

انتخاب روش بهینه برای حذف ترکیبات فرار آلی از جریان‌های گازی آلوده صنعتی: روش‌های غیر تخریبی (بازیافتی)

زهرا عباسی، اسماعیل فاتحی فر*، جعفرصادق سلطان محمدزاده، محمد حقیقی، سمیه آقاسینی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مهندسی محیط‌زیست

پیام‌نگار: fatehifar@sut.ac.ir

چکیده

ترکیبات فرار آلی در زمره معمول‌ترین آلاینده‌های منتشر شده از صنایع شیمیایی و پتروشیمی می‌باشند. از آنجا که این ترکیبات خطرات زیادی برای محیط زیست ایجاد می‌کنند، کاهش و حذف آنها بسیار ضروری است. از طرف دیگر، این ترکیبات، ارزش تجاری خوبی نیز دارند و می‌توان در صورت مقرون به صرفه بودن، آنها را بازیافت کرد. در مقاله حاضر، روشهای مختلف حذف و بازیافت ترکیبات فرار آلی و مزایا و معایب آنها مورد بررسی قرار گرفته و سپس برای جریانهای گازی آلوده مختلف، روش بهینه حذف پیشنهاد شده است. روشهای جذب سطحی، میعان و جذب بعنوان روشهای مناسب بازیافت معرفی شده اند.

کلمات کلیدی: ترکیبات فرار آلی، جذب، جذب سطحی، تغلیظ، میعان و غشا

۱- مقدمه

یک ترکیب آلی که در دمای اطلاق دارای فراریتی برابر یا بیشتر از فراریت آب باشد، ترکیب آلی فرار (VOC)^۱ نامیده می‌شود. این گروه نه تنها شامل هیدروکربن‌های خالص، بلکه شامل هیدروکربن‌هایی که بطور جزئی اکسید می‌شوند (اسیدهای آلی، آلدهیدها و کتون‌ها) به علاوه مواد آلی شامل کلر، گوگرد، نیتروژن یا اتمهای دیگر نیز می‌باشد. این ترکیبات یکی از منابع اصلی واکنش نورشیمیایی در اتمسفر است که منجر به خطرات زیست‌محیطی متعددی می‌گردد. از طرف دیگر، این ترکیبات، ارزش تجاری زیادی دارند. با افزایش سطح آگاهی در مورد محیط‌زیست، قوانین شدیدتری برای کنترل انتشار این

ترکیبات وضع شده است. از نقطه نظر زیست محیطی، محدود کردن و کنترل انتشار این ترکیبات ضروری است زیرا این ترکیبات بر تغییرات آب و هوا، رشد گیاهان، سلامتی انسان‌ها و حیوانات تاثیر می‌گذارند. مطابق با گزارش آکادمی بین المللی علوم، انتشار کلروفلوئورومتان‌ها و ترکیبات شامل کلر به اتمسفر، جذب و انتشار اشعه زیر قرمز را افزایش می‌دهد. اگر از دست رفتن حرارت زمین به تاخیر بیفتد دماهای زمین و آب و هوا تحت تاثیر قرار می‌گیرند. مطالعات در مورد سرطان‌زا بودن گروه خاصی از هیدروکربن‌ها مشخص می‌کند که بعضی از سرطان‌ها بدلیل قرار گرفتن در معرض هیدروکربن‌های آروماتیک ایجاد می‌شوند. هیدروکربن‌ها در ترکیب با اکسیدهای نیتروژن در حضور نور خورشید مه دود نورشیمیایی تولید می‌کنند که از لحاظ زیست محیطی خطرناک است.

1. Volatile Organic Compound

عنوان مثال، می‌توان از آب برای جذب استون و الکل‌های سبک استفاده کرد که سپس از طریق تقطیر، جداسازی می‌شوند. برای افزایش انتقال ترکیبات فرار آلی از فاز گاز به فاز مایع، معمولاً از افزودنیهای مختلفی استفاده می‌شود که روی کشش سطحی، کاهش مقاومت بین سطحی و افزایش انحلال‌پذیری مؤثر هستند [۲].

یک سیستم جذب را می‌توان برای ظرفیت ۲۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ scfm و غلظت در محدوده ۵۰۰ ppm تا ۵۰۰۰ ppm طراحی کرد. در یک برج جذب میتوان به بازدهی حذف ۹۵ تا ۹۸ درصد رسید [۳].

فرایند جذب، یک روش پرهزینه برای حذف ترکیبات فرار آلی است ولی در مواردی که ترکیبات بازیابی شده، ارزش افزوده داشته باشند مقرون به صرفه است. جذب ترکیبات فرار آلی از گازهای آلوده به دو

روش امکان پذیر است: ۱- جذب فیزیکی ۲- جذب شیمیایی با توجه به این که انتقال ترکیبات فرار آلی از فاز گاز به فاز مایع متناسب با سطح مشترک است، برای افزایش سطح مشترک در این سیستمها از برجهای آکنده، سینی دار و یا پاششی استفاده می‌شود.

برای تصفیه جریانهای رقیق به روش جذب، زمان و سطح تماس زیادی برای نفوذ گاز بداخل مایع لازم است. این روش به تنهایی موجب نابودی آلاینده‌ها نمی‌شود زیرا هم بخارات جذب شده و هم بخارات کندانس شده به یک مرحله تصفیه ثانوی احتیاج دارند. شایستگی جذب گاز بعنوان روش کنترل آلودگی بطور کلی به عوامل زیر وابسته است:

- در دسترس بودن حلال مناسب

- بازدهی حذف مورد نیاز

- غلظت آلاینده در بخار ورودی

- ظرفیت مورد نیاز برای انتقال گاز آلوده

- مقدار بازیافت آلاینده و هزینه تعویض حلال غیر قابل بازیافت [۴].

