

## پسماندهای صنایع پتروشیمی و نحوه مدیریت آن

زهرا ضمیرایی<sup>\*1</sup>[Zamiraei@acecr.ac.ir](mailto:Zamiraei@acecr.ac.ir)علی ناهد<sup>2</sup>

## Waste Management of Petrochemical Industries and Its Management

Zahra Zamiraei<sup>1\*</sup>, Ali Nahed<sup>2</sup>

1- PhD Student, Department of Chemistry, University of Guilan, Rasht, Iran

2- Construction &amp; development of transportation infrastructure company (CDTIC), 4193883865, Rasht, Iran.

## Abstract

Natural gas and crude distillates such as naphtha from petroleum refining are used as feedstocks to manufacture a wide range of petrochemicals that are in turn used in the manufacture of consumer goods. Petrochemical plants are typically large and complex, and the combination and sequence of products manufactured are often unique to the plant. Petrochemical plants generate significant amounts of solid wastes and sludges, some of which are hazardous because of the presence of toxic organics and heavy metals. A good practice target for a petrochemical complex is to reduce total organic emissions (including VOCs) from the process units to 0.6% of the throughput. In this paper a variety of control of air emissions techniques is has been studied. Petrochemical waste waters often require a combination of treatment methods to remove oil and other contaminants before discharge. For solid and hazardous wastes, combustion (preceded in some cases by solvent extraction) of toxic organics is considered an effective treatment technology for petrochemical organic wastes. Steam stripping and oxidation are also used for treating organic waste streams. The generation of sludges should be minimized. Wastes containing toxic metals should be stabilized before disposal.

**Keywords:** Petrochemical Industries, waste management, organic wastes, heavy metals.

## چکیده

گاز طبیعی و تقطیرات نفت خام مانند نفتای حاصل از پالایش نفت به عنوان مواد خام برای تولید طیف وسیعی از محصولات پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد که به نوبه خود در تولید کالاهای مصرفی بکار می‌روند. کارخانجات پتروشیمی معمولاً بزرگ و پیچیده هستند، و ترکیب و توالی محصولات تولید شده اغلب منحصر به کارخانه می‌باشد. کارخانجات پتروشیمی مقادیر قابل توجهی از مواد زائد جامد و لجن‌ها را تولید می‌کند، که برخی از آنها به دلیل وجود مواد آلی سمی و فلزات سنگین خطرناک است. یک هدف خوب برای یک صنعت پتروشیمی کاهش انتشار کل ترکیبات آلی (از جمله ترکیبات آلی فرار (VOCs)) از واحدهای فرآیند به 0/6٪ از توان عملیاتی است. در این مقاله انواع تکنیکهای کنترل گازهای خروجی به هوا بررسی شده است. پساب پتروشیمی اغلب نیاز به ترکیبی از روش‌های تصفیه برای حذف نفت و سایر آلاینده‌ها پیش از تخلیه دارد. برای مواد زائد جامد و خطرناک، احتراق (پردازش شده در برخی موارد با استخراج حلال) مواد آلی سمی یک تکنولوژی تصفیه موثر برای پسماندهای آلی پتروشیمی در نظر گرفته می‌شود. همچنین جداسازی و اکسیداسیون بخار برای تصفیه ضایعات آلی بکار می‌رود. تولید لجن‌ها باید به حداقل برسد. پسماندهای حاوی فلزات سمی باید قبل از دفع تثبیت شده باشد.

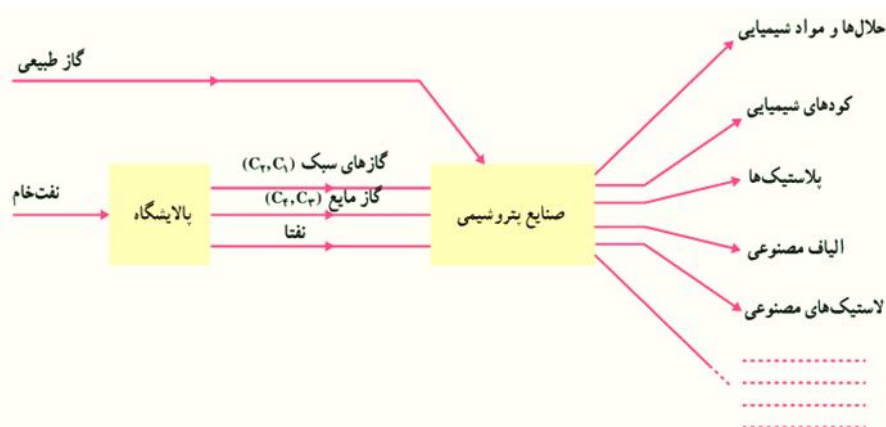
**واژگان کلیدی:** صنایع پتروشیمی، مدیریت پسماند، پسماندهای آلی، فلزات سنگین.

