آلاینده‌های آلی فرار منتخب بررسی شده در هر پژوهش، شرایط واحد بازیافت و حوضچه‌های آن و همچنین موقعیت اقلیمی خاص هر پالایشگاه است. نتایج انتشار آلاینده‌های آلی فرار از حوضچه‌های تصفیه پساب این پژوهش با نتایج معتبر انتشار از ۴ پالایشگاه دنیا در جدول ۵ ارائه شده است. مطابق جدول ۵، انتشار آلاینده‌ها از ۴۵ تا ۳۷۳ گرم به‌ازای هر تن نفت خام فرآوری شده می‌تواند متفاوت باشد. کمترین میزان انتشار در پالایشگاه Kurnell گزارش شده که دارای دمای هوا در محدوده ۶ تا ۲۷ درجه سلسیوس در طول سال

یکسان بودن شرایط محیطی مانند دما و رطوبت هوا و همچنین سرعت باد برای حوضچه‌ها، میزان انتشار هر حوضچه متأثر از میزان اختلاط داخل حوضچه‌ها و همچنین غلظت ورودی به حوضچه خواهد بود که ترکیب این دو عامل منجر به انتشار بالا در حوضچه‌های جداکننده آب و نفت، هوادهی و تصفیه شیمیایی شده است.

۳-۴- مقایسه انتشار آلاینده‌ها با سایر پژوهش‌ها

میزان بار آلودگی ترکیبات آلی فرار پالایشگاه‌های نفت تابع مستقیمی از میزان نفت خام فرآوری شده، بازده عملیاتی واحدها و



برای تخمین میزان انتشار پالایشگاه‌ها، دو روش Rank 2 و Rank 3 پروتکل EPA استفاده شد. روش Rank 3 یک روش تقریبی بوده و مهمترین کاربرد این روش تخمین حد پایین و حد بالای انتشار در حوضچه‌های تصفیه پساب است. بر اساس روش Rank 3، ۷۲ درصد از ۵ آلاینده مورد نظر و ۹۴ درصد از سایر آلاینده‌ها به محیط منتشر می‌شود. این روش به دلیل تقریبی بودن قابلیت اطمینان کمی دارد. بر خلاف روش Rank 3، روش Rank 2 یک روش دقیق بوده و برای پیش‌بینی انتشار و انتقال آلاینده‌ها از معادلات ریاضی پیچیده به همراه مدل‌سازی و همچنین خواص شیمیایی، فیزیکی و تجزیه زیستی آلاینده‌ها استفاده می‌کند. با استفاده از روش Rank 2، پس از ورود پساب‌های تولیدی به مجموعه حوضچه‌های واحد باز یافت، ۴۴ درصد از ۵ آلاینده مورد نظر و ۴۵ درصد از سایر آلاینده‌ها به محیط منتشر می‌شود.

به‌طور خلاصه، به‌ازای هر تن نفت خام فرآورش شده، ۶۹۲ گرم ترکیبات آلی فرار مهم (۱۱ ترکیب منتخب) و ۱۸۷ گرم از مجموع ۵ ترکیب هگزان و BTEX از واحدهای فرایندی تولید شد که ۲۴۱/۶ گرم از ۱۱ ترکیب منتخب و ۴۸/۵ گرم از مجموع ۵ ترکیب هگزان و BTEX به محیط منتشر می‌شود.

میزان بار آلودگی ترکیبات آلی فرار تابع مستقیمی از میزان نفت خام فرآورش شده، بازده عملیاتی واحدها و تجهیزات فرایندی است. میزان انتشار آلاینده‌ها از حوضچه‌های باز یافت پساب، متأثر از بار آلودگی تولیدی، شرایط واحد باز یافت و حوضچه‌های آن و همچنین موقعیت اقلیمی خاص هر پالایشگاه است. نتایج انتشار آلاینده‌های آلی فرار حاصل از این پژوهش با نتایج معتبر انتشار از ۴ پالایشگاه دنیا مقایسه شد. انتشار آلاینده‌ها در پژوهش‌های مختلف، از ۴۵ تا ۳۷۳ گرم به‌ازای هر تن نفت خام فرآورش شده می‌تواند متفاوت باشد. به‌طور کلی در مناطق سردسیر کمترین و در مناطق گرمسیر بیشترین میزان انتشار گزارش شده است. این پژوهش با توجه به نوع ترکیبات بررسی شده و وضعیت اقلیمی در بین محدوده گزارش شده توسط سایر پالایشگاه‌ها قرار دارد.

۵- قدردانی

در انجام این پژوهش از خدمات آنالیز دستگاهی آزمایشگاه مرکزی دانشگاه تبریز استفاده شد که به‌این وسیله از آنها قدردانی می‌شود.