در جذب فیزیکی، جذب ترکیبات فرار آلی در فاز مایع بر اساس انحلال‌پذیری آن گاز در شرایط دمایی سیستم انجام می‌گیرد و جزء جذب شونده هیچ واکنشی با حلال نمی‌دهد. در حالتی که مقاومت انتقال جرم در فاز مایع، کم باشد جذب فیزیکی نسبت به روش جذب همراه واکنش شیمیایی ترجیح داده می‌شود. در جذب شیمیایی جذب ترکیبات فرار آلی در فاز مایع بر اساس انحلال‌پذیری آن گاز در شرایط دمایی سیستم انجام می‌گیرد و جزء جذب شونده به محض جذب شدن، واکنش می‌دهد. در حالتی که مقاومت انتقال جرم در

برای کاهش و حذف ترکیبات فرار آلی روشهای مختلفی وجود دارد. این روشها به دو دسته کلی روشهای اصلاح تجهیزات و فرایند و روشهای کنترل add on تقسیم می‌شوند. در روشهای اصلاح تجهیزات و فرایند، کنترل ترکیبات فرار آلی از طریق اصلاح تجهیزات فرایند، مواد خام و یا تغییر فرایند تحقق می‌یابد. در حالیکه در روشهای add on یک روش کنترل اضافی برای جلوگیری از انتشار این ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرد. اگر چه روش اول، موثرترین و کارآمدترین روش است ولی کاربرد آن محدود است. زیرا در اکثر موارد، اصلاح فرایند یا تجهیزات، امکان پذیر نیست. روشهای کنترل add on خود به دو دسته روشهای تخریبی و غیر تخریبی (بازیافتی) تقسیم می‌شوند. اولین قدم در ارزیابی روشهای کنترل ترکیبات فرار آلی تهیه اطلاعات مفصل از انتشار ترکیبات است. این امر، مبنایی را برای برنامه‌ریزی تعیین و قابلیت کاربرد قانون گذاری را فراهم می‌کند که اجازه می‌دهد گزینه‌های کنترل با ملاحظات بیشتری انتخاب شوند. این اطلاعات باید کل تسهیلات را با در نظر گرفتن موارد زیر پوشش دهد [۱]:

- آلاینده‌های منتشر شده

- گونه‌های شیمیایی منفرد با هر جریان خروجی (برای تعیین هر گونه مواد غیر از VOC (ترکیب آلی فرار) که ممکن است بر انواع خاصی از تجهیزات کنترل اثر داشته باشد).

- نرخ انتشار متوسط، ساعتی، سالانه و بدترین حالت نرخ انتشار

- در دسترس بودن تجهیزات خاص کنترل آلودگی

- قانون‌گذارها

با توجه به غلظت و شدت جریان هوای آلوده می‌توان روش موثر حذف ترکیبات فرار آلی را ارائه کرد. زمانیکه غلظت ترکیبات فرار آلی زیاد است و بازیافت آنها مقرون به صرفه می‌باشد، روشهای بازیافتی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله این روشها می‌توان به جذب توسط مایعات، جذب سطحی، تغلیظ و میعان و تکنولوژی غشاء اشاره کرد. در ادامه، این روشها توصیف شده‌اند و مزایا و معایب هر یک ذکر گردیده است.

۲- حذف VOC به روش جذب توسط مایعات

روش جذب توسط مایعات معمولاً برای سیستمهایی به کار برده می‌شود که غلظت ترکیبات فرار آلی در آنها در حد قابل قبولی باشد. در این روش، ترکیبات فرار آلی توسط یک مایع جذب می‌شوند. به

فاز مایع زیاد باشد جذب شیمیایی بر روش جذب فیزیکی ترجیح داده می‌شود.

۳- حذف ترکیبات فرار آلی به روش جذب سطحی

این تکنیک یکی از روشهای متداول برای حذف و یا کاهش ترکیبات فرار آلی، مخصوصاً در غلظتهای پایین است. جذب سطحی می‌تواند به طریقه فیزیکی یا شیمیایی انجام پذیرد ولی معمولاً به دلیل پرهزینه بودن و برگشت ناپذیر بودن جذب شیمیایی (به دلیل پیوند قوی بین ترکیبات فرار آلی و جاذب)، در مرحله دفع، از این روش، استفاده نمی‌شود. در حالت جذب به طریقه فیزیکی، پیوندها ضعیف‌اند و مرحله دفع به راحتی انجام پذیر می‌باشد. کربن فعال به دلیل سطح ویژه بالا و مقاومت مکانیکی زیاد، یکی از جذب کننده‌هایی است که معمولاً در این سیستمها برای حذف ترکیبات فرار آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. سطح ویژه این جاذب بین ۸۰۰ الی ۱۲۰۰ m²/g است. جذب سطحی در ابتدا سریع است ولی بتدریج که ذرات کربن با مواد آلی اشباع می‌شوند، سرعت آن کاهش می‌یابد. خوراک ورودی به روش جذب سطحی پیش تصفیه می‌شود تا جامدات (گرد و خاک)، مایعات (قطرات یا ذرات معلق) یا بخارات (با غلظت‌های ورودی بالا یا اجزای با نقطه جوش بالا) را جدا کند، این مواد می‌توانند از عملکرد مناسب سیستم جلوگیری کنند و منجر به آلودگی بستر با دوده و ذرات معلق شوند. ضمناً تجمع مواد زائد می‌تواند منجر به افت فشار زیاد در جاذب سطحی شود و ممکن است در نهایت آن را مسدود نماید. پیش تصفیه با کندانسورها در کاهش غلظت‌های ورودی مفید است [۵]. میزان رطوبت موجود در گاز ورودی به بستر کربن فعال بر عملکرد جذب آن مؤثر است. چو و چو نشان دادند که بخار آب تأثیر منفی بر عملکرد جذب کربن فعال دارد. آنها یک جریان گاز آلوده به ترکیبات فرار آلی را با مقادیر مختلفی از بخار آب از روی بستر کربن فعال عبور دادند و نتیجه تأثیر منفی را مطالعه کردند [۶]. رطوبت یکی از پارامترهای بحرانی و تأثیر گذار بر بازدهی فرایند جذب سطحی است. ترکیبات فرار آلی هالوژن دار به شدت تحت تأثیر افزایش رطوبت نسبی هستند در صورتیکه ترکیبات آروماتیک فقط به میزان اندکی تحت تأثیر رطوبت قرار می‌گیرند. به هر حال چون بخار آب با ترکیبات فرار آلی برای سایتهای جذب سطحی روی سطح کربن فعال رقابت میکند، میزان رطوبت جریان آلوده بیش از رطوبت نسبی ۶۰ درصد، مطلوب

نیست. با توجه به مطالب ذکر شده، کربن فعال، جاذب مناسبی برای جذب سطحی در ظرفیت‌های بالا و جذب سطحی غیر انتخابی گازها در دمای محیط است و برای بیشتر VOCها با وزن مولکولی بین ۴۰ و ۱۵۰ و نقاط جوش در محدوده ۳۷/۸ تا ۲۶۰ °C مناسب می‌باشد. تصفیه هوای آلوده با غلظت کم VOC پُرخارج است. در بسیاری از شرایط، برای غلظت کم آلاینده از جذب سطحی استفاده می‌شود تا غلظت به حدی افزایش یابد که تصفیه هوا با کاربرد یک واحد بازیافت با اندازه معقول، امکان پذیر باشد [۱۷]. برای گیر انداختن و تغلیظ ترکیبات فرار آلی توسط جاذبهای جامد میتوان از جاذب‌هایی از قبیل کربن فعال، زئولیت یا یک غشای مولکولی استفاده کرد که ساخت این سیستمهای جذب در مقایسه با وسایل سوزاندن از قبیل اکسیدایزرها با بازیافت گرما نسبتاً هزینه بر است. طراحی یک سیستم جذب به خصوصیات شیمیایی ترکیبات فرار آلی قابل بازیافت، خصوصیات جریان ورودی (دما، فشار و شدت جریان حجمی) و خصوصیات فیزیکی جاذب بستگی دارد [۸].

