

PETROL RAFİNERİSİ DEPOLAMA TANKLARINDAN KAYNAKLANAN UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK EMİSYONLARI

Tolga ELBİR^{1(*)}, Abdurrahman BAYRAM¹, Yetkin DUMANOĞLU¹,
Mustafa ODABAŞI¹, Remzi SEYFİOĞLU¹, Hulusi DEMİRCİOĞLU¹,
Hasan ALTIOK¹, Sinan YATKIN²

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Buca/İzmir

² Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
Çorlu/Tekirdağ

ÖZET

İzmir'in Aliağa ilçesi yakınlarında bulunan TÜPRAŞ İzmir Rafinerisi'nde değişik petrol ürünlerinin depolandığı tanklardan ve tesiste üretilen sıvı ürünlerin nakliyesi için karada ve denizde tankerlere ürün doldurulması sırasında buharlaşarak atmosfere karışan kaçak Uçucu Organik Bileşik (VOC) emisyonları belirlenmiştir. Rafineride bulunan 155 depolama tankından kaynaklanan kaçak VOC emisyonları EPA'nın TANKS modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Ürünlerin doldurulması esnasında oluşan VOC emisyonları ise yine EPA'nın özel bir metoduna göre hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre rafineride ürünlerin tankerlere doldurulması sırasında oluşan yıllık kaçak VOC emisyonları tanklardan kaynaklanan emisyonlarından yaklaşık 14 kat daha fazla bulunmuştur. Depolama tanklarından 2005 yılı boyunca atmosfere salınan toplam kaçak VOC emisyonu yaklaşık 85 ton iken, bu rakam doldurma işlemlerinde yaklaşık 1.162 ton'u bulmaktadır. Ayrıca dış havada beş adet değişik tankın (ham petrol, motorin, kerosen, benzin, fuel-oil) yakınında VOC konsantrasyonları ölçülmüştür. Ortalama \sum_{58} VOC konsantrasyonları 229 ile 3577 $\mu\text{g m}^{-3}$ arasında değişmektedir. \sum_{58} VOC konsantrasyonlarında, petrol ürünlerinin bileşiminde bulunan alkanların (isopentene, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane) ve aromatiklerin (toluene, xylene, benzene) baskın bileşikler olduğu gözlenmiştir. Tank üstü/Yer seviyesi \sum_{58} VOC konsantrasyon oranları 1,0 ile 3,2 arasında değişmiştir. Dış hava ölçüm programının sonuçları, söz konusu tanklardan atmosfere önemli ölçüde VOC emisyonu olduğunu doğrulamaktadır.

ABSTRACT

Fugitive volatile organic compound (VOC) emissions from storage tanks and from land/sea-based petroleum product transfer (filling/emptying) operations associated with tankers were estimated at TUPRAS refinery located near Aliaga, Izmir, Turkey. Fugitive VOC emissions from 155 storage tanks in refinery were estimated using the TANKS model by EPA. VOC emissions associated with product transfer operations were also estimated using an EPA method. Results indicated that annual emissions from product transfer operations are 14 times higher than those from storage tanks. Annual VOC emissions from storage tanks and product transfer operations were 85 and 1162 tons, respectively for the year 2005. Ambient air VOC concentrations near five different types of tanks (crude oil, diesel, kerosene, gasoline, and fuel-oil) were also measured. Average \sum_{58} VOC concentrations ranged between 229 and 3577 $\mu\text{g m}^{-3}$. Compounds commonly found in petroleum products (alkanes: isopentene, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane and aromatics: toluene, xylene, benzene) were the dominating

* tolga.elbir@deu.edu.tr

compounds in $\sum_{58}\text{VOC}$. Roof level/ground level $\sum_{58}\text{VOC}$ concentration ratios ranged between 1,0 and 3,2. Results of ambient air VOC measurement program, further confirms the presence of significant VOC emissions from the storage tanks.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Petrol Rafinerisi, Uçucu Organik Bileşikler, Kaçak Emisyonlar, Depolama Tankları, İzmir

GİRİŞ

Uçucu Organik Bileşikler (VOC) alifatik veya aromatik yapıda, kaynama sıcaklığı 250°C' ye kadar olan ve atmosferde fotokimyasal reaksiyonlar sonucu hava kirliliğine neden olan hidrokarbonlardır. Fosil yakıtlarla çalışan motorların eksozları, solventler ve benzinin buharlaşması, kimyasal madde üretimi, petrol rafinasyonu, atık giderme sahaları ve atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan emisyonlar başlıca VOC kaynaklarıdır. Bunun yanısıra, bitkiler de önemli VOC kaynakları arasında gösterilmektedir (Simon vd., 2006; Moukhtar vd., 2006; Smiatek ve Steinbrecher, 2006).

VOC'lerin troposferik ozonun oluşumuna (Kleinman, 2005; Toro vd., 2006; Xie vd., 2008; Wang vd., 2008) ve küresel ısınmaya (Constable vd., 1999; Falabella ve Teja, 2007) katkıları olduğu, bazılarının ise insan sağlığı üzerinde kanserojen etkileri (Dodson vd., 2007; Lee vd., 2006; Poli vd., 2005) olduğu bilinmektedir.