است. در رده بعدی دو پالایشگاه Göteborg و Preem Skandinaviska شهرهای گوتنبرگ و لیسبیل سوئد هستند که محدوده دما در این شهرها بین ۲- تا ۲۲ درجه سلسیوس در طول سال متغیر است. پالایشگاه مستقر در شمال چین که میزان انتشار بسیار بالایی گزارش شده است، آب و هوایی گرم و خشک دارد. این پژوهش با توجه به نوع ترکیبات بررسی شده و اقلیم با محدوده دمایی ۱۰- تا ۴۰ درجه سلسیوس در طول سال، در بین محدوده گزارش شده توسط سایر پالایشگاه‌ها قرار دارد. این جدول نشان‌دهنده اهمیت بررسی مجزای ترکیبات آلی فرار هر پالایشگاه را در راستای کنترل بهینه آلاینده‌ها نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

پالایشگاه‌های نفت یکی از عوامل مهم در انتشار ترکیبات آلی فرار به شمار می‌آیند. این پژوهش با هدف بررسی خصوصیات انتشار ترکیبات آلی فرار، در یک پالایشگاه نفت با درجه پیچیدگی متوسط و با ظرفیت ۱۰ مگا تن فرآورش نفت خام در سال انجام شد. ۱۱ ترکیب بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن، پنتان، هگزان، هپتان، متیل سیکلو هگزان، ۱ و ۲ و ۴ تری متیل بنزن، ۱ و ۳ و ۵ تری متیل بنزن و دودکان که بیشترین غلظت و همچنین بیشترین فرکانس ردیابی در واحدهای پالایشگاهی را داشتند، انتخاب شدند. نتایج نشان داد میزان بار آلودگی تولیدی از واحدهای عملیاتی این پالایشگاه، برابر با ۷۹۰ کیلوگرم در ساعت از ۱۱ ترکیب منتخب و ۲۱۳ کیلوگرم در ساعت از ۵ ترکیب هگزان و BTEX است. واحدهای فرایندی تقطیر، شکست هیدروژنی و تصفیه مراکس به ترتیب بیشترین میزان تولید ترکیبات آلی فرار و در مجموع حدود ۸۵ درصد از تولید بار آلودگی پالایشگاه را بر عهده دارند. دو واحد شکست هیدروژنی و تقطیر اتمسفری بیشترین میزان تولید (۹۳ درصد) را در مورد ۵ ترکیب منتخب دارند. پساب‌های تولید شده در ادامه به واحد باز یافت هدایت می‌شوند ولی به دلیل انتشار ترکیبات آلی فرار در محل‌های تخلیه و همچنین در مسیر انتقال پساب به واحد باز یافت بار آلودگی رسیده به واحد باز یافت، معادل با حدود ۷۸ درصد از ۱۱ ترکیب منتخب و ۵۹ درصد بار آلودگی ۵ ترکیب منتخب تولیدی در واحدهای فرایندی بوده و ترکیبات بسیار فرار در نمونه‌های مشخص شده از حوضچه‌های واحد باز یافت مشاهده نشدند.



References

- Bai, N., Khazaei, M., Van Eeden, S. & Laher, I. 2007. Pharmacology of particulate matter air pollution-induced cardiovascular dysfunction. *Pharmacology and Therapeutics*, 113(1), 16-29.
- Besis, A., Latsios, I., Papakosta, E., Simeonidis, T., Kouras, A., Voliotis, A., et al. 2020. Spatiotemporal variation of odor-active VOCs in Thessaloniki, Greece: implications for impacts from industrial activities. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(42), 59091-590104.
- Cetin, E., Odabasi, M. & Seyfioglu, R. 2003. Ambient volatile organic compound (VOCs) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *Science of the Total Environment*, 312(1-3), 103-112.
- Chen, L., Jin, T., Huang, B., Chang, X., Lei, L., Nordberg, G. F., et al. 2006. Plasma metallothionein antibody and cadmium-induced renal dysfunction in an occupational population in China. *Toxicological Sciences*, 91(1), 104-112.
- Ciccioli, P., Massimiliano, F. & Cecinato, A. 2001. Determination of volatile organic compounds (voc) emitted from biomass burning of mediterranean vegetation species by GC-MS. *Analytical Letters*, 34(6), 937-955.
- Daqil, V., Sihua, L., Shuyu, H., Kai, S., Min, S., Shaodong, X., et al. 2021. Research on accounting and detection of volatile organic compounds from a typical petroleum refinery in Hebei, North China. *Chemosphere*, 281, 130653.
- EPA. 2008. *Air Emissions Inventory for the Greater Metropolitan Region in New South Wales*. Technical report No. 5. Washington, USA.
- EPA. 2015. *Emissions Estimation Protocol for Petroleum Refineries*. Office of air quality planning and standards U.S. EPA, Research Triangle Park, NC 27711. Washington, USA.
- Feng, Y., Xiao, A., Jia, R., Zhu, S., Gao, S., Li, B., et al. 2020. Emission characteristics and associated assessment of volatile organic compounds from process units in a refinery. *Environmental Pollution*, 265, 115026.
- Frisch, L. 2003. *Fugitive VOC-Emissions Measured at Oil Refineries*. County Administration of Västra Götaland. Göteborgs Länsstryckeri, Sweden.
- Hadavi, P., Arhami, M., Parchamdar, A., Ashrafi, K., Moosavi, A., Saffarian, F., et al. 2017. Estimating fugitive emission of volatile organic compounds from evaporation ponds. *EPA International Emissions Inventory Conference*. Sharif University of Technology, Tehran, Iran.
- Han, D. M., Gao, S., Fu, Q. Y., Cheng, J. P., Chen, X. J., Xu, H., et al. 2018. Do volatile organic compounds (VOCs) emitted from petrochemical industries affect regional PM_{2.5}? *Atmospheric Research*, 209, 123-130.
- He, X., Che, X., Gao, S., Chen, X., Pan, M., Jiang, M., et al. 2022. Volatile organic compounds emission inventory of organic chemical raw material industry. *Atmospheric Pollution Research*, 101276, 13.
- Li, Y., Wu, B., He, C., Nie, F. & Shi, Q. 2022. Comprehensive chemical characterization of dissolved organic matter in typical point-source refinery wastewaters. *Chemosphere*, 286, 131617.
- Liu, Y., Han, F., Liu, W., Cui, X., Luan, X. & Cui, Z. 2020. Process-based volatile organic compound emission inventory establishment method for the petroleum refining industry. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121609.
- Roveda, L., Polvara, E., Invernizzi, M., Capelli, L., & Sironi, S. 2020. Definition of an emission factor for VOC emitted from Italian and European refineries. *Atmosphere*, 11(6), 564.