برای حفظ بستر در یک دمای بهینه عملیاتی، جریان گاز را می‌توان سرد کرد تا به این ترتیب از سوختن و یا پلیمریزه شدن هیدروکربنها جلوگیری شود. زمانیکه بستر اشباع شود یا به اصطلاح نقطه شکست^۲ رخ دهد، جریان ورودی حاوی ترکیبات فرار آلی بداخل بستر دیگر هدایت می‌شود.

روش جذب برای جریانهای متناوب و پیوسته و دامنه وسیعی از غلظت کاربردی، مؤثر، و برای بازیافت حلالهای با ارزش مفید می‌باشد، اما برای موارد زیر توصیه نمی‌شود:

۱. در غلظت‌های بالای ترکیبات فرار آلی گرمای زیاد حاصل از جذب، موجب افزایش بیش از حد دمای بستر می‌شود. اگر بخارات قابل اشتعال حضور داشته باشند، بدلیل مسایل ایمنی، غلظت ترکیبات فرار آلی ورودی به کمتر از LEL^۳ ۲۵٪ (حد پایینی انفجار) محدود می‌شود، بطوریکه جریانهای حاوی ترکیبات آلی فرار با غلظت بالا توسط هوا یا گازهای خنثی رقیق می‌شوند.
۲. ترکیبات با وزن مولکولی بسیار بالا (بزرگتر یا مساوی با ۱۳۰) که فراریت بسیار پایینی دارند (۲۰۵ °C > نقطه جوش)

1. Plant
2. Breakthrough
3. LEL: Lower Explosive Limit

۳-۱ جذب سطحی با کربن فعال

کربن فعال برای تصفیه گستره وسیعی از آلاینده‌ها کاربرد دارد. کربن فعال بدلیل سطح بسیار زیاد، متداول‌ترین جاذب مورد استفاده است. فرایند جذب برای ترکیبات با وزن مولکولی زیاد و نقطه جوش بالا مؤثر است. ترکیبات با وزن مولکولی بالاتر از ۵۰ و نقطه جوش بالاتر از 50°C برای جذب سطحی بسیار مناسب‌اند. سطح غیر قطبی کربن فعال برای مواد آلی غیر قطبی در مقایسه با مواد آلی قطبی، موثرتر است، در حالیکه سلیکاژل، آلومینا و غشاهای مولکولی، سطوح قطبی دارند و مواد قطبی را بطور موثری جذب میکنند. جاذب‌های قطبی به ندرت برای کنترل آلودگی هوا به کار می‌روند چون این نوع جاذب‌ها برای جذب آب رقابت می‌کنند (آب را بهتر جذب می‌کنند). به جای کربن فعال می‌توان از رزین‌های آلی سنتزی و زئولیت‌ها نیز استفاده کرد. رزین‌ها و زئولیت‌ها هر دو آبگریز هستند، بطوریکه رطوبت نسبی جریان هوا تأثیر اندکی در ظرفیت جذب سطحی آنها دارد. البته باید در نظر داشت که این گونه ترکیبات، بسیار گران تر از کربن فعال می‌باشند [۵ و ۹].

۳-۲ جذب سطحی با زئولیت‌ها

بطوریکه ذکر شد کربن فعال برای جذب سطحی مناسب‌ترین جاذب است ولی بلوکی در سال ۱۹۹۳ بر این مطلب اشاره دارد که کاربرد کربن فعال بدلیل اینکه آتش‌گیر است معایبی دارد، احیای آن در مورد حلال‌های با نقطه جوش بالا مشکل است، امکان پلیمریزاسیون یا اکسیداسیون بعضی از حلال‌ها به ترکیبات سمی یا غیر محلول، وجود دارد و نیازمند کنترل رطوبت است. بنابراین، لازم است تا جاذب جدیدی جایگزین کربن فعال شود. در نتیجه زئولیت آبگریز بعنوان جایگزین کربن فعال در نظر گرفته می‌شود زیرا از خواص خوبی نظیر پایداری حرارتی و آبگریزی برخوردار است [۱۲-۱۰]. زئولیت آبگریز را می‌توان به اندازه دقیق حفره ساخت که اجازه می‌دهد تا بعضی از ترکیبات بصورت انتخابی جذب سطحی شوند. زئولیت‌ها مواد معدنی‌ای هستند که ساختار بلورین دارند و اندازه حفراتشان ثابت است. اندازه یکنواخت حفرات از ورود مولکولهای بزرگتر از یک اندازه مشخص به شبکه جلوگیری می‌کند. بنابراین به زئولیت‌ها گاهی غشای مولکولی گفته می‌شود که اجازه می‌دهد تا بطور گزینشی ترکیبات را جذب سطحی کند. خصوصیات نظیر غیر قابل اشتعال بودن، پایداری

به شدت توسط کربن، جذب می‌شوند در نتیجه حذف آنها به هنگام احیای جاذب مشکل است. برعکس، ترکیبات سبکتر با وزن مولکولی پایین (وزن مولکولی کوچکتر از ۴۵) نمی‌توانند به آسانی جذب کربن شوند.

۳. سیستم‌های جذب خیلی خوب طراحی شده برای جریانهای گازی یکنواخت مؤثرند، اما برای جریانهای گازی شامل مخلوطی از هیدروکربنهای با وزنه‌های مولکولی مختلف، مناسب نیستند. ترکیبات آلی سبکتر تمایل دارند روی سطح جاذب، با ترکیبات سنگین تر (با نقطه جوش بالا) جایگزین شوند که بازدهی سیستم را شدیداً کاهش می‌دهد.

