Hazardous Waste Management System

RECYCLING OF SOLVENT WASTES

INTRODUCTION

Proper management of solvent wastes is essential as they can cause fires, explosions, contamination of water, soil and air, and can be harmful to health. Solvent wastes can result from cleaning or degreasing solvent extraction manufacture of solvent-based products.

Recycling of Solvents:

1) Recycling reduces hazards to health and the environment.
2) Recycling is good business practice as it reduces waste and minimizes costs.
3) Solvent wastes cannot be legally disposed at waste disposal sites, into sewers, drains, groundwater and surface water -whether streams, rivers or sea - or into the air.

"In the context of the continuous efforts to modernize and enhance the well-being of the Egyptian people, I have the pleasure to introduce these easy-guides for Hazardous Waste Management which come as an application of law 4 (1994).

These easy - guides certify the cooperation between the line ministries, government agencies and both the civil and the industrial societies. Such a cooperation is indispensable when it comes to the environmental aspects that ultimately accrue to the whole society.

I cannot, but give my thanks and appreciation, to those who achieved this work, particularly the Program Support Unit of the EEPP and the Ministries of Health, Electricity, Agriculture, Interior, Industry and Petroleum.

Finally, it is my wish that this publication has useful applications and serves as a reference to parties involved in generating, storing, transporting, treating, disposing and recycling of hazardous wastes in Egypt."

Minister of State for Environmental Affairs

Dr. Mamdouh Riad

Types of Recyclable Solvents:

Hydrocarbons	• Hexane	• Styrene
	• Toluene	• Olefins
	• Benzene	• Kerosene
	• Butane	• White spirit
	• Paraffins	• Motor spirits
	• Xylene	• Hydrocarbon mixtures (Solvesso, Shellosol, etc.)

SOLVENT TYPE	SOLVENT	
Chlorinated and other halogenated hydrocarbons	• Trichloroethylene (Triklone, Trineu)	
	• Tetrachloroethylene (Perchloroethylene, Perclean)	
	• 1,1,1-Trichloroethylene (Chlorothene, Genklene)	
	• Methylene chloride	• Methyl bromide
	• Tetrabromoethane (TBE)	• Methyl chloride
	• Chloroform	• Carbon tetrachloride
	• Perfluorocarbons	• Vinyl chloride
	• Ethylene dichloride	
Ketones	• Acetaldehyde	• Acetone
	• Di-isobutyl ketone	• Methyl isobutyl ketone
	• Methyl ethyl ketone Cyclohexanone	
Alcohols and ethers	• Methyl alcohol	• Glycol ethers
	• Ethyl alcohol	• Tetrahydrofuran
	• Iso-propyl alcohol	• Ethylene oxide
	• Propylene oxide	
Solvent mixtures	• Paint thinners	• Parts washer solvent
	• Solvent degreasers	• Printing roller solvents
CFC's and halons	• Refrigerants (CFC12, R42)	
	• Drycleaning and degreasing agents (Freon, Arklone, CFC113, Frigen)	
	• Fire-fighting agents (Halon 1211, Halon 1301, Halon 2402)	

Methods of Spent Solvent Recycling

	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
n-Pentane			•				
n-Hexane			•		•	•	
n-Heptane			•		•	•	
Benzene			•		•	•	
Toluene			•		•	•	
Xylenes			•		•	•	
Cyclohexane			•		•	•	
Methanol		•	•	•	•	•	
Ethanol		•	•	•			
n-Propanol		•	•		•	•	
Isopropanol		•	•		•	•	
n-Butanol		•	•		•	•	
Isobutanol		•	•		•	•	
sec-Butanol		•	•		•	•	
MEG		•			•	•	
MDC		•			•	•	
Chloroform			•		•	•	
EDC			•		•	•	
Trichloroethylene			•		•	•	
Perchloromethylene			•		•	•	
Acetone			•		•	•	
MEK		•			•	•	•
MIBK		•		•	•	•	•
Diethyl ether			•		•	•	•
Dioxane				•	•	•	
THF		•	•		•	•	
Ethyl acetate		•	•	•	•	•	•
Butyl acetate			•		•	•	•
DMF			•		•	•	
Pyridine		•	•		•		•
Acetonitrile		•	•		•	•	
Furfural		•			•	•	
Aniline		•			•	•	

(OFF-SITE) SOLVENT RECYCLING SERVICE

When in-house recycling is not cost effective or consistent with existing facilities and labor skills, or it fails to produce solvents that can be reused by the facility, a commercial solvent recycling service may be preferred. Generally, companies pursue one of three arrangements for recycling spent solvent off-site:

1) Toll recycling: Toll recycling offers companies an opportunity to have their spent solvents recycled and then returned to them.
2) Speculative recycling : Disposing of spent solvent without receiving recycled solvent in return.
3) Using waste brokers: This is not a true recycling arrangement because even though they sometimes sell spent solvent to solvent recyclers, they usually sell it as a waste-derived fuel for cement kilns and industrial furnaces.