Petrol rafinerileri büyük sanayi tesisleridir. Bu tür tesislerde üretilen ürünlerin türüne ve üretim teknolojisine göre çeşitli VOC'ler atmosfere verilmektedir (Chen vd., 2005; Lin vd., 2004). Rafinerilerde temelde iki VOC emisyon kaynağı vardır. Bunlardan birincisi yanma işlemine sahip fırın ve/veya kazan bacaları, ikincisi ise hammadde veya ürün depolama tanklarından ve tesiste üretilen sıvı ürünlerin nakliyesi için karada ve denizde tankerlere ürün doldurulması esnasındaki buharlaşmalardır. Literatürde birinci grup VOC kaynağı ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmasına rağmen (Chen vd., 2005; Lin vd., 2004), kaçak VOC'lerin belirlenmesi konusunda aynı çeşitlilikte çalışmaya rastlanamamaktadır.

Rafineri tesisleri yakınlarındaki dış hava kaliteleri incelendiğinde de yüksek VOC seviyelerine rastlanabilmektedir (Chiang vd., 2007; Çetin vd., 2003).

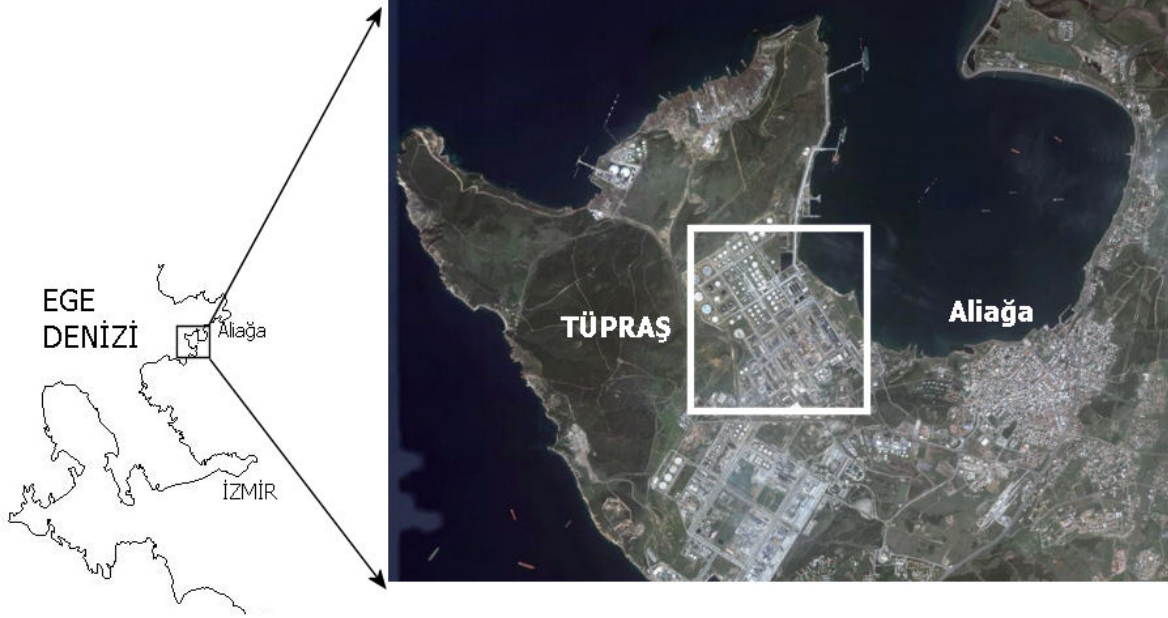
Bu çalışmanın amacı; İzmir'in Aliğa ilçesi yakınlarında kurulu olan TÜPRAŞ Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. İzmir Rafineri Müdürlüğü'ne bağlı İzmir Rafinerisi'ndeki hammadde ve ürün depolama tanklarından ve üretilen ürünün taşınması amacıyla yapılan dolum faaliyetlerinden kaynaklanan kaçak VOC emisyonlarının belirlenmesidir.

RAFİNERİ TESİSİ VE EMİSYON KAYNAKLARI

TÜPRAŞ İzmir Rafinerisi, Türkiye'nin üçüncü büyük kenti olan İzmir'in 45 km kuzeyinde yer alan Aliğa ilçesi yakınlarında faaliyet göstermektedir. Tesisin yeri Şekil 1'de görülmektedir.

İzmir Rafinerisi, Türkiye'de artan petrol ürünleri talebini karşılamak amacıyla 1967 yılı Ağustos ayında temeli atılmış, 1972 yılında işletmeye alınmıştır. Kuruluşunda 3 milyon ton

yıl⁻¹ olan hampetrol işleme kapasitesi, Darboğaz Giderme Projeleri ile 1982 yılında 3.8 milyon ton yıl⁻¹ 'a, 1984 yılında 5,0 milyon ton yıl⁻¹ 'a ve 18 Kasım 1987 tarihinde tamamlanan Tevsii Projesi sonunda 10 milyon ton yıl⁻¹ 'a ulaşmıştır. Ayrıca 300.000 ton yıl⁻¹ kapasiteli ülkemizin tek makina yağı kompleksi İzmir Rafinerisi'nde bulunmaktadır (DEÜ, 2007).



Şekil 1. Rafineri tesisinin yeri

İzmir Rafinerisi'nin ham petrol depolama kapasitesi brüt 590.000 m³, ürün ve ara ürün depolama kapasitesi ise brüt 1.045.000 m³'tür. Tesiste farklı 22 ünite toplam 1.190 m³ gün⁻¹ üretim kapasitesi bulunmaktadır. Rafinerinin 2001-2005 yıllarında gerçekleşen üretim miktarları Tablo 1'de verilmiştir (DEÜ, 2007).

