

بررسی میزان حذف وینیل کلراید با استفاده از فرآیند بیوفیلتراسیون

سید حمید اسماعیلی فرج¹، محسن نصر اصفهانی²، حمید زیلویی³، مهدی کدیور⁴

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، کدپستی 8415683111

h.esmaeili@ce.iut.ac.ir

چکیده

در این مقاله امکان سنجی حذف وینیل کلراید با استفاده از فرآیند بیوفیلتراسیون مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور از یک ستون پر شده از گرانولهای کربن فعال که بر روی سطح آن میکروارگانیزم تثبیت شده است، استفاده گردید. هوای آلوده به وینیل کلراید از بالای بستر وارد شده و از پایین آن خارج می‌شد. در طول انجام عملیات پارامترهای مختلفی از قبیل غلظت ورودی و خروجی، افت فشار، pH، میزان رطوبت، شدت جریانهای مایع و گاز ورودی به بستر اندازه‌گیری شده‌اند. طی این فرآیند بازده حذف بیوفیلتر کمتر از 20٪ بدست آمد. شدت جریان گاز ورودی طوری انتخاب شد که زمان ماند بستر خالی 30 ثانیه را فراهم نماید. ظرفیت حذف بیشینه در بیوفیلتر مورد بررسی $0/8 \frac{g}{m^3 \cdot h}$ تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: بیوفیلتراسیون، وینیل کلراید، بیوفیلتر چکنده، بازده حذف، گرانول کربن فعال

1- مقدمه

بیوفیلتراسیون فرآیندی است که در آن از میکروارگانیزم‌های دارای فعالیت بیولوژیکی جهت تصفیه مواد شیمیایی از جریان هوا استفاده می‌شود، این میکروارگانیزم‌ها روی یک بستر جامد تثبیت می‌شوند. بیوفیلترها معمولاً برای کاهش ترکیبات آلی فرار، کاهش ترکیبات بوزا و نیز سایر آلاینده‌ها به کار می‌روند. در سالهای

¹ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

² دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

³ استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

⁴ دانشیار دانشکده مهندسی کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

اخیر فشارهای وارده از سوی سازمانهای زیست محیطی بر روی صنایعی که مواد شیمیائی به محیط زیست تخلیه می‌کنند، افزایش یافته است. بیوفیلترها به دلیل پایین بودن نسبی هزینه های عملیاتی و هزینه های سرمایه گذاری در مقایسه با سایر روشهای تصفیه هوا از اهمیت بالایی برخوردارند [1].

اساس کار بیوفیلترها، انتقال آلاینده از جریان هوا به لایه آبی روی سطح جامد و در نهایت تخریب آن توسط توده میکروبی موجود در این لایه می‌باشد. اجزای مختلف آلاینده با اکسیژن ترکیب شده و به مواد بی-ضرر تبدیل می‌شوند. به طور معمول می‌توان ترکیبات مختلف حاصل شده در این فرآیند را به صورت زیر نمایش داد: [2-4]



در قرن حاضر روشهای تصفیه بیولوژیکی، به طور وسیعی جهت تصفیه مواد آلاینده محیط زیست به کار می‌روند. مواد بدبویی که جهت حذف آنها از بیوفیلتر استفاده می‌شود معمولاً از تأسیسات تصفیه پساب حاصل می‌شوند که هیچ کنترلی در تولید آنها وجود ندارد. علاوه بر ایالات متحده در اروپا به خصوص در آلمان و هلند از بیوفیلترها به طور وسیع استفاده می‌شود. اولین بیوفیلتر در سال ۱۹۲۳ گزارش شده است که در آن از بستر خاکی جهت تصفیه مواد بدبو بهره برده بودند. از سال ۱۹۵۷ بیوفیلتراسیون مقبولیت بیشتری از لحاظ اقتصادی پیدا کرد بطوریکه تخمین زده می‌شد که در سال ۲۰۰۰ صنایع بیوفیلترسیون به چیزی حدود چند میلیون رسیده باشد [1].