1- دانشجوی دکتری شیمی آلی، پردیس دانشگاه گیلان، رشت، ایران

2- کارشناس راهسازی، شرکت ساخت و توسعه زیربنای حمل‌ونقل کشور، رشت، ایران

## 1- مقدمه

پتروشیمی در اولویت قرار گیرد. ویژگی مهم این صنعت آن است که با ساخت یک مجتمع بزرگ پتروشیمی توسط دولت، تعداد زیادی صنایع کوچک (واحدهای پایین دست) غیردولتی می‌توانند از انواع محصولات آن به‌عنوان خوراک اولیه استفاده کرده و فرآورده‌های مصرفی متنوعی را تولید نمایند. شکل 1 انواع خوراک‌ها و محصولات صنایع پتروشیمی را به اختصار نشان می‌دهد.



شکل 1: خوراک‌ها و محصولات صنایع پتروشیمی

## • حلال‌ها؛

مواد شیمیایی صنعتی، شامل موادی برای ساخت شوینده‌ها مانند آلکیل بنزن خطی (LAB) و پوشش‌ها، رنگدانه‌ها، مواد شیمیایی کشاورزی، دارو، و مواد منفجره بکار می‌رود.

ترکیبات شیمیایی ساخته شده در کارخانه‌های پتروشیمی شامل متانول، فرمالدئید، و هیدروکربن‌های هالوژنه هستند. فرمالدئید در ساخت رزین‌های پلاستیکی، از جمله فنولی، اوره، و رزین‌های ملامینی استفاده می‌شود. هیدروکربن‌های هالوژنه در تولید سیلیکون، حلال‌ها، خنک‌کننده‌ها، و عوامل چربی‌زدا استفاده می‌شود.

الفین‌ها (مواد آلی با داشتن حداقل یک پیوند دوگانه در اتم‌های کربن) به‌طور معمول از کراکینگ بخاری هیدروکربن‌ها مانند نفتا تولید می‌شود. عمده الفین‌های تولید شده شامل اتیلن، پروپیلن، بوتادین، و استیلن می‌باشد. الفین‌ها در ساخت پلی‌اتیلن، از جمله پلی‌اتیلن با دانسیته کم (LDPE) و پلی‌اتیلن با دانسیته بالا (HDPE)، و برای پلی‌استایرن، پلی‌وینیل کلراید، اتیلن گلیکول (مورد استفاده همراه با دی‌متیل ترفتالات (DMT) به‌عنوان خوراک در فرایند تولید پلی‌استر)، اتانول آمین‌ها (بکار رفته به‌عنوان حلال)، پلی‌وینیل استات (مورد استفاده در پلاستیک‌ها)، پلی‌ایزوپرن (مورد استفاده برای سنتز

## 2- صنایع پتروشیمی

گاز طبیعی و تقطیرات نفت خام مانند نفتای حاصل از پالایش نفت به‌عنوان مواد خام برای تولید طیف وسیعی از محصولات پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد که به نوبه خود در تولید کالاهای مصرفی بکار می‌روند. مواد پتروشیمی پایه توسط کراکینگ، ریفرمینگ، و سایر فرایندها، ساخته می‌شود و شامل الفین‌ها (مانند اتیلن، پروپیلن، بوتیلن و بوتادین) و آروماتیک‌ها (مانند بنزن، تولوئن، و زایلن‌ها) می‌باشند. برخی از کارخانه‌های پتروشیمی واحدهای ساخت الکل و ترکیبات-oxo نیز در واحدها دارند. پتروشیمی پایه یا محصولات مشتق شده از آن‌ها، همراه با دیگر مواد خام، به طیف گسترده‌ای از محصولات تبدیل می‌شود، که از میان آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [1]:

- رزین‌ها و پلاستیک‌ها مانند پلی‌اتیلن با دانسیته کم (LDPE)، پلی‌اتیلن با دانسیته بالا (HDPE)، پلی‌اتیلن خطی با دانسیته کم (LLDPE)، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن، و پی‌وی سی (PVC)؛
- الیاف مصنوعی مانند پلی‌استر و پلیمرهای اکریلیک مانند اکریلونیتریل بوتادین استایرن (ABS)؛
- لاستیک‌ها، از جمله لاستیک بوتادین استایرن (SBR) و لاستیک پلی‌بوتادین (PBR)؛

آنیلین در تولید رنگ از جمله رنگ‌های آزو و مواد شیمیایی لاستیکی مانند شتاب‌دهنده ولکانیزه و آنتی اکسیدان‌ها استفاده می‌شود [4].