TÜPRAŞ İzmir Rafinerisi, hampetrolden değişik sıvı ve gaz petrol ürünleri üreten bir tesis olup yılda 10 milyon ton'dan fazla ham petrol işlenmektedir. Tesis genelinde emisyon kaynakları dört grupta incelenebilir:

- Yanmanın gerçekleştiği fırın ve kazan bacaları
- Fleyr bacaları
- Hammadde veya ürün depolama tanklarından kaynaklanabilecek uçucu organik bileşik kaçakları (fugitive VOC emisyonları)
- Üretilen sıvı ürünlerin nakliyesi için karada ve denizde tankerlere ürün doldurulması sırasında buharlaşarak atmosfere karışan kaçaklar

Tesiste değişik ünitelere bağlı olarak çalışan 30 baca bulunmaktadır. Bu 30 bacadan 23 tanesi değişik kapasitelerde fırın bacası, 3 tanesi buhar kazanı bacası, 1 tanesi katalitik kriting tesisi bacası, 3 tanesi ise Claus tesisi insineratör bacasıdır. Bu bacaların bağlı olduğu proseslerde ısı üretiminde yakıt olarak doğal gaz, fuel gaz veya düşük kükürtlü fuel-oil kullanılmaktadır. Tesisteki ünitelerin bazılarında hem gaz yakıt hem de sıvı yakıt aynı anda yakılmaktadır. Bu

bacalardan kaynaklanan kirleticiler yanma kaynaklı toz ve gaz emisyonları (CO, SO₂, NO_x, VOC, özel toz emisyonları “iz elementler”) ile Claus proseslerinden kaynaklanabilecek H₂S emisyonlarıdır.

Tablo 1. TÜPRAŞ İzmir Rafinerisi 2001-2005 yılları üretimleri (1.000 ton)

ÜRÜNLER	2001	2002	2003	2004	2005
LPG	277,2	283,2	313,5	303,9	359,7
Nafta	1.045,0	461,2	376,0	511,0	486,9
Kurşunsuz S.Benzin	448,8	1.100,6	1.306,7	1.201,8	1.533,7
S.Benzin	184,2	251,8	276,2	186,1	148,4
N.Benzin	208,6	62,6	0,0	0,0	0,0
Jet A-1	465,9	486,3	516,6	532,5	636,3
Gazyağı	10,9	22,0	44,3	26,7	12,4
Motorin	2.572,0	2.643,3	3.028,7	2.773,5	3.109,9
Kalorifer yakıtı	394,8	382,9	362,6	298,2	272,5
Clarified Oil	8,3	9,7	11,1	12,4	9,1
Fuel oil No:6	1.721,1	1.644,6	1.747,5	1.807,0	2.337,4
Asfalt	210,8	257,4	249,7	242,5	296,3
Makina yağı	248,0	298,6	279,7	291,6	341,5
Extract	26,7	31,3	28,3	23,1	34,5
Wax	30,7	35,5	38,9	44,2	66,9
Kükürt	14,8	15,3	18,0	14,8	15,9
Diğer	1,4	1,5	1,4	0,6	0,9
HVGO	139,0	94,9	33,1	56,0	48,8
Toplam Üretim	8.414,3	8.309,5	8.927,3	8.659,0	10.098,4
İşlenen Hampetrol	9.114,8	9074,6	9703,4	9337,0	10739,3

Tesisteki ikinci grup emisyon kaynakları ise distilasyon ve diğer üretim kaynaklarının devreye alınmaları, devre dışı bırakılmaları ile ünitelerin acil duruşlarında fleyre gönderilen gaz-sıvı karışımıdır. Bu karışım knock-out toplama dramına gönderilip; sıvı kısmı işlenmek üzere slop tankına, gaz ise fleyrde yakılmak suretiyle karbondioksit ve su buharı olarak atmosfere verilmektedir. Fleyr sistemleri, sadece basınç düşürme ve acil durumlarda kullanılmakta olup, normal zamanlarda sadece pilot yakıcılarda (burner) yanmayı sürdürecektedir kadar gaz yakılmaktadır. Tesiste 72, 75 ve 135 m yüksekliklerinde 5 adet fleyr bulunmaktadır. Bu fleyr bacalarında görülebilecek emisyonlar organik bileşiklerin yanması sonucu oluşacak karbon dioksit ve su buharıdır.

Rafineri’de diğer bir emisyon grubu; tesiste bulunan ürün ya da hammaddelerin depolandığı tanklardan kaynaklanabilecek uçucu organik bileşiklerdir. Bu emisyonlar, tankta depolanan maddenin cinsine, miktarına, tank türü ve meteorolojik özelliklere göre değişmektedir. Bunlar tank içerisinde buhar basıncının artması ile değişik noktalardan sızma yoluyla havaya karışacak organik bileşikler olduğu için teknik olarak ölçümü mümkün değildir. Tesiste değişik kapasite ve özelliklerde 192 ayrı tank bulunmaktadır.

Rafineri’den kaynaklanabilecek son grup organik gaz ve buhar emisyonu ise, tesiste üretilen sıvı ürünlerin nakliyesi için karada ve denizde tankerlere ürün doldurulması sırasında

buharlaşarak atmosfere karışan VOC emisyonlarıdır. Bu emisyonların miktarı, doldurulan ürünün cinsine, dolum tekniğine ve meteorolojik koşullara bağlıdır.

Tesiste üretilip satılan ürünlerden kara yoluyla taşınacak olanlar “**karadolum**” tesislerinde tankerlere, deniz yoluyla taşınacak olanlar da limanda gemilere doldurulmaktadır.