اگر میزان رطوبت جریان گاز بالاتر از ۵۰ درصد باشد در غلظتهای جذب شونده پایین تر از ۱۰۰۰ ppmv بر ظرفیت جاذب مورد استفاده اثر می‌گذارد. ظرفیت جذب سطحی کربن بطور معکوس تحت تأثیر رطوبت نسبی است و به سرعت در رطوبت نسبی بالاتر از ۵۰ درصد، افت می‌کند. بنابراین کنترل رطوبت علاوه بر کنترل گرد و خاک جهت جلوگیری از انسداد منافذ بستر الزامی است [۵].

پارامترهای زیادی برای تصمیم گیری در مورد فرایند جذب سطحی (مخصوصاً جذب سطحی با کربن) باید مورد مطالعه قرار گیرند. بعضی از این پارامترهای مهم عبارتند از:

- توصیف فرایند منتشر کننده ترکیبات فرار آلی
- حجم جریان آلوده
- دما، فشار و رطوبت نسبی هوای آلوده
- ترکیب درصد ترکیبات فرار آلی و غلظت آنها
- بازدهی بازیافت مورد نیاز
- کیفیت مورد نیاز برای حلال بازیافت شده، هر گونه آلاینده موجود در جریان، مانند گرد و خاک، اجزای با نقطه جوش بالا، رزین‌ها و غیره
- امکان توسعه واحد در آینده
- آیا آب سرد کننده در دسترس است و اگر چنین است دمای آن چقدر است؟
- آیا بخار در دسترس است، فشار آن چقدر است و آیا اشباع است؟
- هزینه‌های تولید بخار (که اقتصاد عملیات بازیافت بخار را تعیین خواهد کرد) [۱].

دمایی و آبریز بودن در زئولیت‌ها نقش مهمی در جذب سطحی ایفا می‌کنند. پایداری حرارتی و آبریز بودن زئولیت‌ها با افزایش نسبت Si/Al در شبکه زئولیت، افزایش می‌یابد. زئولیت آبریز سنتزی غیر قابل اشتعال است و قادر به تحمل دماهای تا 850°C می‌باشد [۱۳].

بعلاوه زئولیت آبریز تمایل اندکی برای جذب آب دارد که این خاصیت فیزیکی خوبی محسوب می‌شود. زئولیت آبریز می‌تواند با رطوبت نسبی تا ۹۰ درصد سر و کار داشته باشد که اثرات ناسازگار اندکی بر ظرفیت آن دارد [۱۴].

بعلاوه به دلیل آتش‌گیر نبودن می‌تواند برای بعضی ترکیبات که ممکن است با کربن فعال آتش بگیرند، مانند سیکلوهگزان، به کار گرفته شود. هزینه زئولیت آبریز هنوز بسیار بالاست بنابراین کاربرد آن از لحاظ اقتصادی محدود به مواردی است که کربن فعال چندان مناسب نباشد [۱].

۳-۲-۱ مزایا و معایب

مزایا: جذب سطحی، بازدهی بالایی دارد و قادر است تا جریان‌های آلوده با غلظت‌های پایین را کنترل کند و می‌تواند برای بازیابی حلال‌ها یا ترکیبات با ارزش مورد استفاده قرار گیرد.

معایب:

- یک عیب این سیستم، ظرفیت محدود آن در غلظت‌های بالاست (این سیستم فقط برای جریانهای با غلظت پایین کارایی دارد) و ضمناً برای دماهای بالا یا رطوبت مطلق زیاد، قابل کاربرد نیست.
- این روش برای اجزای سبک (ترکیبات بسیار فرار) یا اجزای بسیار سنگین (با نقطه جوش بسیار بالا) مناسب نیست.
- جریانهای حاوی ذرات معلق نیاز به پیش تصفیه دارند زیرا مواد معلق بستر را می‌پوشانند و از کارایی موثر آن جلوگیری میکند.

۴- حذف ترکیبات فرار آلی به روش میعان

روش میعان معمولاً برای سیستمهایی به کار برده می‌شود که غلظت ترکیبات فرار آلی در آنها بالا باشد. مزیت این روش در بازیابی ترکیبات فرار آلی است. برای میعان ترکیبات فرار آلی از افزایش فشار تا بالای فشار اشباع یا کاهش دما تا زیر دمای اشباع یا با ترکیبی از هر دو استفاده می‌شود. جریان گاز غیر قابل کندانس حاوی بخارات حلال به دما و فشاری برده می‌شود که فشار جزئی بخارات حلال از فشار اشباعشان تجاوز کند. میعان برای ترکیبات فرار آلی با نقطه جوش بالاتر از $37/7^{\circ}\text{C}$ و در غلظت‌های نسبتاً بالای 5000 ppm بیشترین

کارایی را دارند. در اکثر موارد، کاهش دمای قابل توجهی برای انجام میعان مؤثر ضروری خواهد بود، در نتیجه انرژی زیادی در مرحله سرد کردن مورد نیاز می‌باشد. ترکیبات فرار آلی با نقطه جوش پایین، نیاز به سرمایش یا افزایش فشار بیشتر دارند که هزینه‌های عملیاتی را به شدت افزایش می‌دهند. تجاوز کردن ۲۵ درصد از حد LEL در سیستمهای میعان، معمول است. در حقیقت بعضی سیستمها عمل میعان را در بالاتر از UEL^۱ انجام می‌دهند. این امر خطرناک است زیرا غلظت ممکن است طی فرایند میعان در محدوده انفجاری قرار گیرد. VOCهای بازیافت شده را می‌توان در فرایندها بعنوان حلال‌های شستشو مورد استفاده قرار داد یا بعنوان سوخت دیگ بخار به کار برد یا دفع کرد و یا برای کاربردهای دیگر به فروش رساند [۱۵ و ۱].

کندانسورها اغلب در ارتباط با دیگر وسایل کنترلی برای کنترل ترکیبات فرار آلی در صنایعی از قبیل پالایشگاههای نفت، واحدهای پتروشیمی، تولید آسفالت، صنایع داروسازی و عملیات خشک شویی، و یا به تنهایی برای کنترل جریانهای خروجی حاوی غلظتهای بالای ترکیبات فرار آلی بکار می‌روند. آنها برای شدت جریانهای متناوب و پیوسته می‌توانند کاربرد داشته باشند. مخصوصاً برای شدت جریانهای پایین ($100\text{ sft}^3 <$) و غلظتهای بالا ($2500\text{ ppmv} >$) در جریانهای خروجی از مخازن ذخیره، راکتورها و عملیات تخلیه حلالها مناسباند [۱۶].

