

میزان غلظت ذرات و بخارات جیوه فلزی در هوای عمومی واحد کلر آلکالی یکی از مجتمع‌های پتروشیمی ایران (۱۳۸۴)

دکتر سید باقر مرتضوی*؛ دکتر رمضان میرزائی**؛ دکتر علی خوانین***؛ دکتر حسن اصیلیان****؛

مهندس محسن نورشرق*****؛ مهندس اردلان سلیمانان*****

چکیده

سابقه و هدف: تولید گاز کلر با استفاده از سلول‌های الکترولیز حاوی جیوه (روش کلر آلکالی) یکی از پرکاربردترین روش‌های تولید کلر است. به دلیل نشت جیوه از سلول‌ها و تبخیر آن، کارگران در معرض بخارات این عنصر قرار می‌گیرند. با توجه به سمیت جیوه برای انسان، اندازه‌گیری مقدار غلظت این فلز در هوا اهمیت بسیاری دارد. این مطالعه با هدف اندازه‌گیری مقدار غلظت جیوه در هوای عمومی واحد کلر آلکالی یکی از مجتمع‌های پتروشیمی صورت پذیرفت.

مواد و روش‌ها: این تحقیق یک مطالعه توصیفی- مقطعی است. نمونه‌برداری از هوا مطابق روش OSHA ID 140 انجام گرفت. در این روش از لوله‌های جاذب حاوی هیدرار (شماره 226-17-1A) به منظور جذب بخارات جیوه هوا استفاده گردید. مطابق این روش، از یک پیش‌فیلتر (استر سلولز با پورسایز $0.8 \mu m$) برای اندازه‌گیری ذرات استفاده گردید و فیلتر مطابق روش OSHA ID 145 تجزیه شد. محل‌های نمونه‌برداری نیز شامل واحد تعمیرات، اتاق کنترل، طبقه بالا و پایین سلول‌ها بودند که به ترتیب ۸، ۸، ۱۲ و ۱۲ نمونه از آن‌ها تهیه شد. بعد از آماده‌سازی نمونه‌ها مطابق روش‌های مذکور با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب بخار سرد مدل UNICAM 929 و در طول موج 253.7 نانومتر قرائت گردید.

یافته‌ها: بعد از تجزیه نمونه‌ها، مقدار غلظت ذرات جیوه در نقاط مذکور به ترتیب $27/08 \pm 2/34$ ، $9/94 \pm 0/93$ ، $2/45 \pm 0/23$ میکروگرم بر متر مکعب و مقدار غلظت بخارات به ترتیب $18/74 \pm 1/01$ ، $168/70 \pm 4/32$ میکروگرم بر متر مکعب به دست آمد. چون کارگران در معرض هر دو نوع جیوه هستند، غلظت کل جیوه ارزیابی شد که برای واحدهای مذکور به ترتیب $49/14 \pm 3/88$ ، $66/30 \pm 5/03$ ، $108/35 \pm 5/03$ و $187/45 \pm 5/30$ میکروگرم بر متر مکعب به دست آمد.

بحث: از مقایسه مقادیر غلظت جیوه کل واحدها با مقدار حد مجاز سازمان NIOSH ($50 \mu g / m^3$) نتیجه می‌شود که غلظت جیوه در کلیه واحدها بجز واحد تعمیرات، از حد مجاز بالاتر است.

کلیدواژه‌ها: ذرات جیوه، بخارات جیوه، واحد کلر آلکالی، پتروشیمی

« دریافت: ۱۴/۸/۴ پذیرش: ۱۵/۲/۲۶ »

* دانش‌یار گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس ** مدیریت HSE شرکت ملی صنایع پتروشیمی

*** استادیار گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشگاه تربیت مدرس **** کارشناس ارشد بهداشت حرفه‌ای، دانشگاه تربیت مدرس

***** کارشناس مسئول گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

* عهده دار مکاتبات: تهران، جلال آل احمد، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پزشکی، گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط،

Archive of SID

مقدمه

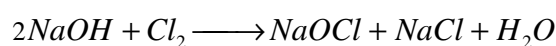
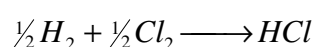
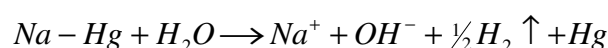
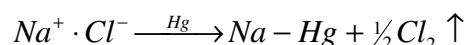
مابقی مربوط به نیروگاه‌ها، زباله‌سوزها و ... است (۳).