### 3- پسماندهای صنایع پتروشیمی

کارخانجات پتروشیمی مقادیر قابل توجهی از مواد زائد جامد و لجن‌ها را تولید می‌کند، که برخی از آنها به دلیل وجود مواد آلی سمی و فلزات سنگین خطرناک است. پسماندهای خطرناک مصرفی و دیگر پسماندها ممکن است در مقادیر قابل توجهی تولید شود؛ به عنوان مثال: باقی مانده‌های تقطیر مرتبط با واحد تصفیه استالدهید، استونیتریل، بنزین کلرید، تراکلرید کربن، کومن، انیدرید فتالیک، نیتروبنزن، متیل اتیل پیریدین، تولوئن دی‌ایزوسیانات، تری‌کلرواتان، تری‌کلرواتیلن، پرکلرواتیلن، آنیلین، کلروبنزن‌ها، هیدرازین دی‌متیل، دی‌برمید اتیلن، تولوئن دی‌آمید، اپی‌کلروهیدرین، اتیل کلرید، اتیلن دی‌کلرید و وینیل کلراید [5].

کارخانجات پتروشیمی معمولاً بزرگ و پیچیده هستند، و ترکیب و توالی محصولات تولید شده اغلب منحصر به کارخانه می‌باشد. بهترین روش جلوگیری از آلودگی خاص و یا اقدامات کاهش منبع تولید، توسط کارکنان فنی متخصص تعیین می‌شود. با این وجود، مناطق وسیعی وجود دارند که بهبود آنها اغلب امکان‌پذیر می‌باشد، و اقدامات کاهش انتشار سایت خاص در این مناطق باید برای کارخانه طراحی و توسط مدیریت کارخانه هدفگذاری شود.

### 4- مدیریت پسماندهای صنعت پتروشیمی

یک هدف خوب برای یک صنعت پتروشیمی کاهش انتشار کل ترکیبات آلی (از جمله ترکیبات آلی فرار (VOCs)) از واحدهای فرآیند به 0/6٪ از توان عملیاتی است. سطوح حداکثری هدف برای رهاسازی هوا، در هر تن محصول، برای اتیلن، 0/06 کیلوگرم؛ برای اکسید اتیلن، 0/02 کیلوگرم؛ برای وینیل کلرید، 0/2 کیلوگرم و برای 2،1-دی‌کلرواتان، 0/4 کیلوگرم است. کنترل گازهای خروجی هوا به طور معمول شامل بدام انداختن و بازیافت و یا احتراق انتشارات از منافذ، نقاط انتقال محصول، مخازن ذخیره‌سازی، و سایر تجهیزات حمل و نقل می‌باشد. واحد کراکینگ کاتالیستی باید با وسایل حذف ذرات تجهیز شود. تکنولوژی‌های حذف ذرات شامل فیلترهای پارچه‌ای، فیلترهای سرامیکی، اسکرابر مرطوب، و ترسیب الکترواستاتیک

لاستیک مصنوعی)، پلی پروپیلن، استون (مورد استفاده به عنوان حلال و در لوازم آرایشی)، ایزوپروپانول (به عنوان حلال و در داروسازی)، اکریلونیتریل (بکاررفته در تولید یاف اکریلیک و لاستیک نترلی)، پروپیلن گلیکول (مورد استفاده در تولید مواد دارویی)، و پلی‌اورتان استفاده می‌شود. بوتادین در تولید لاستیک پلی‌بوتادین (PBR) و لاستیک استایرن بوتادین (SBR) استفاده می‌شود. ترکیبات C<sub>4</sub> دیگر تولید شده شامل بوتانول است، که در ساخت حلال از جمله متیل اتیل کتون بکار می‌رود [2].