روش میعان برای جریانهای رقیق هوا مناسب نیست زیرا لازم است ابتدا برای رسیدن به دمای اشباع، سرد شوند، پس برای میعان ترکیبات فرار آلی، سرد سازی بیشتری لازم است. ترکیبات فرار آلی کم فرار به دماهای میعان بیشتری نیاز دارند که کندانس شدن آنها را از ترکیبات فرار آلی فرارتر آسان می‌سازد. در مورد بیشتر ترکیبات فرار، دماهای پایین‌تری برای میعان لازم است در چنین مواردی برای رسیدن به بازدهی حذف بیشتر، سردسازی، ضروری است. بنابراین فراریت در تعیین اینکه انجام عمل میعان، اقتصادی است یا خیر، عامل مهمی است [۱۵].

در یک سیستم دوجزئی که شامل یک جزء غیر قابل میعان (مثل هوا) است، میعان در نقطه شبنم (نقطه ای که در آن فشار جزئی ترکیب فرار با فشار بخار آن برابر است) رخ می‌دهد. جهت میعان ترکیبات آلی غیر قطبی با وزن مولکولی کم، دمای کندانس شدن بسیار پایینی لازم است و برای این منظور افزودن یک واحد کمپرسور برای بالا بردن فشار الزامی است [۱۷].

1. Upper Explosive Limit

۴- مزایا و معایب

الف- مزایای سیستم میعان:

- ۱- به هزینه سرمایه گذاری، تعمیرات و نگهداری اندکی نیاز دارد.
- ۲- هزینه انرژی پایین است.
- ۳- به علت قابلیت انفجار یا آتش گیری پایین، سیستم، ایمن است.
- ۴- افت فشار پایین است.
- ۵- چون محصولات به حالت مایع بازیافت می‌شوند، استفاده مجدد آنها آسان است.
- ۶- مشکل آلودگی ایجاد نمی‌کند.

ب- معایب سیستم میعان:

- در بیشتر موارد، بنا به دلایل زیر، میعان، اقتصادی نیست:
- ۱- دماها آنقدر پایین هستند که از سرد کننده‌های معمولی یک مرحله ای نمی‌توان استفاده کرد.
 - ۲- اگر گاز مورد تصفیه مقدار زیادی بخار آب در خود داشته باشد، این بخارات مایع می‌شوند و روی لوله‌های مارپیچی سرمایه‌یخ می‌زنند. بنابراین به تناوب نیاز به آب کردن یخ خواهد بود. آب ممکن است مایع بازیافت شده را آلوده کند [۱۸].

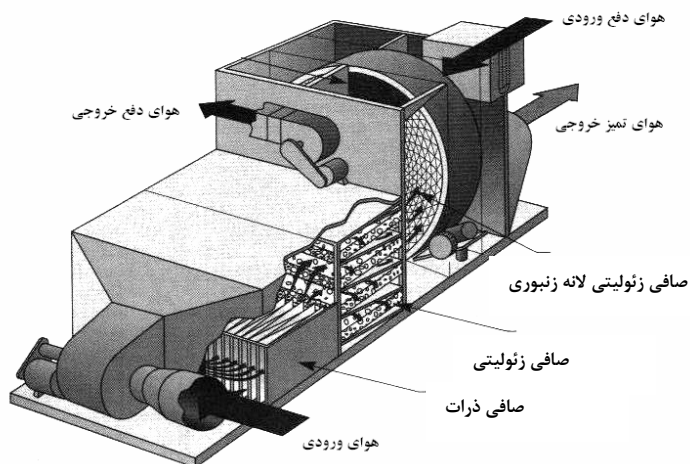
۵- تغلیظ کننده‌ها

این سیستم‌ها برای کنترل گازهای با غلظت پایین موجود در ترکیبات فرار آلی، طراحی شده اند که تغلیظ بخارات ترکیبات فرار آلی، موجب تصفیه اقتصادی تر این ترکیبات در جریان خروجی فرایندها می‌شود.

پس از به دام انداختن و تغلیظ ترکیبات فرار آلی، یک روش بازیافت یا نابود کردن برای این ترکیبات انتخاب می‌شود. برای این منظور، خصوصیات فیزیکی حلالهای ویژه و ترکیبات بدام انداخته شده و روش استفاده شده برای تغلیظ و به دام انداختن، باید در نظر گرفته شوند. در شکل (۱) طرح اجمالی از یک تغلیظ کننده دوار ارائه شده است. لازم به ذکر است که این روش به تنهایی، منجر به حذف و یا بازیافت ترکیبات نمی‌شود بلکه فقط عمل تغلیظ جریان را انجام می‌دهد و به کمک روشهای دیگر نظیر جذب سطحی و یا روشهای دیگر، می‌توان ترکیبات آلوده را بازیافت یا حذف کرد.

۶- حذف ترکیبات فرار آلی با استفاده از تکنولوژی غشاء

در این روش از خاصیت گزینشی غشاءها برای جداسازی ترکیبات فرار آلی استفاده می‌شود. ترکیبات فرار آلی با بکار بردن غشایی که این ترکیبات از آن عبور می‌کند تغلیظ می‌شود. هوا و ترکیبات فرار آلی با توجه به میزان قابلیت نفوذ نسبی و اختلاف فشار بین دو طرف غشاء از غشاء عبور می‌کنند. بسته به نوع ترکیبات فرار آلی، قابلیت نفوذ این ترکیبات ۱۰ تا ۱۰۰ برابر قابلیت نفوذ هواست. جداسازی با غشاء برای شدت جریانهای پایین و غلظت‌های بالای گاز، در صورتیکه میعان و جذب سطحی برای رسیدن به بازدهی بازیافت مطلوب غیر اقتصادی باشد، مناسب است [۱۶]. اگرچه سیستم بازیافت بر مبنای غشاء نتایج خوبی در مقیاس آزمایشگاهی ارائه می‌دهد قابلیت سازگاری آن به عوامل زیادی بستگی دارد که به بعضی از آنها اشاره می‌شود.



شکل ۱- تغلیظ کننده دوار [۵]

۶-۱ عوامل قابلیت سازگاری

- قابلیت سازگاری با محدوده ترکیبات آلی: در بیشتر غشاهای ترکیبات آلی بصورت گزینشی نفوذ می‌کنند و این امر بازدهی باز یافت کل حلال‌ها را کاهش می‌دهد. چون ترکیبات فرار آلی متشکل از ترکیبات آلی مختلف هستند غشاء باید برای محدوده ای از ترکیبات آلی طراحی شود.

- هزینه غشاء: بیشتر غشاهای گران بوده و در دسترس نیستند و این امر کاربرد آنها را محدود می‌سازد.