درخصوص تعیین میزان غلظت ذرات و بخارات جیوه در این صنعت، متأسفانه هیچ‌گونه تحقیقی صورت نگرفته است. تحقیقات خارجی در این مورد حاکی از بالابودن غلظت جیوه در هوای این صنعت و نیز وجود رابطه بین تأثیرات عصبی - روانی این فلز در کارگران می‌باشد که مخصوصاً در کارگران سیگاری به شکل لرزش دست نمایان‌تر است (۴). اثرسینرژیک جیوه و دود سیگار بر کلیه‌ها و بالابودن میزان جیوه ادرار در افراد در معرض به اثبات رسیده است (۵). همچنین در تحقیقی رابطه بین میزان جیوه هوا و ادرار " ۱-۲ $\mu\text{g}/\text{lit}$ هوا / $\mu\text{g}/\text{lit}$ ادرار " به دست آمد (۶). ناگفته نماند که آلودگی ناشی از جیوه از خصوصیات فرآیند صنعت کلرآلکالی بوده و تاکنون تلاش‌های وسیعی توسط مهندسان به منظور کنترل هرچه بیشتر آن به عمل آمده است (۷). با وجود اینکه بهترین روش کنترل آلودگی، تعویض فرایند و جایگزینی آن با فرایندهای کم‌خطر، نظیر روش غشایی می‌باشد، فراهم‌نمودن امکانات مالی و زمانی چنین تغییری ممکن است مدت‌ها به طول انجامد؛ لذا کنترل شرایط فعلی از طریق سایر روش‌ها الزامی می‌باشد. با توجه به مطالب گفته‌شده و ضرورت اندازه‌گیری مرتب جیوه هوا، این تحقیق با هدف اندازه‌گیری مقدار غلظت جیوه در هوای عمومی واحد کلرآلکالی یکی از مجتمع‌های پتروشیمی صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

فرایند تولید کلرآلکالی دارای قسمت‌های مختلفی است که با توجه به نوع فرایند، قسمت‌های آلوده می‌تواند

افزایش روزافزون جمعیت، نیاز به محصولات گوناگون را به دنبال داشته است که در نتیجه آن صنایع جدیدتر به وجود آمده‌اند و متعاقب آن مشکلات بهداشتی ناشی از فرایند تولید این صنایع نیز گریبان‌گیر انسان شده است. گاز کلر نیز یکی از مهم‌ترین عناصری است که برای سنتز سایر مواد، در پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای تولید آن، روش‌های مختلفی وجود دارد که یکی از پرکاربردترین آن‌ها، الکترولیز آب نمک غلیظ در واحد کلرآلکالی است. سلول‌های الکترولیز این قسمت از جیوه و تیتانیوم به عنوان کاتد و آند تشکیل شده که تحت تأثیر جریان برق با شدت جریان بالا، آب نمک را تجزیه و گاز کلر، هیدروژن و سود تولید می‌کنند. در این روش محلول آبی کلرید سدیم به وسیله جریان برق مستقیم تجزیه می‌شود (۱). چون جنس کاتد جیوه است، واکنش‌های این واحد به صورت ذیل می‌باشد:



جیوه موجود در سلول‌ها توسط پمپ و لوله‌های رابط، دائماً در حال گردش می‌باشد و در ضمن انتقال، الکترولیز و انجام تعمیرات، جیوه نشت می‌کند و به دلیل نشت جیوه، افراد در معرض بخارات این فلز قرار می‌گیرند. این فلز به راحتی، آب، خاک و هوا را آلوده می‌کند و در بدن انسان و سایر موجودات، خاصیت تجمع‌پذیری دارد (۲). حدود ۵ درصد از جیوه متصاعدشده به محیط زیست، ناشی از این صنعت و