Considerations When Selecting a Recycler:

1. **Screening potential services:** Evaluation of recycling as a waste management option tends to center on logistics and economic feasibility as well as availability of transportation of the spent solvents.
2. **Quality of recycled solvent:** The tighter the specification for the recycled solvent, the higher the processing costs.
3. **Quality of spent solvent:** Segregate solvents and keep water out to improve recyclability of the spent solvent and reduce the processing costs.
4. **Quantities:** Increasing the batch size of spent solvent lowers unit processing costs. The set-up costs for processing 400 liters of spent solvent are the same as for processing 4000 liters. Larger batch sizes also reduce unit transportation costs.
5. **Disposal costs of the still bottoms or unrecovered portion of the waste stream.**
6. **Transportation costs.**
7. **Type of solvent:** Most chlorinated solvents have higher resale value.

Final Considerations:

Before selecting a recycler, conduct an inspection of the facility to ensure that compliance with regulations is being taken seriously. In particular, pay attention to the following:

- manifesting and reporting requirements;
- permits held by recycling facilities;
- record-keeping practices;
- liability insurance;
- disposal procedures used by recycling facilities for still bottoms;
- proof of regulatory compliance;
- environmental monitoring practices of recyclers.

(ON-SITE) SOLVENT RECYCLING

Before a company purchases any solvent recycling equipment it needs to consider the following possible limitations.

- The cost of purchasing and maintaining recycling equipment
- The cost of training and staffing equipment operators
- Will the amount of spent solvent recycled justify the costs of recycling?
- Potential fire and/or explosion hazard.
- Is the final product of the recycling process usable in the original process?

Safety Consideration:

Explosion or fire hazard conditions can be created when some materials are distilled. Some printing and painting process wastes for example, contain nitrocellulose which can pose a fire or explosion hazard if not distilled under strict conditions. Safety features which are available include explosion proof electrical compartments and automatic shutdown features. Safety regulations must also be met when installing a new solvent recycling system. OSHA requirements for ventilation and employee safety should be considered. Local fire regulations need also to be considered. Finally, notify your insurance earner to ensure that the installation of the equipment does not affect your coverage.

Recycling Costs:

Several factors should he considered when reviewing the cost efficiency of a still. These factors include the amount of solvent used by the business, the cost of new solvent, the cost of still bottom or other waste disposal, usefulness of recycled solvent, the operating cost of the still, and the payback period. Electricity, labor requirements, and still liners should also be included in the operating costs.

USING DISTILLATION

There are three general solvent still types: simple distillation units, fractional distillation units, and thin film evaporators. The most common method is simple distillation. During simple distillation, solvent wastes are heated, driving off the solvent in vapor form. The vapor is reverted back to liquid form in the condenser and collected. The still bottoms, or waste remaining in the bottom of the still is then collected and disposed. Simple distillation units are run in batches.

The second type of unit, fractional stills, produce a higher purity of recycled product. A fractional still may separate an industrial solvent blend into its pure constituents. Fractional distillation units are generally more expensive to operate and are generally better suited to larger volumes. Fractional distillation units are also usually batch units.

The third type, thin film evaporators, distill by running a thin film of dirty solvent down a heated cylindrical vessel where it is vaporized. The vapors are collected and condensed back into liquid form for reuse. Thin film evaporators are generally suited for use in high volume, continuous processes. Thin film evaporation requires the dirty solvent to have a low suspended solids content to work well.

A typical distillation contains several major components:

- a vertical shell where the separation of liquid components is carried out
- column internals such as trays plates and or packings which are used to enhance component separations
- a reboiler to provide the necessary vaporisation for the distillation process
- a condenser to cool and condense the vapour leaving the top of the column
- a reflux drum to hold the condensed vapour from the top of the column so that liquid (reflux) can be recycled back to the column

The vertical shell houses the column internals together with the condenser and reboiler, constitute a distillation column. A schematic of a typical distillation unit with a single feed and two product streams is shown in fig. (1) below.