- Lyman, S. N., Mansfield, M. L., Tran, H. N. Q., Evans, J. D., Jones, C., O'neil, T., et al. 2018. Emissions of organic compounds from produced water ponds I: characteristics and speciation. *Science of the Total Environment*, 619-620, 896-905.
- Masih, A., Lall, A. S., Taneja, A. & Singhvi, R. 2018. Exposure levels and health risk assessment of ambient BTX at urban and rural environments of a terai region of northern India. *Environmental Pollution*, 242, 1678-1683.
- Mukerjee, S., Smith, L. A., Thoma, E. D., Whitaker, D. A., Oliver, K. D., Duvall, R., et al. 2020. Spatial analysis of volatile organic compounds using passive samplers in the Rubbertown industrial area of Louisville, Kentucky, USA. *Atmospheric Pollution, Research*, 11(6), 81-86.
- Na, K., Kim, Y. P., Moon, K. C., Moon, I. & Fung, K. 2001. Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmospheric Environment*, 35, 2747-2756.
- Nejad Bahadori, F. & Ahmadinia, P. 2017. Guide to monitoring air and waste pollutants. *Health, Safety and Environment Management*, NIOC-HSE-EN-GU-032-00. (In Persian)
- Pakravan, S., Saeb, K. & Geysari, M. M. 2014. Investigation of types of oil pollutants due to the operation of Isfahan oil and petrochemical refinery in groundwater resources. *7th National Conference and Specialized Exhibition of Environmental Engineering*. Isfahan, Iran. (In Persian)
- Pandya, G. H., Gavane, A. G., Bhanarkar, A. D. & Kondawar, V. K. 2006. Concentrations of volatile organic compounds (VOCs) at an oil refinery. *International Journal of Environmental Studies*, 63, 337-351.
- Ragothaman, A. & Anderson, W. 2017. Air quality impacts of petroleum refining and petrochemical industries. *Environments*, 4(3), 66.
- Rajabi, H., Hadi Mosleh, M., Mandal, P., Lea-Langton, A. & Sedighi, M. 2020. Emissions of volatile organic compounds from crude oil processing - global emission inventory and environmental release. *Science of the Total Environment*, 727, 138654.
- Wei, W., Lv, Z., Yang, G., Cheng, S., Li, Y. & Wang, L. 2016. VOCs emission rate estimate for complicated industrial area source using an inverse-dispersion calculation method: a case study on a petroleum refinery in Northern China. *Environmental Pollution*, 218, 681-688.
- Yuan, T. H., Ke, D. Y., Wang, J. E. H. & Chan, C. C. 2020. Associations between renal functions and exposure of arsenic and polycyclic aromatic hydrocarbon in adults living near a petrochemical complex. *Environmental Pollution*, 256, 113457.
- Zhang, Z., Wang, H., Chen, D., Li, Q., Thai, P., Gong, D., et al. 2017. Emission characteristics of volatile organic compounds and their secondary organic aerosol formation potentials from a petroleum refinery in Pearl River Delta, China. *Science of the Total Environment*, 584-585, 1162-1174.
- Zheng, G. D., Liu, J. W., Shao, Z. Z. & Chen, T. B. 2020. Emission characteristics and health risk assessment of VOCs from a food waste anaerobic digestion plant: a case study of Suzhou, China. *Environmental Pollution*, 257, 113546.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