Tankerlere yapılan karadolum için iki ayrı teknik kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi ve en yaygın olarak kullanılanı; yukarıdan dökme (splash loading) tekniğidir. Bu teknik ile ürün, dolum yapılan tankerin yakıt tankı üzerindeki dolum kapağından içeri uzatılan dolum hattı ile yukarıdan aşağıya dökülerek yapılmaktadır. Kullanılan ikinci teknik ise alttan yükleme (bottom loading) tekniğidir. Bu teknik ile yakıt dolumu tankın altında bulunan bir dolum noktasından yapılır. İkinci teknik, oluşan emisyonlar bakımından ilk tekniğe göre daha kontrollü bir tekniktir. Rafineri’de tankerlere yapılan dolumların çoğunluğu yukarıdan dökme tekniği ile yapılmaktadır. Sadece propan, LPG ve Jet A1 ürünleri alttan dolum tekniği ile doldurulmaktadır.

Bunların dışında özel boru hatlarıyla da ürün satışı yapılmaktadır. Ancak bunların tamamen kapalı sistem olması nedeniyle emisyon hesabı yapılmamıştır.

MATERYAL VE METOD

Depolama Tanklarından Kaynaklanan VOC Emisyonları

Tesisteki kaçak organik emisyon kaynaklarının başında değişik ürün ve hammaddelerin depolandığı tanklar gelir. Depolanan madde cinsine, tank özelliklerine ve meteorolojik koşullara göre uçucu organik emisyonların buharlaşarak havaya karışması mümkündür. Kaçak (fugitive) emisyon olarak tanımlanan bu emisyonların ölçümü teknik olarak mümkün değildir. Bu emisyonların tespit edilebilmesi için dünyada en yaygın kullanılan modellerden birisi olan Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (USEPA)’nın **TANKS** modeli (version 4.09D) (EPA, 1999) kullanılarak ilgili emisyon faktörlerine göre emisyonlar tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bu model, EPA’ nın “Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP-42)” isimli emisyon faktörü kataloğunun (EPA, 1995) 7. Bölümünde (Liquid Storage Tanks) anlatılan metodu aynen kullanmaktadır.

Tesisteki toplam 192 tanktan su, inert gaz ve basınçlı gaz (LPG) tankları dışındaki 155 hammadde ve sıvı ürün tanklarından kaynaklanacak emisyonlar TANKS modeli ile hesaplanmıştır. Emisyonlar hesaplanırken tanklara ve bu tanklarda depolanan ürünlere ilişkin bazı bilgiler kullanılmıştır. Bunlar; tank türleri, tankların fiziksel özellikleri (çap, yükseklik, hacim, vb.), işletme özellikleri (bakım bilgileri, vb.) ve başta sıcaklık olmak üzere bölgenin bazı meteorolojik bilgileridir.

TANKS modeli 5 adet farklı tank türünden (Horizontal, Vertical Fixed Roof, Internal Floating Roof, External Floating Roof ve Domed External Floating Roof) kaynaklanabilen emisyonları tahmin edebilmektedir. Tankın türüne göre bazı küçük farklılıkların bulunmasına rağmen model için tanımlanan bilgiler genelde aynıdır. Bunlar, tankın çapı, hacmi, tankta depolanan ürünün fiziksel ve kimyasal özellikleri (yoğunluğu, sıcaklığı, buhar basıncı, molekül ağırlığı, vb.), tankta bir yıl boyunca depolanan ürün miktarı, tankın iç kaplama durumu, tankın boya durumu, tavanların bağlantı durumu, vb. bilgilerdir. Çalışmanın yapıldığı tesisteki tankların tamamı sabit tavanlı (Vertical Fixed Roof) ve yüzer tavanlı (External Floating Roof) türündendir.

Çalışma kapsamında değerlendirilen 155 tankın bütün bir yıl boyunca sürekli dolu olmaları koşullarında ve bölgenin ortalama meteorolojik koşulları altında oluşabilecek toplam organik gaz ve buhar (VOC) emisyonları tanklar için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Dolum Kollarından Kaynaklanan VOC Emisyonları

Dolumlardan kaynaklanan emisyonlar EPA tarafından geliştirilen bir yöntem (EPA, 1995) ile hesaplanabilmektedir. Bu yöntemde tüm dolum türleri için aşağıda verilen ortak eşitlik kullanılmaktadır:

$$L_L = 12,46 \frac{SPM}{T} \quad (1)$$

Burada;

- L_L : Yüklemeden kaynaklanan emisyon (lb 10³ gal⁻¹)
 S : Doygunluk faktörü (Tablo 2)
 P : Yüklenen ürünün buhar basıncı, psia (Tablo 3)
 M : Buharın moleküler ağırlığı, lb lb-mol⁻¹ (Tablo 3)
 T : Yüklenen ürünün sıcaklığı (°R) 'dır.