Archive of SID

نقاط مختلف و در طول نوبت کاری جمع‌آوری گردید که البته با توجه به چیدمان یکنواخت سلول‌ها و نوع فرایند، غلظت در طول نوبت کاری ثابت بود. افراد در معرض در هر نوبت کاری ۱۲ نفر بودند که معمولاً به صورت گروهی کار می‌کردند و محل‌های نمونه‌برداری نیز با توجه به محل کار ایشان انتخاب گردید. لوله‌های جاذب و فیلترهای نمونه‌برداری به ترتیب با روش‌های OSHA ID 140 و OSHA ID 145 آماده‌سازی و به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی بخار سرد مدل UNICAM 929، تجزیه گردید. روش کار به این ترتیب بود که بعد از آماده‌سازی نمونه‌های هوا و نمونه‌های استاندارد مطابق روش‌های مذکور، محلول‌ها به سیستم بخار وارد می‌شد و به وسیله محلول‌های احیاکننده (شامل محلول ۱۰ گرم بر لیتر سدیم تترابرویدرید در محلول هیدروکسید سدیم یک گرم بر لیتر، و محلول اسید کلریدریک ۰.۲٪) به بخار تبدیل می‌شد، و به وسیله گاز حامل (گاز آرگون) به سمت سلول هدایت و در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر، قرائت می‌گردید. با توجه به مقادیر جذب به‌دست آمده برای نمونه‌های استاندارد، نمودار رگرسیون رسم شد و سپس غلظت جیوه در نمونه‌های هوا، با توجه به مقدار جذبشان، از روی نمودار رگرسیون محاسبه گردید. نمونه‌های استاندارد در دامنه غلظتی ۰ تا ۲۵ میکروگرم بر لیتر یون جیوه و با استفاده از اکسید جیوه در اسید کلریدریک تهیه گردید. از این نمونه‌ها در رسم رگرسیون و نیز بررسی صحت قرائت دستگاه در خلال کار استفاده می‌گردید.

شامل واحد تعمیرات، اتاق کنترل، طبقه بالا و پایین سلول‌ها باشد؛ لذا براساس استراتژی تعیین‌شده، مطالعات مقدماتی در محل‌های مذکور انجام‌گرفت و تعداد نمونه‌های هوای مورد نیاز برای هر قسمت محاسبه گردید(۸). سپس نمونه‌برداری به صورت محیطی در طول مدت نوبت کاری و برای هر نمونه به مدت ۵۰ دقیقه انجام شد. با رعایت اصول انتقال، نمونه‌ها برای آنالیز به آزمایشگاه ارسال گردید.

این تحقیق یک مطالعه توصیفی- مقطعی است که در آن برای نمونه‌برداری از بخار جیوه در هوای محیط کار، از روش OSHA ID 140 استفاده گردید(۹). در این روش لوله جاذب حاوی هیدرار (به‌شماره 226-17-1A) استفاده شد که براساس آن می‌باید در محیط‌هایی که امکان وجود ذرات جیوه و گاز کلر می‌رود، یک پیش‌فیلتر استر سلولز با پورسایز ۰/۸ میکرومتر ($MCE\ 0.8\ \mu m$) به صورت سری با لوله جاذب و پمپ نمونه‌برداری به‌همراه اریفیس، در دبی ۰/۲ لیتر بر دقیقه، استفاده شود تا ذرات جیوه جمع‌آوری و سپس فیلتر مطابق روش OSHA ID 145 (۱۰) تجزیه گردد. گاز کلر نیز یکی از آلاینده‌های این واحد می‌باشد که در تحقیق انجام‌شده در کشورمان وجود آن اثبات گردیده است(۱۱). برای آگاهی از میزان دقیق دبی در طول نمونه‌برداری، یک روتامتر کالیبره‌شده به روش حباب صابون، به‌کار رفت. از قسمت‌های مختلف (واحد تعمیرات، اتاق کنترل، طبقه بالا و طبقه پایین اتاق سلول‌ها) به ترتیب ۸، ۸، ۱۲ و ۱۲ نمونه هوا گرفته شد. برای هر مجموعه، یک نمونه شاهد در نظر گرفته شد. ذکر این نکته ضروری است که نمونه‌ها از