درسالهای اخیر به خصوص با افزایش هشدارهای جهانی در رابطه با خطرات محیط زیستی و سلامت عمومی به دلیل آلودگی هوا تحقیقات در زمینه روشهای بیولوژیکی افزایش یافته است. بیوفیلتراسیون روشی بسیار اقتصادی جهت جریانهای با شدت حجمی زیاد و غلظت آلاینده کم می‌باشد. علی رغم سادگی در ساخت و عملیات بیوفیلترها، فرآیندهای فیزیکی و بیولوژیکی بیوفیلترها بسیار پیچیده است و هنوز نیازمند تحقیقات بیشتر است [5].

بیوفیلتراسیون روشی است که برای جریانهای گازی با غلظت آلاینده کم و شدت جریان حجمی بالا بسیار مفید است. ترکیبات بکار رفته باید قابل حل در فاز مایع و نیز زیست تخریب پذیر¹ باشند. بیوفیلتراسیون زمانیکه غلظت آلاینده یا شدت جریان حجمی گاز خیلی زیاد باشد و یا آلاینده برای تخریب زیستی مقاوم باشد با محدودیت همراه است. شرایط دمایی و فشاری جریان گاز نیز می‌تواند استفاده از بیوفیلترها را محدود نماید [2].

در بیوفیلتر چکنده² هوای آلوده از میان ستون پر شده ای که به طور مداوم مایع از میان آن در گردش است عبور می‌کند، آلاینده ابتدا در فیلم مایع ریزان حل شده و سپس به فیلم بیومس موجود روی سطح نگهدارندهی بستر³ انتقال می‌یابد. از مایع جهت تأمین رطوبت بستر، مواد مغذی و کنترل pH بیوفیلتر استفاده می‌شود و

¹ Biodegradable

² Biotrickling Filter

³ Bed support

همچنین از طریق آن می توان محصولات بازدارنده فرآینده را نیز حذف نمود. حضور مداوم مایع باعث افزایش رشد بیومس شده و در نتیجه رسیدن به حالت پایدار، سریعتر اتفاق می افتد. نگهدارنده در این سیستم می تواند مواد بی اثر یا پرکننده های ساختار یافته ای شبیه راشینگ پلاستیکی، زین اسبی و یا سایر پرکنها مانند سنگ گدازه یا فوم پلی اورتانی باشد. جریان هوا می تواند از بالا یا پائین وارد ستون شود که دو حالت مخالف یا موافق با مایع پیش خواهد آمد، البته تفاوت چندانی بین دو حالت وجود ندارد [8 و 6].

حدود 95 درصد از وینیل کلراید تولیدی در دنیا برای تهیه پلی وینیل کلراید¹ و نیز سایر کopolیمرهای با مونومر وینیل استات و وینیلیدن کلراید بکار می رود. مابقی وینیل کلراید تولیدی برای تهیه حلالهای کلردار مانند 1 و 1 و 1-تری کلرواتان مصرف می شود. غلظت وینیل کلراید در هوای محیط معمولاً خیلی کم و در حدود $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ است در حالی که در نواحی نزدیک صنایع مرتبط با وینیل کلراید و پلی وینیل کلراید این مقدار به بالاتر از $8000\mu\text{g}/\text{m}^3$ افزایش می یابد. عوارضی که در اثر تماس با وینیل کلراید ممکن است بروز می کنند شامل سردرد، سرگیجه، ابهام در دیدن، گوش درد، خستگی و کاهش اشتها، تهوع، بی خوابی، تنگی نفس، دل-درد، درد در ناحیه کبد و طحال، درد و احساس صدا در دست و پا، احساس سردی در دست و پا، کاهش میل جنسی و کاهش وزن می شود. به طور قطع نمی توان گفت که وینیل کلراید منجر به ایجاد چه نوع بیماری می شود اما بروز تومورهای کبدی و مغزی ناشی از وینیل کلراید بارها گزارش شده است. همچنین گزارشاتی نیز از بروز سرطانهای ریه، لنفوی، خون و پوست در دست است [12-14].