- نگهداری غشاء: غشاهای نسبت به شرایط عملیاتی، رسوب گرفتگی و رشد باکتری بسیار حساس‌اند و برای استفاده در مقیاس صنعتی باید به این مسائل توجه شود.

- سرعت فرایند: باز یافت بر اساس استفاده از غشاء عموماً فرایند کندی است. افزایش سرعت فرایند مستقیماً متناسب با هزینه‌های عملیاتی است.

- غشاهای قابل کاربرد مجدد: غشاهای کلا عمر کوتاهی دارند و دور ریختن آنها مشکلات زیست محیطی بیشتری ایجاد می‌کند. غشاهای قابل کاربرد مجدد، این مشکل را کم می‌کند و مقداری از هزینه‌های روش حذف VOC (ترکیبات آلی فرار) را نیز کاهش می‌دهد.

- حضور مایع: اگر مایعات در فرایند جداسازی گاز حضور داشته باشند، یک فیلم مایع مقاومت غشاء را به میزان زیادی افزایش می‌دهد. همچنین مایعات می‌توانند از طریق واکنش شیمیایی^۱ یا تورم^۲ یا نرم

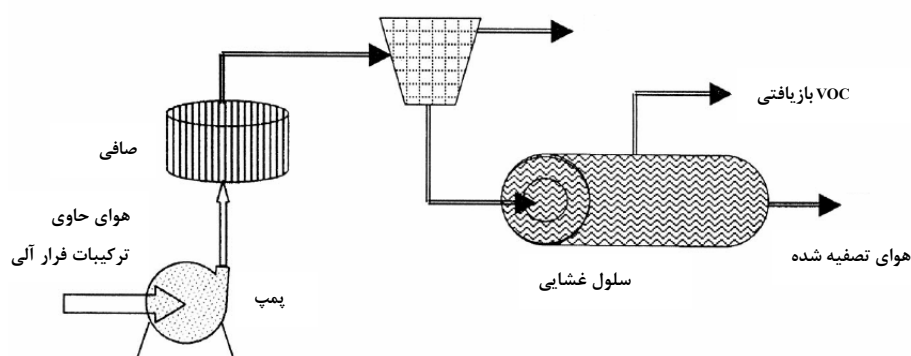
کردن^۳ به غشاء آسیب برسانند.

- الگوهای جریان: محققین بسیاری مطالعات دقیقی در این مورد انجام داده‌اند. آنها چهار الگوی جریان اختلاط کامل، جریان متقاطع، جریان همسو و جریان ناهمسو را مقایسه کرده‌اند. نشان داده شده که الگوی جریان ناهمسو بهترین نتیجه را می‌دهد. الگوهای جریان متقاطع، همسو و اختلاط کامل به ترتیب نزولی، جداسازی پایین‌تری را ارائه می‌کنند. مساحت مورد نیاز برای غشاء در شرایط یکسان مورد مطالعه قرار گرفته است. مساحت هر کدام از چهار الگوی جریان ۱۰ درصد با یکدیگر متفاوت است. الگوی جریان ناهمسو، کمترین سطح مورد نیاز را ارائه می‌دهد [۱].

در شکل (۲) دیاگرام جریان فرایند تکنیک غشاء ارائه شده است.

۷- سیستم‌های تلفیقی^۴

گاهی می‌توان حذف آلاینده‌های فرار آلی را با استفاده از ترکیب سیستم‌های مختلف انجام داد. مثلاً هنگامیکه مقدار ترکیبات فرار آلی در جریان هوای آلوده بسیار کم باشد می‌توان با استفاده از یک تغلیظ کننده غلظت آلاینده‌ها را در جریان افزایش داد و سپس با به‌کارگیری تکنولوژیهای میعان، غشاء و غیره، آلاینده‌ها را حذف کرد. البته اگر غلظت ترکیبات فرار آلی پس از تغلیظ به حد انفجار نزدیک شود باید تدابیر ایمنی اندیشیده شود.



شکل ۲- نمودار فرایند تکنیک غشایی [۱]

- | | |
|--------------------|--------------|
| 1. Chemical Action | 3. Softening |
| 2. Swelling | 4. Hybrid |

۸- مقایسه روشهای مختلف حذف

برای انتخاب روش کنترل مناسب به چند نکته باید توجه کرد. اول اینکه مقررات و آئین نامه‌ها چه روشی را درخواست می‌کنند. اگر چه بیشتر آئین نامه‌ها یک سطح کنترل مورد نظر را تحمیل می‌کنند، اما روش کنترل معینی را توصیه نمی‌کنند. از عوامل مهم در انتخاب روش کنترل ترکیبات فرار آلی، هزینه، شدت جریان، غلظت ترکیبات فرار آلی در جریان گاز خروجی از فرایندها و میزان کنترل را می‌توان نام برد. علاوه بر این، در مورد برخی از وسایل کنترل، جریان گاز باید تصفیه شود که بر هزینه‌ها تأثیر می‌گذارد.

۸-۱ مقایسه از نظر پیش تصفیه جریان

پیش تصفیه شامل روشهایی است که شرایط جریان گازی حاوی ترکیبات فرار آلی را برای ورود به وسیله کنترل فراهم می‌کند. در جدول (۱) خلاصه‌ای از ملاحظات پیش تصفیه برای روشهای معمول کنترل ترکیبات فرار آلی آورده شده است.

لزوم پیش تصفیه اغلب تابعی از مشخصات جریان آلوده است. بنابراین ملاحظات پیش تصفیه ارائه شده در جدول (۱) برای همه جریان‌های آلوده الزامی نیست (مثلا در مواردیکه جریان حاوی رطوبت یا ذرات معلق نباشد).