عمده آروماتیک (مواد آلی با داشتن حداقل یک ساختار حلقوی با شش اتم کربن) تولید شده شامل بنزن، تولوئن، زایلن، و نفتالین می‌باشد. آروماتیک دیگر تولیدی فنول، کلروبنزن، استایرن، فتالیک و مالئیک انیدرید، نیتروبنزن، و آنیلین است. بنزن به طور کلی از جریان‌های کراکینگ در کارخانجات پتروشیمی بازیابی شده و برای تولید فنول، استایرن، آنیلین، نیتروبنزن، مواد شوینده سولفونه، آفت‌کش‌ها مانند هگزاکلروبنزن، سیکلوهگزان (حدواسط مهم در ساخت الیاف مصنوعی)، و کاپرولاکتام، مورد استفاده در تولید نایلون، بکار می‌رود. همچنین بنزن به عنوان حلال استفاده می‌شود [3].

استفاده‌های اصلی تولوئن به عنوان حلال در رنگ، لاستیک، سیمان پلاستیکی و به عنوان ماده اولیه در تولید مواد شیمیایی آلی، مواد منفجره، مواد شوینده، و فوم‌های پلی‌اورتان است. زایلن‌ها (به صورت سه ایزومر) در تولید DMT، رزین‌های آلکیدی و نرم‌کننده‌ها استفاده می‌شود. نفتالین به طور عمده در تولید رنگ، مواد دارویی، مواد دفع حشرات و فتالیک انیدرید (مورد استفاده در ساخت رزین‌های آلکیدی، نرم‌کننده، و پلی‌استر) بکار می‌رود.

بزرگترین کاربرد فنول در قالب رزین‌های ترموست، صنعت پلاستیک است. همچنین فنول به عنوان یک حلال و در تولید حدواسط برای تولید آفت‌کش‌ها، دارو، و رنگدانه‌ها استفاده می‌شود. استایرن در ساخت لاستیک سنتزی و رزین‌های پلی‌استایرن بکار می‌رود. فتالیک انیدرید در تولید DMT، رزین‌های آلکیدی و نرم‌کننده مانند فتالات‌ها کاربرد دارد. مالئیک انیدرید در تولید پلی‌استر و، تا حدی، برای رزین‌های آلکیدی استفاده می‌شود. استفاده جزئی آن شامل تولید مالاتیون و تهویه خاک می‌باشد. نیتروبنزن در تولید آنیلین، بنزیدین، و رنگدانه و به عنوان حلال در جلادهنده‌ها استفاده می‌شود.

## 5- نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

کارخانجات پتروشیمی مقادیر قابل توجهی از مواد زائد جامد و لجن‌ها را تولید می‌کند، که برخی از آنها به دلیل وجود مواد آلی سمی و فلزات سنگین خطرناک است. یک هدف خوب برای یک صنعت پتروشیمی کاهش انتشار کل ترکیبات آلی (از جمله ترکیبات آلی فرار (VOCs)) از واحدهای فرآیند به 0/6٪ از توان عملیاتی است. سطوح حداکثری هدف برای رهاسازی هوا، در هر تن محصول، برای اتیلن، 0/06 کیلوگرم؛ برای اکسید اتیلن، 0/02 کیلوگرم؛ برای وینیل کلرید، 0/2 کیلوگرم و برای 2.1-دی‌کلرواتان، 0/4 کیلوگرم است. واحد کراکینگ کاتالیستی باید با وسایل حذف ذرات تجهیز شود. جداسازی جریان‌های مختلف (مانند جریان فاضلاب سطحی) جهت حداقل نیاز به تصفیه پساب ضروری است. برای مواد زائد جامد و خطرناک، احتراق (پردازش شده در برخی موارد با استخراج حلال) مواد آلی سمی یک تکنولوژی تصفیه موثر برای پسماندهای آلی پتروشیمی در نظر گرفته شده است. همچنین جداسازی و اکسیداسیون بخار برای تصفیه ضایعات آلی بکار می‌رود. تولید لجن‌ها باید به حداقل برسد. لجن‌ها باید تصفیه شود تا مواد آلی سمی آن به سطح غیرتشخیص برسد. پسماندهای حاوی فلزات سمی باید قبل از دفع تثبیت شده باشد.

## 6- مراجع

1. Robinson, P. R., 2006. "Petroleum processing overview. In Practical Advances in Petroleum Processing". Springer New York.
2. Akcil, A., Vegliò, F., Ferella, F., Okudan, M.D. and Tuncuk, A., 2015. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. Waste management, 45, pp.420-433..
3. Parkash, S., 2003. "Refining processes handbook". Gulf Professional Publishing.
4. Younis, S.A., El-Gendy, N.S., El-Azab, W.I., Moustafa, Y.M. and Hashem, A.I., 2014. The biosorption of phenol from petroleum refinery wastewater using spent waste biomass. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 36(23), pp.2566-2578.
5. Jasmine, J. and Mukherji, S., 2015. Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia. Journal of environmental management, 149, pp.118-125.