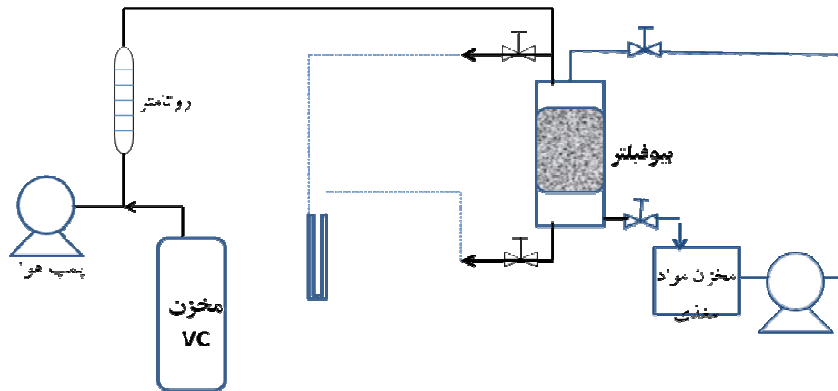
براساس مطالعات صورت گرفته، تاکنون هیچ تحقیق مستقل و مختصی بر روی امکان سنجی و نحوه تخریب وینیل کلراید در فرآیندهای بیوفیلتراسیون در سطح دنیا صورت نگرفته است. این در حالیست که برای سایر ترکیبات آلی مانند تری کلرواتیلن حتی در مقیاس صنعتی نیز بیوفیلترهایی طراحی و ساخته شده اند. با توجه به استفاده گسترده وینیل کلراید در صنایع پتروشیمی تاکنون هیچگونه مطالعه ای روی چگونگی جلوگیری از انتشار این ماده به شدت سمی به هوا و همچنین چگونگی حذف آن در صورتیکه به هوا منتشر شود صورت نگرفته است، لذا لازم دیده شد تا در این تحقیق به بررسی اثر فرآیندهای بیولوژیکی و از آن جمله فرآیند بیوفیلتراسیون بر حذف وینیل کلراید از جریان هوا پرداخته شود.

2- مواد و روشهای انجام آزمایش

در این مطالعه از یک بیوفیلتر چکنده استفاده شد زیرا قابلیت تخریب پذیری زیستی وینیل کلراید بسیار پایین است و لذا بایستی از بیوفیلتر چکنده که قدرت حذف بالاتری در مقایسه با بیوفیلتر معمولی دارد استفاده شود. برای تحقق این مهم از یک ستون به ارتفاع 50 سانتیمتر استفاده شد، که 30 سانتیمتر از طول آنرا بستر

¹ Poly Vinyl Chloride (PVC)

حاوی گرانولهای کربن فعال تشکیل می‌دهد. جریان هوای آلوده به وینیل کلراید از بالای ستون وارد شده و پس از عبور از بستر نهایتاً هوای خروجی از ستون از طریق مسیر تعبیه شده به هوای بیرون هدایت می‌شود (شکل (1)).



شکل 1- نمایی از بیوفیلتر ساخته شده برای حذف وینیل کلراید از جریان هوا

در ابتدای فرآیند که هنوز میکروارگانیسم‌ها به حجم کافی برای تاثیر روی غلظت بالای وینیل کلراید نرسیده بودند نیاز بود که از غلظتهای پایین VC جهت سازگار نمودن میکروارگانیسم‌ها استفاده شود برای این منظور از یک سیلندر 7 لیتری استفاده می‌شد که در آغاز تا فشار 1 bar به آن وینیل کلراید تزریق شده و سپس تا فشار 120 bar هوای فشرده به آن افزوده می‌شد. سپس با اضافه نمودن جریان بسیار کوچکی از محتویات درون کپسول به جریان هوای تولیدی توسط کمپرسور، امکان تولید هوای آلوده با غلظت کم آلاینده فراهم می‌شد. در حقیقت هدف از این عمل نوعی رقیق سازی بود تا به کمک آن امکان دستیابی به غلظتهای پایین فراهم باشد.