Eşitlikte kullanılan Doygunluk Faktörü (S) değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Tanklarda depolanan ürünlerin tipik fiziksel ve kimyasal özellikleri de Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 2. Doygunluk (S) Faktörü

Taşıma türü	Dolum türü	S faktörü
Karayolu	Sıvı içine daldırma : temiz tank	0,50
	Sıvı içine daldırma : normal tank	0,60
	Sıvı içine daldırma : geri kazanma üniteli normal tank	1,00
	Yukarıdan dökme : temiz tank	1,45
	Yukarıdan dökme : normal tank	1,45
	Yukarıdan dökme : geri kazanma üniteli normal tank	1,00
Denizyolu	Sıvı içine daldırma : gemi	0,20
	Sıvı içine daldırma : mavna	0,50

Tablo 3. Petrol ürünlerinin tipik özellikleri

Petrol ürünü	MA	ρ_L	Buhar basıncı, psia						
			40°F	50°F	60°F	70°F	80°F	90°F	100°F
Crude oil RVP 5	50	7,1	1,8	2,3	2,8	3,4	4,0	4,8	5,7
Distillate fuel oil No.2	130	7,1	0,003	0,005	0,007	0,009	0,012	0,016	0,022
Gasoline RVP 7	68	5,6	2,3	2,9	3,5	4,3	5,2	6,2	7,4
Gasoline RVP 7.8	68	5,6	2,6	3,2	3,9	4,8	5,8	7,0	8,3
Gasoline RVP 8.3	68	5,6	2,8	3,4	4,2	5,1	6,2	7,4	8,8
Gasoline RVP 10	66	5,6	3,4	4,2	5,2	6,2	7,4	8,8	10,5
Gasoline RVP 11.5	65	5,6	4,1	5,0	6,1	7,3	8,8	10,4	12,3
Gasoline RVP 13	62	5,6	4,7	5,7	6,9	8,3	9,9	11,7	13,8
Gasoline RVP 13.5	62	5,6	4,9	6,0	7,3	8,7	10,4	12,3	14,5
Gasoline RVP 15	60	5,6	5,6	6,8	8,2	9,8	11,6	13,7	16,1
Jet kerosene	130	7,0	0,004	0,006	0,009	0,011	0,015	0,021	0,029
Jet naphtha (JP-4)	80	6,4	0,8	1,0	1,3	1,6	1,9	2,4	2,7
Residual oil No. 6	190	7,9	2×10^{-5}	3×10^{-5}	4×10^{-5}	6×10^{-5}	9×10^{-5}	1×10^{-4}	2×10^{-4}

MA: Buhar molekül ağırlığı (lb/lb-mol), ρ_L : Sıvı yoğunluğu (lb/gal)

Rafineri limanlarında gemilere dolum yapılırken oluşan VOC emisyonlarını belirlemek için yine EPA tarafından geliştirilen ve yukarıda verilen yöntemden farklı bir yöntem (EPA, 1995) kullanılır. Bu yöntemde önemli olan yüklenen ürünü, benzin veya benzin dışındaki diğer bir petrol ürünü olarak sınıflandırabilmektir. Kullanılan ürün türüne göre değişen iki ayrı yöntem kullanılır. Yüklenen ürün benzin ise Tablo 4'ün kullanılması önerilmektedir.

Tablo 4. Limanlarda gemilere benzin yükleme esnasında oluşacak emisyonların hesaplanmasında kullanılacak emisyon faktörleri

Tankın durumu	Bir önce yüklenen ürünün türü	Emisyon faktörü (mg Γ^{-1} ürün)	
		Gemi	Mavna
Temizlenmemiş	Uçucu ürün	315	465
Balast suyu dolu	Uçucu ürün	205	-
Temizlenmiş	Uçucu ürün	180	-
Gazdan arındırılmış	Uçucu ürün	85	-
Genel	Uçucu olmayan ürün	85	-
Gazdan arındırılmış	Herhangibir ürün	-	245
Ortalama	Herhangibir ürün	215	410

Benzin dışındaki diğer ürünlerin gemilere dolumlarında aşağıdaki eşitliğin kullanılması önerilmektedir. Bu eşitlikte dikkat edilmesi gereken nokta, benzin dışındaki dolumu yapılan tüm ürünler ham petrol gibi kabul edilmektedir :

$$C_L = C_A + C_G \quad (2)$$

Burada;

C_L : Toplam VOC emisyonu

C_A : Yüklemeden önce geminin tankında bulunan ürün kalıntısından dolayı oluşan VOC emisyonu (Tablo 5)

C_G : Yükleme esnasında oluşan VOC emisyonu'dur.

Tablo 5. C_A emisyon faktörleri

Geminin tank durumu	Önceki yük	C _A Emisyon faktörü, kg m ⁻³
Temizlenmemiş	Uçucu ürün	0,1032
Balast	Uçucu ürün	0,0552
Temizlenmiş	Uçucu ürün	0,0396
Herhangibir durum	Uçucu olmayan ürün	0,0396

C_G ise aşağıdaki eşitlik ile belirlenir :

$$C_G = 1,84(0,44P - 0,42) \frac{MG}{T} \quad (3)$$

Burada;

- P : Yüklenen ürünün buhar basıncı, psia (Tablo 3)
M : Buharın moleküler ağırlığı, lb lb-mol⁻¹ (Tablo 3)
T : Yüklenen ürünün sıcaklığı (°R)
G : boyutsuz faktör (1,02)'dür.

Dış Hava Örneklemesi

Beş adet değişik tankın (ham petrol, motorin, kerosen, benzin, fuel-oil) yakınında VOC konsantrasyonlarını ölçmek amacıyla dış hava örnekleri toplanmıştır. Örneklemelerde 530±30 mg aktif karbon içeren pasif örnekleyici adsorpsiyon tüpleri (Radiello) kullanılmıştır. Örnekler, yerden ve tankın çatısından 1,5 m yükseklikte olmak üzere her tankın yakınındaki iki noktada toplanmıştır. 12 Ekim 2006-13 Kasım 2006 tarihleri arasında toplam 37 adet dış hava örneği toplanmıştır. Ortalama örnekleme süresi 7 gündür.