یافته‌ها

همان‌گونه که مشاهده می‌شود بالاترین غلظت ذرات در طبقه بالای اتاق سلول‌ها و بالاترین غلظت بخارات در طبقه پایین اتاق سلول‌ها بوده است. غلظت کل جیوه نیز در طبقه پایین از سایر قسمت‌ها بیشتر بود.

مقادیر غلظت ذرات، بخارات و کل جیوه هوا در قسمت‌های مختلف واحد بر حسب $\mu\text{g}/\text{m}^3$ در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ میزان غلظت ذرات و بخارات جیوه فلزی در هوای عمومی واحد کلرآکالی یکی از مجتمع‌های پتروشیمی ایران (۱۳۸۴)

محل نمونه‌برداری	غلظت ذرات جیوه ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	غلظت بخارات جیوه ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	غلظت کل جیوه ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
واحد تعمیرات	$2/45 \pm 0/23$	$46/68 \pm 3/65$	$49/14 \pm 3/88$
اتاق کنترل	$9/94 \pm 0/93$	$56/35 \pm 4/11$	$66/30 \pm 5/03$
طبقه بالای سلول‌ها	$27/08 \pm 2/34$	$81/26 \pm 2/81$	$108/35 \pm 5/03$
طبقه پایین سلول‌ها	$18/74 \pm 1/01$	$168/70 \pm 4/32$	$187/45 \pm 5/30$

بحث

شکاف‌های موجود و دستگاه‌ها، دور از انتظار نبود، به طوری که این موضوع در تحقیقی دیگر نیز اشاره شده است (۱۲). طی تحقیق انجام شده در کشورمان، وجود گاز کلر در واحد کلرآکالی به عنوان یکی از آلاینده‌های هوا در این صنعت شناخته شده است (۱۱). از طرفی تحقیقات خارجی نشان داده است که وجود گاز کلر و بخارات جیوه در هوا مخصوصاً هوای گرم، می‌تواند باعث تشکیل فرم ذره‌ای جیوه گردد (۱۳). روش نمونه‌برداری از هوای مورد استفاده در این تحقیق نیز بر اندازه‌گیری مقدار غلظت ذرات جیوه در محیط‌های حاوی گاز کلر به منظور تعیین دقیق غلظت جیوه هوا تأکید می‌کند (۹). با توجه به موارد ذکر شده و نیز شرایط طبقه بالای اتاق سلول‌ها (از جمله ریخت و پاش جیوه و گرمای ناشی از فرآیند تولید)، بالابودن مقدار غلظت ذرات جیوه این قسمت نسبت به سایر قسمت‌ها، قابل توجیه است. البته ذکر این نکته ضروری است که غلظت ذرات بسیار کمتر از غلظت

با نگاهی اجمالی به مقادیر غلظت بخارات جیوه در هوای واحدهای مختلف، بالابودن میزان غلظت در اتاق سلول‌ها مخصوصاً طبقه پایین به خوبی مشهود است. غلظت ذرات جیوه نیز در طبقه بالای اتاق سلول‌ها بیشتر از قسمت‌های دیگر است و در نهایت مقدار کل جیوه هوا که حاصل جمع غلظت ذرات و بخارات جیوه در هر قسمت می‌باشد، در طبقه پایین بیشتر از سایر قسمت‌ها است. با توجه به بررسی‌های انجام شده درخصوص تاریخچه انجام تحقیق در این مورد نشان داد که متأسفانه هیچ‌گونه مطالعه داخلی به منظور ارزیابی مقدار غلظت جیوه هوا در این صنعت انجام نگرفته است. مطالعات خارجی نیز شامل اندازه‌گیری بخارات جیوه و یا مجموع جیوه هوا بوده است. وجود بالاترین غلظت بخار جیوه در اتاق سلول‌ها نیز به دلیل وجود سلول‌های الکترولیز در این قسمت و تجمع قطرات جیوه در لابلای