پس از اینکه مدت زمان لازم برای سازگاری میکروارگانیسم‌ها و انتشار آنها در بستر سپری شد دیگر عمل رقیق سازی در سیلندر قطع شده و به جای این کار از جریان مستقیم وینیل کلراید خالص و اختلاط آن با هوای خروجی از کمپرسور بهره برده شد. وینیل کلراید خالص در کپسولهای 40 لیتری که از پتروشیمی بندر امام تهیه شده بود استحصال می‌شد. در خروجی این کپسولها از دو شیر سوزنی، یکی با دقت بالا و دیگری با دقت پایینتر که به صورت سری بسته شده بودند، جهت کنترل دبی خروجی از کپسول و در نتیجه کنترل غلظت هوای ورودی به بسترها استفاده می‌شد. مقدار واقعی غلظت هوای ورودی و تنظیم جریان وینیل کلراید جهت ورود به بسترها توسط آنالیز غلظت مخلوط هوا و وینیل کلراید توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) صورت می‌گرفت. پارامترهایی که بیانگر عملکرد بیوفیلتر می‌باشند عبارتند از:

سرعت بارگذاری جرمی¹: عبارتست از جرمی از سوبسترا که بعنوان خوراک وارد راکتور می‌شود بر واحد

زمان و حجم بستر .

¹ Mass Loading Rate

$$L = \frac{C_{g.in} Q_V}{V} \quad (1)$$

که $C_{g.in}$ غلظت گاز ورودی (g/m^3)، Q_V سرعت جریان حجمی (m^3/h)، و V حجم بستر است. ظرفیت حذف¹: ظرفیت حذف مقدار آلاینده‌ای که بر واحد زمان و حجم بستر بیوفیلتر تخریب می‌شود را بیان می‌کند و بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$EC = \frac{(C_{g.in} - C_{g.out}) Q_V}{V} \quad (2)$$

که $C_{g.out}$ غلظت آلاینده در گاز خروجی است.

زمان ماند بستر خالی²: عبارتست از زمان لازم جهت عبور گاز از تمام حجم پرکنها یا به عبارتی زمان لازم برای عبور گاز از حجم بستر در حالتیکه هیچ پرکنی در بستر وجود نداشته باشد

$$EBRT = \frac{V}{Q_V} \quad (3)$$

بازده حذف³: بازده حذف عبارتست از کسری از آلاینده که توسط بیوراکتور تخریب می‌شود و به صورت درصدی تعریف می‌گردد.

$$RE = \frac{(C_{g.in} - C_{g.out})}{C_{g.in}} \times 100 \quad (4)$$

برای محاسبه پارامترهای فوق و نیز کنترل و بررسی عملکرد بیوفیلتر بایستی پارامترهایی نظیر غلظت ورودی و خروجی به بستر، pH، افت فشار، دبی جریانهای مایع و گاز و دمای ستون به طور مرتب اندازه گیری شوند. میزان رطوبت بستر نیز پارامتر بسیار مهمی است که بر میزان بازدهی حذف بیوفیلتر نقش اساسی دارد و خود وابسته به میزان دبی مایع گردش است.

استفاده از کربن فعال در این فرآیند به این دلیل بوده است که با قدرت جذب بالا می‌تواند آلاینده را جذب نموده و برای تخریب در اختیار میکروارگانسیم قرار دهد. به علاوه می‌تواند فضای خالی لازم برای بستر را ایجاد نموده و نسبت به سایر پرکنهای طبیعی از استحکام بالاتری برخوردار است.