Örneklerin hazırlanması ve analizi

Analiz öncesinde aktif karbon tüpleri bir vial içerisine yerleştirilmiş ve ekstraksiyon solventi olarak 2.0 mL karbon sülfür ilave edilmiştir. Örnekler 15 dakika ultrasonik banyoda ekstrakte edildikten sonra 15 dakika santrifüjlenmiş ve üstteki berrak kısım bir başka vialde aktarılmıştır.

Örnekler, kütle seçici dedektörü (MSD, Agilent 5973 inert MSD) olan bir gaz kromatografi sistemi (GC, Agilent 6890N) ile analiz edilmiştir. Kromatografik kolon HP5-ms (30 m, 0,25 mm, 0,25 mm) ve taşıyıcı gaz helyumdur (1ml dk⁻¹ ve 36 cm s⁻¹ doğrusal hız). Split oranı olarak 1:20, inlet sıcaklığı olarak ise 240 °C kullanılmıştır. Analiz sırasında fırın sıcaklığı 40°C'de başlatılıp 5°C dk⁻¹ 'lık artışla 120°C'ye yükseltilmiş ve 1 dk bu sıcaklıkta tutulmuştur. GC analizi ve kalite kontrol hakkında daha detaylı bilgi edinmek için Elbir vd.'ne (2007) bakınız. Uçucu organik bileşiklerin dış hava konsantrasyonları analiz sonucu belirlenen kütleleri, örnekleme süreleri ve üretici firmanın her bileşik için verdiği örnekleme oranları kullanılarak hesaplanmıştır.

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Depolama Tanklarından Kaynaklanan VOC Emisyonları

TANKS modeli ile depolama tanklarından kaynaklanan emisyonlar yıllık bazda hesaplanmıştır. Hesaplanan emisyonlar Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Depolama tanklarından kaynaklanan VOC emisyonları, ton yıl⁻¹

Depolanan Ürün	Tank Sayısı	Toplam VOC Emisyonu (ton yıl ⁻¹)
Nafta	13	27,41
Ham petrol	10	16,04
Benzin	5	13,05
Kerosen	6	1,64
Motorin	12	1,34
Fuel oil	7	0,04
Diğer ürünler	102	25,69
TOPLAM	155	85,21

Dolum Kollarından Kaynaklanan VOC Emisyonları

Yapılan hesaplamalarla rafineride 2005 yılı içinde tankerlere dolum yapma esnasında oluşan kaçak VOC emisyonları hesaplanmıştır. Tablo 7’de 2005 yılı boyunca dolum yapılan ürünlerin toplam miktarları ve bu ürünlerin karadolumları esnasında oluşan VOC emisyonları verilmiştir.

2005 yılında limanlardan gemilere yüklenen toplam benzin miktarı 1.319.626 ton’dur. Her bir doluşta gemi tanklarında bir önceki doluşdan kalan ürünün türünü ve özelliklerini belirlemenin zorluğundan dolayı yukarıdaki tabloda verilen ortalama (tipik) emisyon faktörü kullanılarak 2005 yılı boyunca gemilere benzin doluşlarından kaynaklanan toplam VOC emisyonları 383,92 ton olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5’ten ortalama C_A emisyon faktörü kullanılarak limanlarda gemilere benzin dışındaki ürünlerin doluşları sırasında oluşan toplam VOC emisyonları (C_L) Tablo 8’de verilmiştir.

2005 yılı boyunca rafineri limanlarında gemilere benzin ve diğer ürünlerin doluşları sırasında oluşan toplam VOC emisyonu;

$$383,92 + 425,73 = 809,65 \text{ ton yıl}^{-1} \text{ ‘dır.}$$

Tablo 7. 2005 yılı boyunca İzmir Rafinerisi'nde karadolumu yapılan ürünler, miktarları ve bu dolular esnasında oluşması beklenen VOC emisyonları

Ürün Adı	Hacim (m ³)	VOC Emisyonu (ton yıl ⁻¹)
Propan	5.481,48	5,02
LPG	39.086,10	35,80
Süper benzin	46.366,42	102,64
Krş.suz benzin 98 Oktan	14.315,57	31,69
Krş.suz benzin 95 Oktan	76.748,33	169,89
Jet A-1	110.540,41	0,27
Gaz Yağı	8.222,00	0,05
Soğuk İşl. Yağı	1.639,70	0,02
Motorin 50	43.265,12	0,37
Motorin 7000	230.808,35	1,97
Fuel Oil No:4	136.899,37	1,43
Fuel Oil No:6	451.340,48	0,06
Spindle Oil	82.857,37	0,90
Light neutral	78.771,91	0,85
Heavy neutral	79.424,36	0,86
Bright Stock	11.188,45	0,12
TOPLAM	1.416.955,39	351,93

Tablo 8. Rafineri limanlarında 2005 yılında gemilere benzin dışındaki ürünlerin doluları yapılırken oluşan toplam VOC emisyonları

Ürün Adı	Miktar (ton)	VOC Emisyonu (ton yıl ⁻¹)
LPG	16.341	1,64
Nafta	24.510	2,46
JET A1	423.880	42,56
F34 Askeri yakıt	227.296	22,82
Motorin	1.699.156	170,60
HVGO	101.214	10,16
Fuel oil	1.625.752	163,23
Clarified oil	9.166	0,92
Asfalt	30.390	3,05
Baz yağlar	82.585	8,29
TOPLAM	3.548.263,00	425,73

Buna göre TÜPRAŞ İzmir Rafinerisinde 2005 yılı boyunca gerek karadolumdan gerekse gemilere dolumdan kaynaklanan toplam VOC emisyonları;

$$351,93 + 809,65 = 1.162 \text{ ton yıl}^{-1} \text{ 'dır.}$$

Sonuç olarak, TÜPRAŞ İzmir Rafinerisinde dolum kollarından kaynaklanabilecek toplam VOC emisyonu, bölgenin ortalama meteorolojik koşullarında yıllık 1.162 ton olarak hesaplanmıştır. Bunun;

- 351,93 tonu karadolumda değişik ürünlerin tankerlere dolumu sırasında,
- 383,92 tonu limanda gemilere benzin dolumu sırasında,
- 425,73 tonu limanda gemilere benzin dışındaki ürünlerin dolumu sırasında oluşmaktadır.