می‌باشد. گازهای منتشر شده توسط تراکم، جذب، سطحی (با استفاده از کربن فعال، سیلیکاژل، آلومینای فعال، و زئولیت)، و در برخی موارد، بیوفیلتراسیون و بیواسکراپینگ (با استفاده از ذغال سنگ و یا خلنگ، پوست درخت، کمپوست و بیوفلور برای تصفیه ترکیبات آلی زیست تخریب‌پذیر)، و تجزیه حرارتی به حداقل می‌رسد [6].

پساب پتروشیمی اغلب نیاز به ترکیبی از روش‌های تصفیه برای حذف نفت و سایر آلاینده‌ها پیش از تخلیه دارد. جداسازی جریان‌های مختلف (مانند جریان فاضلاب سطحی) جهت حداقل نیاز به تصفیه ضروری است. نفت با استفاده از تکنیک‌های جداسازی بازیافت می‌شود. برای فلزات سنگین، ترکیبی از اکسایش/کاهش، رسوب‌گذاری، و فیلتراسیون استفاده می‌شود. برای مواد آلی، ترکیبی از جداکننده (Stripping) هوا یا بخار، کربن فعال گرانولی، اکسیداسیون مرطوب، تبادل یونی، اسمز معکوس، و الکترودیالیز استفاده می‌شود. یک سیستم معمولی ممکن است شامل خنثی‌سازی، انعقاد/لخته‌سازی، شناورسازی/ته‌نشینی/فیلتراسیون، تجزیه بیولوژیکی (صافی چکنده، بی‌هوازی، تالاب هوادهی، کنتاکتور چرخش بیولوژیکی و لجن فعال)، و شفاف‌سازی باشد. مرحله پاکسازی نهایی با استفاده از فیلترینگ، ازن زنی، کربن فعال، و یا تصفیه شیمیایی نیز ممکن است مورد نیاز باشد. نمونه‌هایی از بارهای آلودگی که می‌تواند به این طریق به‌دست آید، COD کمتر از 1 کیلوگرم در هر 100 تن اتیلن تولید شده؛ جامدات معلق، کمتر از 0/4 کیلوگرم / 100 تن و دی‌کلرواتان کمتر از 0/001 کیلوگرم / 100 تن است [7].

برای مواد زائد جامد و خطرناک، احتراق (پردازش شده در برخی موارد با استخراج حلال) مواد آلی سمی یک تکنولوژی تصفیه موثر برای پسماندهای آلی پتروشیمی در نظر گرفته شده است. همچنین جداسازی و اکسیداسیون بخار برای تصفیه ضایعات آلی بکار می‌رود. به‌طور کلی کاتالیزورهای مستعمل برای تأمین‌کننده آن ارسال می‌شود. در برخی موارد، ممکن است مواد زائد جامد نیاز به تثبیت‌سازی به‌منظور کاهش نشت فلزات سمی قبل از دفع در محل دفن امن و مورد تأیید داشته باشد [8].

تولید لجن‌ها باید به حداقل برسد. لجن‌ها باید تصفیه شود تا مواد آلی سمی آن به سطح غیرتشخیص برسد. پسماندهای حاوی فلزات سمی باید قبل از دفع تثبیت شده باشد [9 و 10].

- waste management of spent hydrotreating catalysts for residue oil by a hydrothermal-hydrocyclone process. *Catalysis Today*, 271, pp.163-171.
9. Shie, J.L., Lin, J.P., Chang, C.Y., Wu, C.H., Lee, D.J., Chang, C.F. and Chen, Y.H., 2004. "Oxidative thermal treatment of oil sludge at low heating rates". *Energy & fuels*, 18(5), pp.1272-1281.
  10. Greenberg, M.R., 2017. *Hazardous waste sites: The credibility gap*. Routledge.
  6. Cheremisinoff, N. P., 2003. "Handbook of solid waste management and waste minimization technologies". Butterworth-Heinemann.
  7. Kincaid, L.E., 1997. "Cleaner Technologies Substitutes Assessment: a methodology & resource guide". US Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics.
  8. Li, J.P., Yang, X.J., Ma, L., Yang, Q., Zhang, Y.H., Bai, Z.S., Fang, X.C., Li, L.Q., Gao, Y. and Wang, H.L., 2016. *The enhancement on the*