جدول ۱- ملاحظات پیش تصفیه جریان در روشهای کنترل

روش کنترل ترکیبات فرار آلی	ملاحظات پیش تصفیه
جذب سطحی، تغلیظ کننده	خنک کردن، رطوبت زدایی، رقیق سازی، حذف ذرات
جذب شیمیایی	خنک کردن، حذف ذرات
میعان	رطوبت زدایی
جداسازی با غشاء	حذف ذرات



شکل ۳- شرایط انتخاب روش کنترل مناسب ترکیبات فرار آلی [۱۶]

۲-۸ مقایسه از نظر شدت جریان و غلظت

شدت جریان هوا و بار آلودگی آن دو پارامتر مهم در طراحی روشهای کنترل ترکیبات فرار آلی می‌باشند. شکل (۳) محدوده شدت جریان و غلظتی را که در آن روشهای کنترل اقتصادی تر بوده و بیشترین بازدهی را دارند، نشان می‌دهد. اکثر این روشها در خارج از این محدوده نیز کار می‌کنند اما به لحاظ هزینه، سودمند نیستند. ویژگی‌های کلیدی دیگری در طراحی یک وسیله کنترل می‌تواند مد نظر قرار گیرد که انتخاب این روشها را در خارج از محدوده نشان داده شده در شکل عملی می‌سازد. این ویژگیها شامل محتوای انرژی، محتوای اکسیژن، رطوبت، هالوژن و فلز، دما و فشار گاز خروجی از فرایند، وزن مولکولی، فشار بخار، انحلال‌پذیری و خواص جذب یک ترکیب خاص در جریان گاز می‌باشد.

۳-۸ مقایسه از نظر هزینه‌ها

۱- جذب سطحی: مهمترین عامل تاثیر گذار بر هزینه‌های یک سیستم جذب سطحی کربن، میزان ظرفیت حجمی (بر حسب ft^3/min) است. هزینه‌های سرمایه گذاری^۱ برای سیستم‌های سنتی که با بخار آب احیا می‌شوند ۱۵ تا ۲۰ دلار به ازای هر ft^3/min است. هنگامی که غلظت VOC در جریان گاز ورودی کمتر از ۳۰۰ ppm باشد می‌توان از یک بستر یا ضخامت کم استفاده کرد تا این هزینه سرمایه گذاری به حدود ۱۰ دلار به ازاء هر ft^3/min برای سیستم‌های با ظرفیت بیش از $10000 \text{ ft}^3/\text{min}$ کاهش یابد. رطوبت زدایی تا کمتر از ۵۰ درصد رطوبت نسبی، ممکن است تا حدود یک دلار بر ft^3/min به هزینه‌ها که در بالا به آن اشاره شد بیفزاید. هزینه بازیافت VOC به سرعت با کاهش شدت جریان جرمی VOC به زیر 100 lb/h افزایش می‌یابد. برای یک ترکیب آلی فرار با جرم مولکولی ۱۰۰ در یک غلظت 1000 ppm ، این شدت جریان جرمی متناظر با شدت جریان کل گاز $6500 \text{ ft}^3/\text{min}$ در فشار یک اتمسفر و دمای $23/8^\circ \text{C}$ می‌باشد. هزینه‌های عملیاتی برای سیستم سنتی که در اینجا مد نظر است شامل بخار، الکتریسیته و آب کندانسور است. مصرف بخار بین $0/25$ تا $0/35$ به ازای هر پوند کربن در فشار 15 psig یا در حدود ۶ پوند بر هر پوند VOC گزارش شده است. مصرف الکتریسیته در حدود $4/5$ تا 12 gal/min (kw/1000 ft^3/min) می‌باشد. آب کندانسور در حدود 12 gal/min

به ازای هر 100 lb بخار مصرف می‌شود. تعویض کربن در صورتیکه مورد نیاز باشد برای کربن با عمر متوسط تا ۵ سال در حدود $3-6 (\$/\text{lb})$ است. این امر منجر به هزینه‌های تعویض کربن در حدود ۷ دلار به ازاء هر پوند VOC بر ساعت، در هر سال، می‌شود.

۲- جذب: هزینه‌های جذب، شدیداً بستگی به رابطه تعادلی جذب VOC (این داده‌ها به ندرت در دسترس هستند) و همچنین به عواملی مانند انتخاب جاذب و انتخاب عامل دفع کننده دارد که این امر، نمایانگر این مطلب است که ارزیابی اقتصادی برای بازیافت VOC از منابع صنعتی کوچک، دشوار است. نوریل^۲ در سال ۱۹۸۰ دستورالعملی برای تخمین هزینه‌های سرمایه گذاری و جاری (عملیاتی) برای فرایندهای جذب در کنترل آلودگی هوا توصیف کرد. زنگ در سال ۱۹۷۹ یک دستورالعمل طراحی دقیق برای برجهای جذب ارائه کرد. همچنین برای هزینه تجهیزات جذب باید از اطلاعات پیترز و همکاران در ۱۹۹۱ استفاده شود. چون هیچ اطلاعات تعادلی مایع-بخار و اطلاعات تجاری برای بازیافت VOC در دسترس نیست، تعیین اقتصاد بازیافت VOC با استفاده از جذب، امکان پذیر نبوده است [۱].

۳- میعان: میعان، یک فرایند ساده انتقال حرارت است بنابراین، دو هزینه سرمایه گذاری اصلی دارد: تبادلگر حرارتی (کندانسور) و واحد سردسازی. هزینه‌های تبادلگر حرارتی به تنهایی در مقایسه با هزینه سیستم برای جذب سطحی کربن بسیار کم است. پیترز و همکاران در ۱۹۹۱ هزینه‌های تبادلگر حرارتی را بصورت تابعی از مساحت سطح ارائه کرده‌اند. برای بیشتر کاربردهای بازیافت VOC، تبادلگر حرارتی را می‌توان از فولاد کربن ساخت و برای فشارهای پایین سرد کننده (سردکننده معمولاً در طرف لوله از تبادلگر پوسته و لوله می‌باشد) و نزدیک به فشار اتمسفری طرف پوسته طراحی کرد. هزینه‌های مواد و مصالح ساختمانی دیگر مانند فولاد ضد زنگ به میزان قابل ملاحظه‌ای بیشتر از هزینه‌های مربوط به فولاد کربن است. هزینه واحد سردسازی، بیشتر بستگی به بار حرارتی، و بعد از آن، به دمای سرد کننده در ورودی به کندانسور بستگی دارد. برای کاربردهای معمولی بازیافت VOC دماهای ورودی سرد کننده در محدوده $12/2-$ تا $23/3^\circ \text{C}$ برای میعان VOC‌های با نقطه جوش تا زیر $15/5^\circ \text{C}$ تا $26/7^\circ \text{C}$ مناسب‌اند.

۴- بازیافت بر اساس غشا: این فرایند شامل هزینه‌های سرمایه گذاری

2. Neveril

1. Capital

باشند، نیاز به شرایط عملیاتی نظیر دما و فشار حدی دارد، VOCها باید نقطه جوش بالا داشته باشند، هزینه‌های عملیاتی بالاست و عوامل دیگر که این محدودیت‌ها کاربرد تجاری این روش را محدود کرده است.