Tesiste ayrıca 155 depolama tankından kaynaklanan kaçak VOC emisyonlarının miktarı ise 85 ton yıl⁻¹ 'dır.

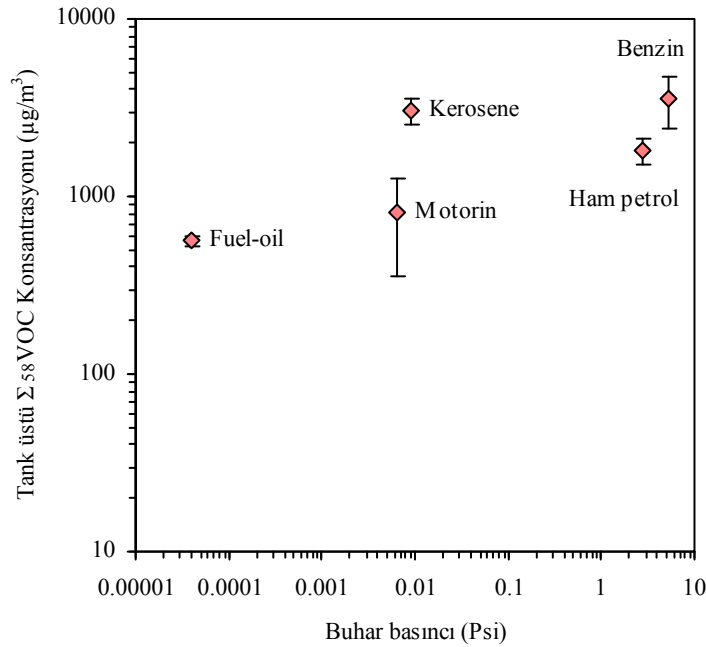
Dış Hava VOC Konsantrasyonları

Dış hava örnekleri 72 adet VOC (alkanlar, aromatikler, halojenli ve oksijen içeren bileşikler) için analizlenmiştir. Bunlardan 58 tanesi örneklerin büyük çoğunluğunda tespit edilmiştir. Toplam VOC konsantrasyonu ($\Sigma_{58}\text{VOC}$) bu 58 adet organik bileşiğin konsantrasyonlarının toplamıdır. Tankların yakınında dış havada ölçülen ortalama toplam VOC konsantrasyonları Tablo 9'da verilmiştir. Ortalama $\Sigma_{58}\text{VOC}$ konsantrasyonları 229 ile 3577 $\mu\text{g m}^{-3}$ arasında değişmektedir. İzmir'de bu çalışmada ölçülenler ile aynı bileşikleri kapsayan ve 16 farklı noktada ölçülen ortalama $\Sigma_{58}\text{VOC}$ konsantrasyonlarının 71 ile 164 $\mu\text{g m}^{-3}$ arasında değiştiği rapor edilmiştir (Odabaşı vd., 2008). Ölçüm noktaları tankların çok yakınında olduğu için bu çalışmada ölçülen konsantrasyonlar İzmir'de değişik noktalarda ölçülenlere oranla çok daha yüksektir.

Tablo 9. Tankların yakınında ölçülen $\Sigma_{58}\text{VOC}$ konsantrasyonları ($\mu\text{g m}^{-3}$)

Tank Türü		ORT	SS	(Tank üstü/Yer seviyesi)
Ham Petrol	Yer seviyesi	1438	539	1,3
	Tank üstü	1820	299	
Motorin	Yer seviyesi	789	74	1,0
	Tank üstü	816	461	
Kerosen	Yer seviyesi	1164	460	2,6
	Tank üstü	3042	480	
Benzin	Yer seviyesi	1113	208	3,2
	Tank üstü	3577	1186	
Fuel-Oil	Yer seviyesi	229	63	2,4
	Tank üstü	561	35	
Tüm Tanklar	Yer seviyesi	969	500	2,1
	Tank üstü	2009	1361	

Σ_{58} VOC konsantrasyonlarında petrol ürünlerinde bulunan alkanların (isopentene, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane) baskın olduğu, bunları aromatiklerin (toluene, xylene, benzene) izlediği gözlenmiştir. Tank üstünde ölçülen konsantrasyonların genelde yer seviyesinde ölçülenlere oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni çalışmada incelenen sabit veya yüzer tavanlı tankların emisyonlarının üst kısımlarından atmosfere atılmasıdır. Tank üstü/Yer seviyesi Σ_{58} VOC konsantrasyon oranları 1,0 ile 3,2 arasında değişmektedir (Tablo 9). Bu oran bileşikler bazında ise 0,8 ile 3,4 arasında değişmektedir. Tank üstü/Yer seviyesi VOC konsantrasyon oranları alkanlar ve aromatikler için >1,0 iken halojenli bileşikler için 1,0 civarındadır. Bunun nedeni tanklardan alkanlar ve aromatiklerin yayınlanmasıdır. Halojenli bileşiklerin kaynağının ise çok yakındaki bir petrokimya tesisi olduğu bilinmektedir (Çetin vd., 2003). Tanklarda depolanan petrol ürünlerinin buhar basınçlarının tankların üstünde ölçülen VOC konsantrasyonları ile ilişkisi Şekil 2’de gösterilmiştir. Genel olarak tank içeriğindeki maddelerin buhar basıncı arttıkça ölçülen VOC konsantrasyonu da artmıştır.