3- نتایج و بحث پیرامون آنها

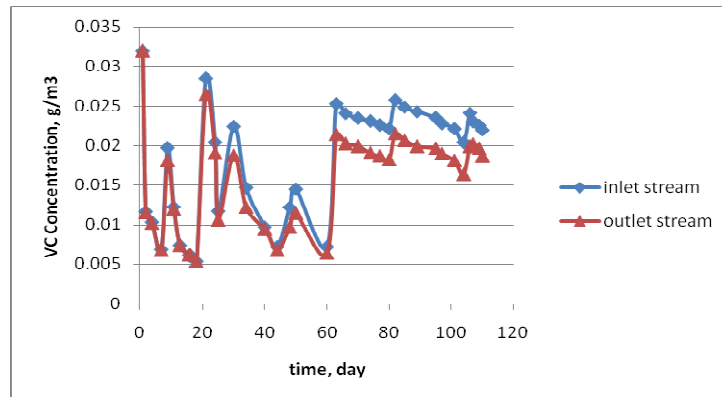
میزان شدت جریانهای مایع و گاز در فرآیند بیوفیلتراسیون بسیار با اهمیت است زیرا این پارامترها جهت محاسبه مقادیر پارامترهای مهمی چون شدت بارگذاری جرمی و زمان ماند بستر خالی لازمند. از طرفی نقش بسیار مهمی در تعیین شرایط عملیاتی بیوفیلتر ایفا می‌کنند. زمان ماند بستر خالی یکی از مهمترین پارامترهای طراحی سیستم است که مقدار آن به شدت روی بازده حذف بیوفیلتر اثرگذار است. در این تحقیق مقدار زمان

¹ Elimination Capacity

² Empty Bed Residence Time

³ Removal Efficiency

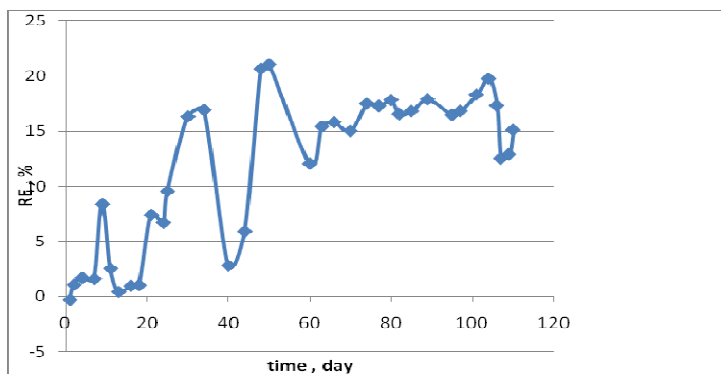
ماند آلاینده در بستر خالی، 30 ثانیه مد نظر قرار گرفت که برای تحقق این هدف، دبی جریان گاز ورودی به بیوفیلتر طوری انتخاب شد که در نهایت منجر به زمان ماند در بستر خالی حدود 30 ثانیه شود. به همین منظور دبی هوای ورودی به ستون نزدیک به محدوده $0/47 \frac{m^3}{h}$ - $0/42 \frac{m^3}{h}$ تنظیم شده است.



شکل 3- نمودار غلظت وینیل کلراید بر حسب طول دوره

نتایج به دست آمده برای غلظت وینیل کلراید در ورودی و خروجی از ستون در طول دوره فرآیند در شکل (3) آمده است، همانطور که ملاحظه می‌شود، در نیمه اول دوره عملیات که عمل رقیق سازی در کپسول هوای فشرده صورت می‌گرفت امکان به دست آمدن غلظتهای پایین در جریان هوای ورودی به بستر فراهم شد. می‌توان غلظت متوسط وینیل کلراید در هوای ورودی به بستر در این دوره را حدود $0/015 \frac{g}{m^3}$ - $0/01 \frac{g}{m^3}$ دانست. وجود نوسانات غلظت در این دوره را می‌توان به کم بودن حجم گاز داخل هر کپسول و نیز اینکه دبی زیاد خروجی از آن نسبت داد.