The capital cost of a batch distillation system will depend on the equipment's manufacturer, the unit's capacity, and its operating features. For example, the cost of stills commercially available range from about $3,000 for a 20 liters capacity system to $15,000 for 220 liters system. These are modular systems and only require water, electricity and, in some cases, compressed air before they are fully operational.

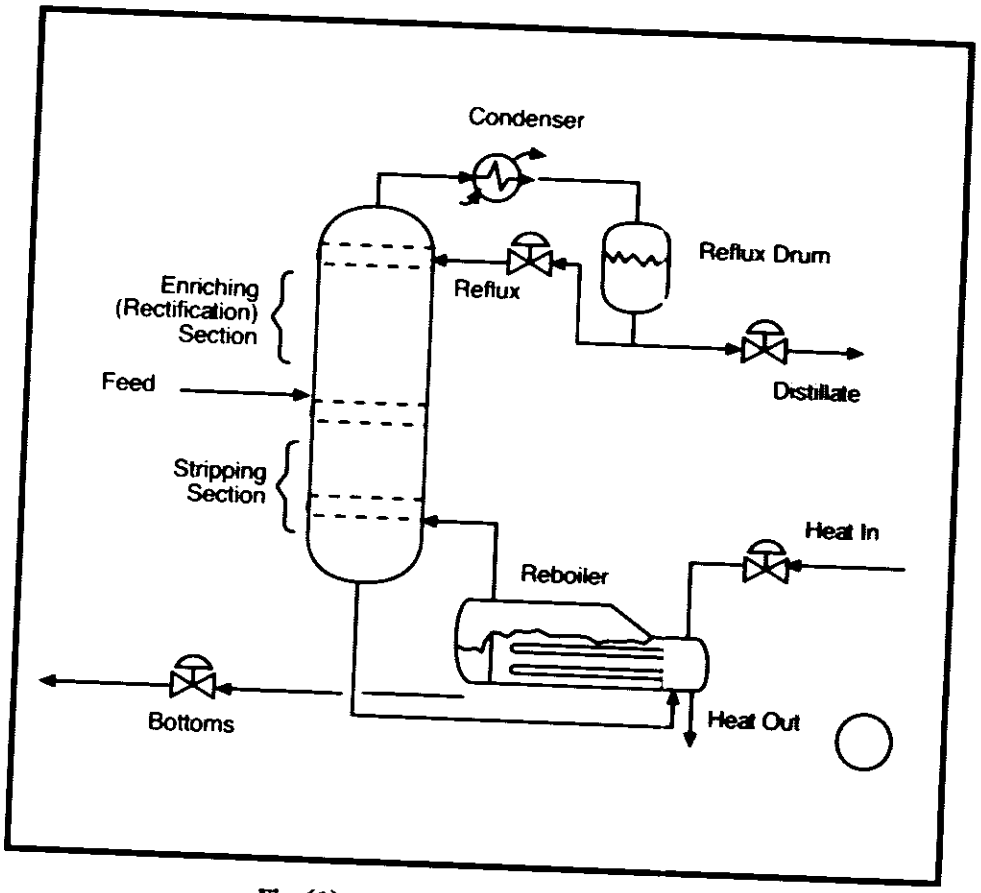


Fig. (1): A typical distillation column

THIN FILM EVAPORATION

A thin film evaporator mainly consists of a single tube heated from the outside with an internal wiper system. The feed product enters the evaporator continuously at the top of the heated area. The concentrated product flows to the bottom of the evaporator. Co-current and counter current vapour flow designs may be used.

Wiped film evaporation with externally located condenser (A), short path evaporation with internal condenser (B) are available.