با توجه به مطالب ارائه شده، برای بازیافت یا حذف ترکیبات فرار آلی از جریانهای آلوده صنعتی میتوان با در نظر گرفتن شرایط جریان (شدت جریان و غلظت آلاینده ها) و شرایط موجود و هزینه‌ها روش مناسب جهت بازیافت و یا حذف این ترکیبات را انتخاب کرد.

۱۰- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از همکاری واحد تحقیق و توسعه شرکت ریخته‌گری تراکتورسازی ایران به خاطر حمایت مالی و همکاری پرسنل محترم، تشکر و قدردانی نمایند.

مراجع

- [1] Khan Faisal I. and Ghoshal Alope Kr., "Removal of Volatile Organic Compounds from Polluted Air", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13, 527-545, (2000).
- [2] Ruddy E.N., Carroll L.A., "Select the Best VOC Control Strategy", *Chem. Eng. Prog.*, 88(7), 28-35, (1993).
- [3] William, J. C., & Lead, P. E., "VOC Control Strategies in Plant Design", In *Chemical Processing: Project Engineering Annual* (pp. 44), (1997).
- [4] <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fthermal.pdf> visited 17.12. (2007).
- [5] Rafson J. H., "Odor and Voc Control Handbook", McGraw-Hill, New York, (1998).
- [6] Chou M. S. and Chiou J. H., "Modeling Effect of Moisture Capacity of Activated Carbon for Volatile Organic Compounds", *J. of Environmental Engineering*, May, 437-443, (1997).
- [7] Alley E. R., "Air Quality Control Handbook", McGraw-Hill, New York, 1998.
- [8] www.ecoshieldenv.com/IETC-VOC.pdf visited 17.12. (2007).
- [9] Cheremisinoff P. N., "Handbook of Air Pollution Prevention and Control", Elsevier, Newyork, (2002).
- [10] Blocki, S. W., "Hydrophobic Zeolite Adsorption: A Proven Advancement in Solvent Separation Technology", *Environmental Progress*, 12, 226-237, (1993).
- [11] Takeuchi, Y., Hayato, N., Miyata, S. A., & Harada, A., "Adsorption of 1-butanol and p-xylene Vapour and Their Mixtures with High Silica Zeolites", *Separation Technology*, 5, 23, (1995).

اندک اولیه شامل سلول غشا، صافی و غیره می‌باشد. هزینه‌های جاری این فرایند نیز نسبتاً کمتر از فرایندهای دیگر است. هزینه سرمایه گذاری فرایند، کاملاً بستگی به نوع و عمر غشاء دارد. غشاءهای معدنی^۲ مقاوم‌ترند و انتخابگری نسبتاً بالایی دارند ولی نسبتاً گران هستند. در حالیکه غشاءهای آلی^۳ ارزانترند ولی نسبت به شرایط عملیاتی حساس بوده و عمر کوتاهتری دارند. تکنولوژی غشاء یکی از مؤثرترین و اقتصادی‌ترین گزینه‌های انتخاب برای تصفیه آب است (همچنین برای بازیابی غلظت کم ترکیبات آلی از سیستم‌های آبی استفاده می‌شود) ولی هنوز برای سیستم‌های هوا جا نیفتاده است. این نتایج، تأییدکننده این مطلب است که میعان در غلظت‌های کم VOC اقتصادی نیست و در بالاترین غلظت‌ها (۸۰۰۰ ppm) میعان با جذب سطحی قابل رقابت است. فقط جذب سطحی کربن، قادر به حذف عملی با بازدهی حذف ۹۵ درصد یا بیشتر است (میعان، معمولاً به بازدهی حذف ۹۰ درصد می‌رسد) [۱].

۹- بحث و نتیجه‌گیری

جذب سطحی، بازدهی حذف (بازیافت) خوبی دارد اگر چه هزینه‌های سرمایه گذاری و جاری آن، زیاد است. دفع جاذب و جداسازی VOCها از محلول دفع شده هزینه فرایند را افزایش می‌دهد. کربن فعال اگر چه یک جاذب ارزان است، محدودیت‌های زیادی دارد بعنوان مثال، احتمال خطر آتش گرفتن، انتخابگری کمتر و غیره، در حالیکه زئولیت گرانتر است ولی مزایای زیادی دارد مثلاً خطر آتش گرفتن وجود ندارد، توزیع اندازه حفرات آن یکنواخت است و غیره. اگر بازیافت VOC مهم باشد جذب سطحی بعنوان یک تکنیک خوب معرفی می‌شود.

فرایند جذب شامل هزینه‌های اولیه بالاست و به دلیل فقدان اطلاعات تعادل مایع - بخار، طراحی این سیستم مشکل است. بعلاوه دفع VOCها از حلال جاذب، نیاز به جداسازی بیشتر و در نتیجه نیاز به هزینه بالاتر دارد. به همراه بسیاری از محدودیت‌ها (که تعدادی از آنها ذکر شد) این روش، مزایایی نظیر توانایی حذف محدوده وسیعی از غلظت VOC، فرایند و تجهیزات ساده و بازدهی خوب را دارا می‌باشد. میعان یک راهکار بی خطر برای بازیافت VOC است. این روش ساده است ولی محدودیت‌های زیادی دارد. مثلاً غلظت VOCها باید بالا

1. Membrane Cell
2. Inorganic Membrane
3. Organic Membrane

- [12] Tsai, W.T., Chang, C.Y., & Lee, H.C., "Adsorption of N,N-Dimethylformamide vapour on Activated Carbon and Hydrophobic Zeolite", Proceedings of AWMA, (1996).
- [13] Deng, S. G., & Lin, Y. S., "Sulphur Dioxide Separation Properties and Thermal Stability of Hydrophobic Zeolites", Indian Engineering and Chemical Research, 34, 4063, (1995).
- [14] Hussey, F. & Gupta, A., "Removal of VOCs from Industrial Process Exhaust with Carbon and Zeolite Adsorbents", In Proceeding of AWMA meeting, (1996).
- [15] Schnelle B. K., Brown A. C., "Air Pollution Control Technology Handbook", CRC Press, Newyork, (2002).
- [16] Moretti E. C., "Reduce VOC and HAP emissions", Chem. Eng. Prog., 98(6), 30-40, (2002).
- [17] Polischuk Tom, "Reduce VOC Emission and Costs", Maverick Enterprises, Inc, Sep. 1, (2003).
- [۱۸] ترکیان، ایوب؛ نعمت‌پور، کتایون، (ترجمه)، «مهندسی کنترل آلودگی هوا»، انتشارات دانشگاه صنایع و معادن ایران، (۱۳۸۰).