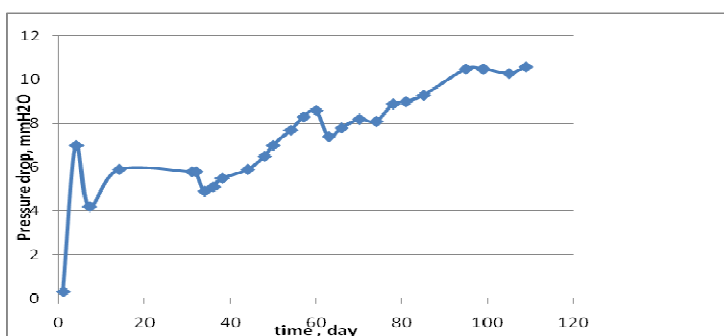
در دوره دوم با اعمال تدابیر گفته شده فرآیند حالت پایدارتری به خود گرفت. غلظت ورودی در این دوره که پس از 63 روز از شروع فرآیند برقرار شد به طور متوسط $0/025 \frac{g}{m^3}$ - $0/02 \frac{g}{m^3}$ اختیار شد. برای بررسی عملکرد بیوفیلتر در حذف وینیل کلراید بایستی مقادیر بازده حذف در طول دوره فرآیند محاسبه شود. مقادیر بازده حذف در این دوره در شکل (4) آمده است. چنانکه از شکل برمی‌آید در ابتدا بازده حذف با نوسانات بزرگی روبرو است. اما از 63 امین روز به بعد دامنه تغییرات بازده حذف نیز مانند غلظت کاهش می‌یابد و در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که حدود 18٪ از غلظت ورودی در شرایط مذکور توسط بیوفیلتر حذف گردیده است.



شکل 4- نتایج بازده حذف بر حسب طول دوره

افت فشار در بیوفیلتر چکنده به مراتب بیشتر از افت فشار در بیوفیلتر معمولی است زیرا وجود جریان پیوسته مایع در بستر باعث گرفته شدن قسمتی از فضای خالی شده و افت فشار را در بر خواهد داشت. نتایج حاصل از اندازه گیری افت فشار در بستر مورد مطالعه در شکل (5) ارائه شده است. در سه روز اول فرآیند که سیستم شبیه به بیوفیلتر معمولی عمل می نمود و جریان مایع برقرار نبود افت فشار بستر ناچیز و نزدیک به صفر بود اما به تدریج و با برقراری جریان پیوسته مایع و افزایش تدریجی آن افت فشار نیز افزایش یافت.

نکته جالب توجه در نمودار افت فشار بستر روند صعودی این نمودار است. همانطور که دیده می شود افت فشار در طول دوره فرآیند به طور مستمر در حال افزایش است که با توجه به ثابت بودن دبی جریان مایع در بخش اصلی دوره فرآیند در هر بستر، می توان این روند را به افزایش رشد بیومس و اشغال فضای خالی بستر توسط آن نسبت داد.



شکل 5- نتایج حاصل از اندازه گیری افت فشار در طول دوره

در طول آزمایشات سعی شد که pH بستر در حدود 7-8/5 تنظیم شود و دما نیز برای داشتن بهترین رشد میکروارگانیسم ها در محدوده 24-35 درجه سانتیگراد تنظیم شد. با توجه به نتایج حاصل بیشترین ظرفیت حذف برای این بیوفیلتر که با رابطه (3) بدست آمد برابر $\frac{4}{0.8}$ تعیین شد.

4- نتیجه گیری

در این تحقیق از یک بیوفیلتر چکنده برای تخریب زیستی وینیل کلراید استفاده شد. برای این منظور از یک ستون پر شده از گرانول کربن فعال استفاده شد که توده زیستی روی سطح آن پرورش و تثبیت گردید. در طول دوره فرآیند از یک جریان مایع حاوی مواد مغذی و محلول بافر که دائماً روی سطح بستر پاشیده می‌شد، استفاده شد. جریان هوای آلوده به وینیل کلراید از بالای ستون وارد و از پایین آن خارج می‌شد. وینیل کلراید در اثر تماس با میکروارگانیسم‌ها تخریب شده و بازده حذف کمتر از 20٪ نتیجه شد. جهت افزایش میزان بازده حذف افزایش زمان ماند بستر، استفاده از ستونهای سری پشت سرهم و کاهش غلظت هوای ورودی پیشنهاد می‌شود.