Archive of SID

در سایر قسمت‌ها بالاتر از حد مجاز ($p < 0/001$) می‌باشد؛ چرا که این مقادیر حاصل جمع مقادیر غلظت ذرات و بخارات جیوه برای هر قسمت می‌باشد. با یک نگاه اجمالی متوجه خواهیم شد که اجرای روش‌های کنترل مهندسی شامل تعویض پروسه با روش‌های کم‌خطر، تعویض به موقع قطعات، اجرای سیستم تهویه مناسب و درنهایت وسایل حفاظتی و معاینات شغلی مرتب از جمله مسایل مهم برای کاهش تماس می‌باشد.

تشکر و قدردانی

از مدیریت محترم بهداشت، ایمنی و محیط زیست پتروشیمی که زمینه انجام این تحقیق را فراهم نمودند و نیز از مساعدت و همکاری ریاست محترم و کارکنان زحمتکش واحد کلرآلکالی پتروشیمی بندر امام و طب صنعتی مجتمع کمال تشکر را دارم. همچنین از همکاری آزمایشگاه تجزیه گروه بهداشت حرفه‌ای و محیط دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس صمیمانه سپاس‌گزاریم.

بخارات می‌باشد، چرا که تنها بخشی از بخارات به فرم ذره‌ای تبدیل می‌شود.

باوجود اینکه در اتاق کنترل فقط فرمان‌های لازم صادر می‌شود و اصولاً نباید هیچ‌گونه آلودگی وجود داشته باشد، نتایج حاکی از آن است که غلظت جیوه کل در این قسمت از حد مجاز بالاتر است. این موضوع احتمالاً به دلیل تردد افراد با لباس آلوده به داخل اتاق کنترل می‌باشد. از طرفی این محل باید همواره به صورت جزئی دارای فشار مثبت باشد تا جریان هوا به سمت خارج اتاق باشد و هوای آلوده بیرون نتواند به داخل نفوذ کند. نقص سیستم‌های هواساز نیز یکی از دلایل غلظت بالای جیوه در این قسمت می‌باشد. به‌طورکلی اجرای سیستم‌های مناسب جریان‌دهنده هوا (شامل سیستم‌های تهویه و دستگاه‌های هواساز) می‌تواند تا حد زیادی از غلظت آلودگی در این صنعت بکاهد (۱).

نتیجه‌گیری

مقایسه غلظت جیوه کل با حد مجاز، نشان داد که غلظت در واحد تعمیرات برابر با حد مجاز ($p > 0/05$) و

Archives of SID
Abstract:

Metallic Mercury Vapour and Particulates Pollution in a Petrochemical Company

Mortazavi, S.B.¹; Mirzae, R.²; Khavanin, A.³; Asilian, H.³; Nourshargh, M.⁴; Soleimani, A.⁵

1. Associate Professor in Occupational Health, Tarbiat Modarres University of Medical Sciences

2. Director of HSE in National Petrochemical Company.

3. Assistant Professor in Occupational Health, Tarbiat Modarres University of Medical Sciences.

4. MSc in Occupational Health, Tarbiat Modarres University of Medical Sciences.

5. MSc in Occupational Health, Tarbiat Modarres University of Medical Sciences.

Introduction: Chlorine gas producing by mercury cell (chlor-alkali) is one of the most widely used methods. Leakage and vaporizing mercury from cells can cause occupational poisoning. Mercury is the most toxic non-radioactive heavy metal; therefore measurement of air concentration of this metal is very important. The aim of this research was measuring ambient air mercury concentration in a petrochemical company of Iran.