Şekil 2. Tank üstü ortalama VOC konsantrasyonlarının depolanan maddelerin buhar basıncı ile değişimi (hata çubukları 1 standart sapmadır)

Bu çalışmada hesaplanan emisyonlar ile dış havada ölçülen VOC konsantrasyonları arasında kantitatif bir ilişki kurmak mümkün değildir. Ancak, tankların yakınındaki dış havada ölçülen yüksek VOC konsantrasyonları, baskın bileşiklerin türü ve konsantrasyonların yerden yükseklikle değişimi söz konusu tanklardan atmosfere önemli ölçüde VOC emisyonu olduğunu doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

Chen, C.L., Fang, H.Y. ve Shu, C.M. Source location and characterization of volatile organic compound emissions at a petrochemical plant in Kaohsiung, Taiwan, *Journal of The Air & Waste Management Association*, 55(10), 1487-1497, 2005.

Chiang, H.L., Tsai, J.H., Chen, S.Y., Lin, K.H. ve Ma, S.Y. VOC concentration profiles in an ozone non-attainment area: A case study in an urban and industrial complex metroplex in southern Taiwan, *Atmospheric Environment*, 41(9), 1848-1860, 2007.

Constable, J.V.H., Guenther, A.B., Schimel, D.S. ve Monson, R.K. Modelling changes in VOC emission in response to climate change in the continental United States, *Global Change Biology*, 5(7), 791-806, 1999.

Çetin, E., Odabaşı, M. Ve Seyfioğlu, R. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery, *Science of The Total Environment*, 312, 103-112, 2003.

Dodson, R.E., Houseman, E.A., Levy J.I., Spengler, J.D., Shine, J.P. ve Bennett, D.H. Measured and modeled personal exposures to and risks from volatile organic compounds, *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8498-8505, 2007.

Dokuz Eylül Üniversitesi (DEÜ). Tüpraş Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. İzmir Rafineri Müdürlüğü Emisyon Ölçüm Ve Değerlendirme Raporu, Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 2007.

Elbir, T., Cetin, B., Cetin, E., Bayram, A., and Odabasi, M. Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Sources in the Air of Izmir, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment* 133, 149-160, 2007.

Environmental Protection Agency (EPA). Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume I: Stationary Point and Area Sources, Research Triangle Park, NC, 1995.

Environmental Protection Agency (EPA). User's Guide to TANKS, 1999.

Falabella, J.B. ve Teja, A.S. Air-water partitioning of greenhouse gases and volatile organic compounds, *Fluid Phase Equilibra*, 261(1-2), 390-395, 2007.

Kleinman, L.I. The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors, *Atmospheric Environment*, 39(3), 575-586, 2005.

Lee, C.W., Dai, Y.T., Chien, C.H. ve Hsu, D.J. Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers, *Environmental Research*, 100(2), 139-149, 2006.

Lin, T.Y., Sree, U., Tseng, S.H., Chiu, K.H., Wu, C.H. ve Lo, J.G. Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan, *Atmospheric Environment*, 38(25), 4111-4122, 2004.

Moukhtar, S., Couret, C., Rouil, L. ve Simon, V. Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) emissions from *Abies alba* in a French forest, *Science of The Total Environment*, 354(2-3), 232-245, 2006.

Odabaşı, M., Bayram, A., Müezzinoğlu, A., Sofuoğlu, A., Sofuoğlu, S.C., Dumanoğlu, Y. Atmosferdeki Ozon Seviyelerinin İncelenmesi, 104Y163 No.lu TÜBİTAK Projesi Nihai Raporu, 2008.

Poli, D., Carbognani, P., Corradi, M., Goldoni, M., Acampa, O., Balbi, B., Bianchi, B., Rusca, M. ve Mutti, A. Exhaled volatile organic compounds in patients with non-small cell lung cancer: cross sectional and nested short-term follow-up study, *Respiratory Research*, 6(1) 71, 2005.

Simon, V., Dumergues, L., Ponche, J.L. ve Torres, L. The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France), *Science of The Total Environment*, 372(1), 164-182, 2006.

Smiatek, G. ve Steinbrecher, R. Temporal and spatial variation of forest VOC emissions in Germany in the decade 1994–2003, *Atmospheric Environment*, 40, 166-177, 2006.

Toro, M.V., Cremades, L.V. ve Calbo, J. Relationship between VOC and NO_x emissions and chemical production of tropospheric ozone in the Aburrá Valley (Colombia), *Chemosphere*, 65(5), 881-888, 2006.

Wang, Q., Han, Z., Wang, T. ve Zhang, R. Impacts of biogenic emissions of VOC and NO_x on tropospheric ozone during summertime in eastern China, *Science of The Total Environment*, 395(1), 41-49, 2008.

Xie, X., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Chang, C.C. ve Chen, Z.M. Estimate of initial isoprene contribution to ozone formation potential in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 42(24), 6000-6010, 2008.