Fig. (2) shows a wiped film evaporation system

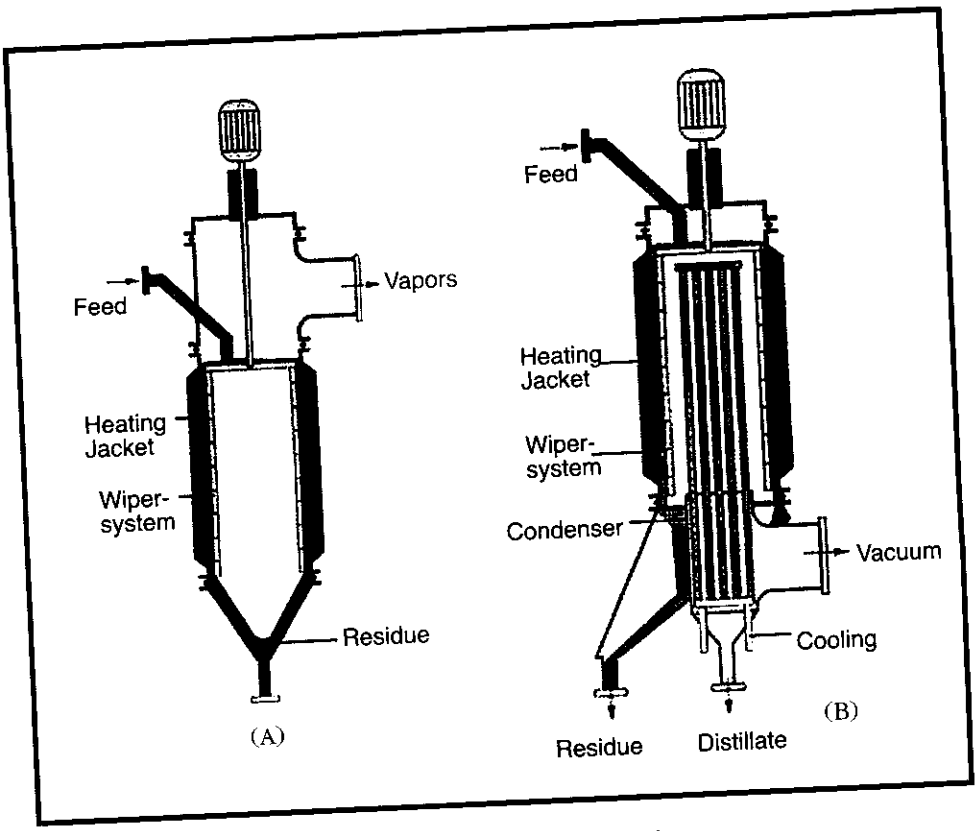


Fig. (2): Wiped film evaporation

SOLVENT RECYCLING USING ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON (AC)

Activated carbon has been used successfully for more than 50 years in plants for solvent recovery. Thousands of solvent recovery plants are operating worldwide with very good results both in regard to technical as well as economic aspects.

Solvent recovery by adsorption is usually a batch operation involving multiple beds. At least one activated carbon bed remains on-line while the other is being regenerated. The adsorber inlet gas stream is pre-treated to remove solids (dust), liquids (droplets or aerosols) or high-boiling components since they can hamper performance. Most of the systems pass the solvent-laden air stream upward through a fixed carbon bed. Spent carbon is usually regenerated with downward flowing low-pressure steam. This removes the adsorbed solvent, which is recovered by condensing the vapours and separating the solvent from water by either decantation or distillation. The counter-current pattern of adsorption and desorption favours high removal efficiencies. The degree of desorption using hot gas is not as complete as when using steam (98%).

After system regeneration, the hot and wet carbon bed will not remove organics from air effectively, because high temperature and humidity do not favour complete adsorption.

This is therefore dried by a hot air stream. Before starting the next adsorption cycle the activated carbon bed is cooled by an air stream down to ambient temperature. Fig. (3) shows a solvent recovery system by AC.