5- مراجع

- 1- Wang, L.K., Pereira, N.C., and Hung, Y.T., "Biological Treatment Processes", Humana Press, 2009.
- 2- Iranpour, R., Cox, H.H.J., Deshusses, M.A., & Schroeder, E.D., "Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and VOC removal", environmental progress, 24(3), 254-267, 2005.
- 3- Shareefdeen, Z., and Singh, A., "Biotechnology for Odor and Air Pollution Control", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- 4- Vedova, L.D., "Biofiltration of Industrial Waste Gases in Tricking-Bed Bioreactors", Ph. D. Dissertation, Università degli Studi di Padova, Italy, 2008.
- 5- Lim, K.H., Lee, E.J., "Biofilter Modeling for Waste Air Treatment: Comparisons of Inherent Characteristics of biofilter models", Korean J. Chem. Eng., Vol. 20, No. 2, 315-327, 2003.
- 6- Liang, Y., and et al., "Longterm results of ammonia removal and transformation by biofiltration", journal of hazardous materials, 2000, B80, 259-269.
- 7- Cox, H.H.J., & Deshusses, M.A., "Effect of Starvation on the Performance and Re-acclimation of Biotrickling Filters for Air Pollution Control", Environ. Sci. Technol., Vol. 36, 3069-3073, 2002.
- 8- Seignez, C., Atti, A., Adler, N., and Peringer, P., "Effect of Biotrickling filter Operating Parameters on Chlorobenzenes Degradation", Journal of Environmental Engineering, Vol. 128, No. 4, 360-366, 2002.
- 9- Yang, Y., & Allen, E.R., "Biofiltration control of hydrogen sulfide. 1. Design and operational parameters", Journal of the Air & Waste management association, Vol. 44, 863-868, 1997.
- 10- Sukesan, S., & Watwood, M.E., "continuous vapor phase trichloroethylene biofiltration using hydrocarbon enriched compost as filtration matrix", Applied microbiology and biotechnology, Vol. 48, 671-676, 1999.
- 11- Cox, H.H.J., & Deshusses, M.A., "biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation", Biotechnology and Bioengineering, Vol. 62, 216-224, 1999.
- 12- Chitwood, D.E., Devinsky, J.S., & Reynolds, F.E., "Evaluation of a two stage biofilter for treatment of POTW waste air", Environmental progress, Vol. 18, 214-221, 1999.
- 13- Webster, T.S., Devinsky, J.S., Torres, E.M., & Basrai, S.S., "Biofiltration of odors, toxics and VOCs from publicly owned treatment works", environmental progress, Vol. 15, 141-147, 1996.
- 14- Safety data for vinyl chloride, <http://msds.chem.ox.ac.uk/>

Evaluation of Vinyl Chloride Elimination with Biofiltration Process

S. H. Esmaili Faraj, M. Nasr Esfahany, H. Zilouei, M. Kadivar
Chemical Engineering Collage, Isfahan University of Technology, Isfahan
h.esmaeili@ce.iut.ac.ir

Abstract

In this paper, feasibility of remove vinyl chloride using biofiltration process has been studied. For this purpose, a column filled with granular activated carbon that on its surface, microorganisms has been established, were used. Polluted air with vinyl chloride entered to bed from the top of it and out of the bottom of it is. During the operation, various parameters such as concentration of input and output, pressure, PH, moisture content, flow rates of liquid and gas flow input Bed and etc. have been measured. During this process removal efficiency less than 20% is achieved. Gas flow input is selected so that empty bed retention time 30 seconds provide. Maximum elimination capacity in the biofilter that studied $0.8 \frac{g}{m^3 \cdot h}$ were determined.

Keywords: Biofiltration, Vinylchloride, Biotrickling filter, Removal efficiency, Granolar activated carbon.