Materials and Methods: This research was a descriptive-cross sectional study. Air sampling performed using OSHA ID 140 method. Absorbent tubes contain Hydrar (number 226-17-1A) were used to absorb air mercury vapour. Based on this method, a profiler (cellulose ester filter, size 0.8 μm) was used to measure mercury particles size and the filter was analysed using OSHA ID 145 method. Air sampling performed in workshop, control room, up and down floor of cells in the plant and the numbers of samples were 8, 8, 12 and 12, respectively. Sampling performed from several sections of each unit throughout working time. Concentration during work shift was stable. Then preparation was analysed in 253.7 nm wavelengths by cold vapour atomic absorption spectrophotometer (UNICAM model 929).

Results: Particulate air mercury concentration in workshop, control room, up and down floor of cells was 2.457 ± 0.235 , 9.945 ± 0.930 , 27.089 ± 2.344 , 18.745 ± 1.016 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. Air vapour of mercury concentration was 46.685 ± 3.653 , 56.357 ± 4.110 , 81.267 ± 2.818 , 168.706 ± 4.327 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in workshop, control room, up and down floor of cells respectively. Because workers have been exposed to both type of mercury, the accumulative was carried out. Total mercury exposure in workshop, control room, up and down floor of cells were 49.143 ± 3.882 , 66.303 ± 5.038 , 108.357 ± 5.034 , 187.452 ± 5.307 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively.

Conclusion: Threshold Limit Values TLV and Time Weighted Average (TLV-TWA) recommended air exposure value for mercury as 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ by NIOSH. This study showed that concentration of mercury in air was higher than recommended level in all units, apart from workshop area. Further researches need to be carried out to find health and clinical side effects of high mercury pollution exposed subjects.

Key Words: Mercury Particulate, Mercury Vapour, Chlor-Alkali Plant, Petrochemical.

1. Ullmann F, Elvers B, Hawkins S. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 1st ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1996, A6, 398-482
۲. ثنایی غلامحسین. سم شناسی صنعتی. جلد اول، مؤسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران؛ شهریور ۱۳۷۱، صفحات: ۱۶۰-۱۷۳
3. EPA data, 1995. Available at:
http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/pollutioncontrols/overview_mercurycontrols.html.
4. Ellingsen DG, Pettersen RB, Efskind J, Thomassen J. Neuropsychological effects of low Mercury vapor exposure in chlor-alkali Workers. *Neuro Toxicol* 2001; 22:249-258
5. Ibrahim AM, Safty EI, Shouman AE, Amin NE. Nephrotoxic effects of Mercury exposure and smoking among Egyptian workers in a fluorescent lamp factory. *Arch Med Res* 2003; 34:50-55
6. World Health Organization. Environmental health criteria: 1. Mercury. Geneva: WHO; 1976, P. 131
7. Kinsey JS, Swif J, Bursey J. Characterization of fugitive mercury emissions from the cell building at a US chlor-alkali plant. *Atmosphere ENVIRON* 2004; 38:623-631
- ۸- واین و. دانیل. اصول و روش های آمار زیستی. ترجمه: سید محمدتقی آیت اللهی. تهران: انتشارات امیرکبیر؛ سال ۱۳۸۰، صفحات: ۱۴۳-۱۵۴
9. OSHA. Mercury vapor in workplace atmospheres. Method Number ID 140 of Occupational Safety and Health Administration. Available at: <http://www.OSHA.gov>
10. OSHA. Mercury Particle in Workplace Atmospheres. Method Number ID 145 of Occupational Safety and Health Administration. Available at: <http://www.OSHA.gov>
- ۱۱- مولوی علی. ارزیابی میزان گاز کلر در یک کارخانه کلرآلکالی و اثرات تنفسی آن. پایان نامه کارشناسی ارشد بهداشت حرفه ای از دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، سال ۱۳۷۶.
12. Williams PL, Frumkin H, Pierce ML, Manning CC, Elon L, Sanders AG. Reconstruction of occupational mercury exposures at a chloralkali plant. *Occup Environ Med* 2001; 58:81-86
13. Skare I, Johansson R. Reactions between mercury vapor and chlorine gas at occupational exposure levels. National Institute of Occupational Health; March 2003, S -171 84