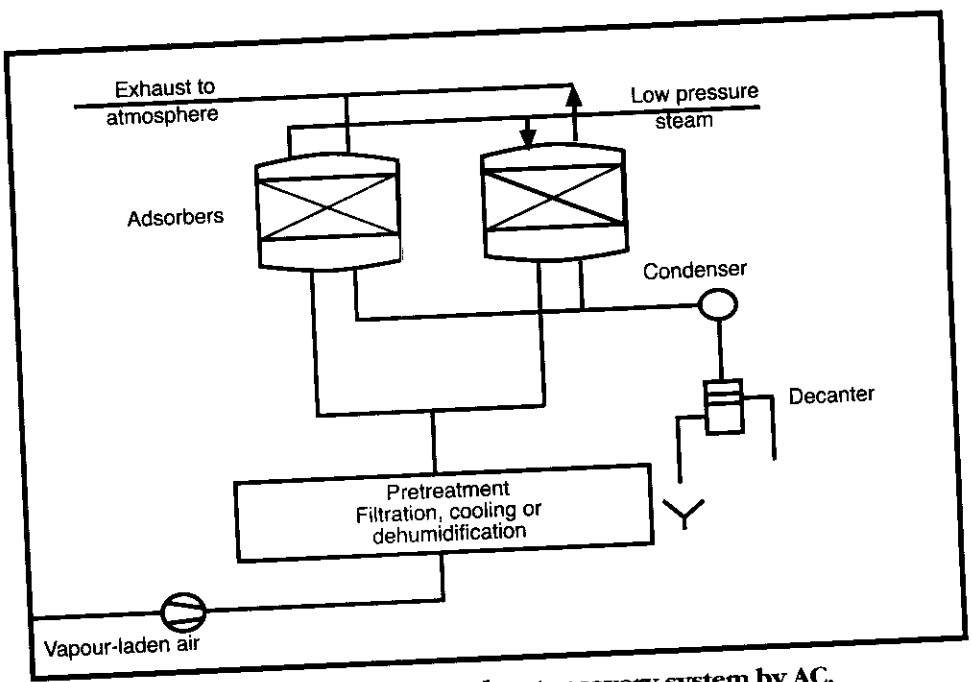


Fig. (3): Flow sheet of a solvent recovery system by AC.

SOLVENT RECYCLING USING MEMBRANES

A membrane separation system separates an influent stream into two effluent streams known as the permeate and the concentrate. The permeate is the portion of the fluid that has passed through the semi-permeable membrane. Whereas the concentrate stream contains the constituents that have been rejected by the membrane.

Membrane Modules:

The membranes can be cast as flat sheets, tubes and fine hollow fibres. For accommodating such shapes and structures, different types of membrane modules capable of operating at pressures in excess of 800 psig (55.2 bar). Membrane technology is used for separating water miscible liquids and low boiling azeotropic solvents. Here the absorption of one of the components of the liquid by the membrane, diffusion of this component across the membrane and evaporation, as permeate vapour, into the partial vacuum applied to the underside of the membrane.

PERVAPORATION PROCESS FOR VOC AQUEOUS WASTES

Process Description:

- Pervaporation (a technology that combines permeation and evaporation) is a membrane-based process that operates on the principle of selective permeation of a VOC through the membrane.
- For VOC removal from wastewater, a hydrophobic (organophilic) membrane (typically a rubbery polymer) is required.
- Feed streams to pervaporation membranes are typically preheated. The warm wastewater feed enters the membrane housing at a high pressure and the VOC (and some water) preferentially permeates to the low pressure side of the membrane.
- As the VOC (referred to as the permeate) goes from high pressure to low pressure it flashes to the vapor state and a condensation process (typically using chilled water) is used to condense the VOC.
- VOC-free wastewater (referred to as the retentate) exits the high pressure side of the membrane.

Advantages:

Membrane separation process enjoys numerous industrial applications with the following advantages:

- A continuous process unlike adsorption
- Not affected by azeotropes unlike distillation
- Appreciable energy savings
- Environmentally benign
- Clean technology with operational ease
- Replaces the conventional processes like filtration, distillation, ion-exchange and chemical treatment systems
- Produces high quality products
- Greater flexibility in designing systems
- Organics can be concentrated 10 to 50 times higher than in the original wastewater stream
- Systems are modular and compact design.
- Efficient at low VOC inlet concentrations (10-50 ppm)
- Less energy intensive than reverse osmosis.
- Can be used to separate close-boiling or azeotropic compounds
- Effective and economic

Fig. (4) shows a schematic representation of a pervaporation process for VOC aqueous wastes.

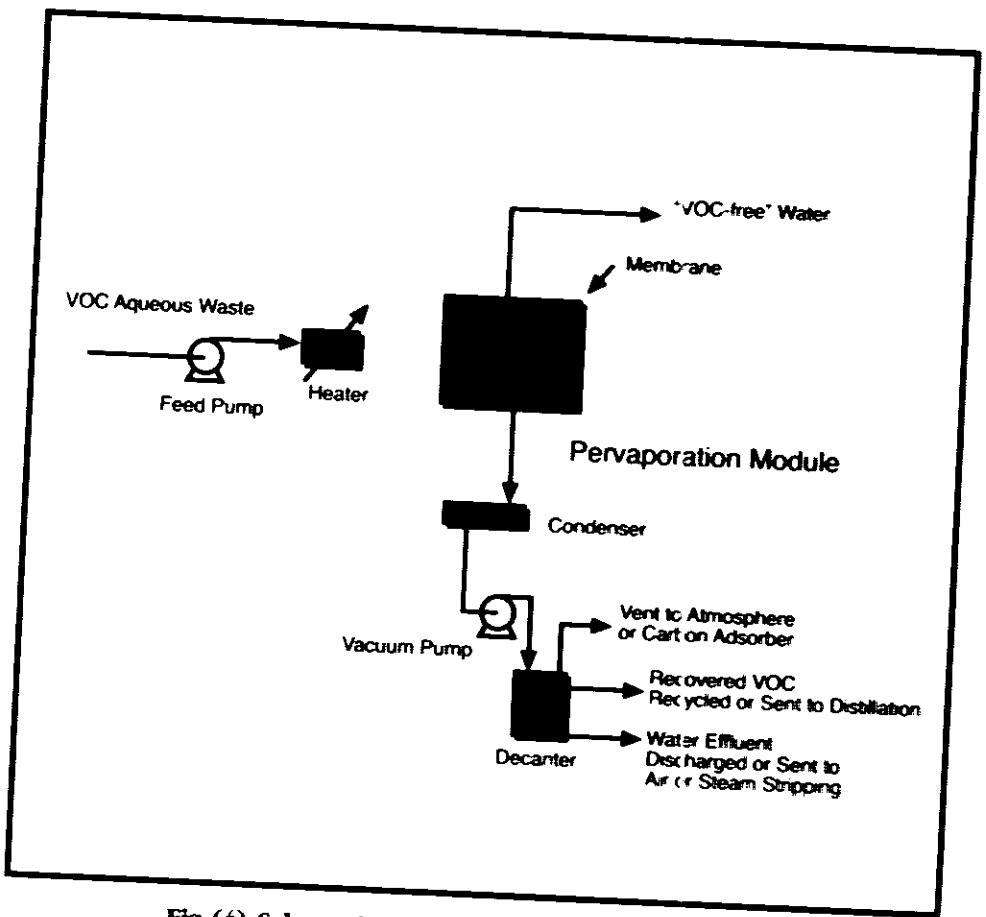


Fig. (4): Schematic representation of a pervaporation process for VOC aqueous wastes

Disadvantages:

- Restricted to smaller flow rates (< 60 liter / min).
- Membrane fouling may occur.
- Although a proven technology, no large scale industrial uses currently exist.

The ability of the membrane to concentrate solvents in the permeate varies. Sparingly soluble, volatile solvents such as chlorinated hydrocarbons benzene and heptane are concentrated up to 100 fold and can be made fit for reuse without any additional treatment other than phase separation.

DIFFUSION DIALYSIS FOR ACID RECOVERY

Diffusion dialysis is a relatively new membrane process for the purification and recovery of acids contaminated with metals. The technology is applicable to a number of acids including hydrochloric, nitric, hydrofluoric, phosphoric, sulfuric, mixed acids, and ferric chloride.

The most common applications are the recovery of :

- Mixed acids from stainless pickling baths.
- H_2SO_4/HCl or H_2SO_4/HNO_3 picking solutions for non-ferrous metals
- H_2SO_4 and HCl pickling baths for steel and non-ferrous metal,
- HCl and HNO_3 rack striping solutions
- H_2SO_4 anodizing solutions, and
- Regeneration of battery acids.

The process is not 100% efficient. Practical acid recovery efficiency is 80-90% with 60-90% metal ion removal. Diffusion dialysis works by having metal-contaminated acid solution passed over one side of an anion exchange membrane and a deionized (DI) water stream counterflows on the other side. Anions in the contaminated solution are transported across the membrane to the water side by the concentration differential and metal ions are blocked due to their charge and the membranes selectivity. Hydrogen ions pass through the membrane with the anions due to their small size and their passage satisfies the law of electroneutrality, preventing an imbalance of ionic charge. No electrical potential or pressure is applied across the membrane as in other membrane processes. Recovered acid is returned to the process bath while the metal enriched stream is directed to treatment or to another recovery process.

Diffusion dialysis equipment units consist of a stack of membranes, a configuration of several membrane compartments created by alternating layers of thin membranes and spacers. The spacers allow contaminated acid and DI water to flow between the layers. Membrane construction material is normally co-polymers of polystyrene and dimethyl benzene. Units are usually custom-made for batch or continuous operation. Fig. (5) shows the principle of diffusion dialysis.

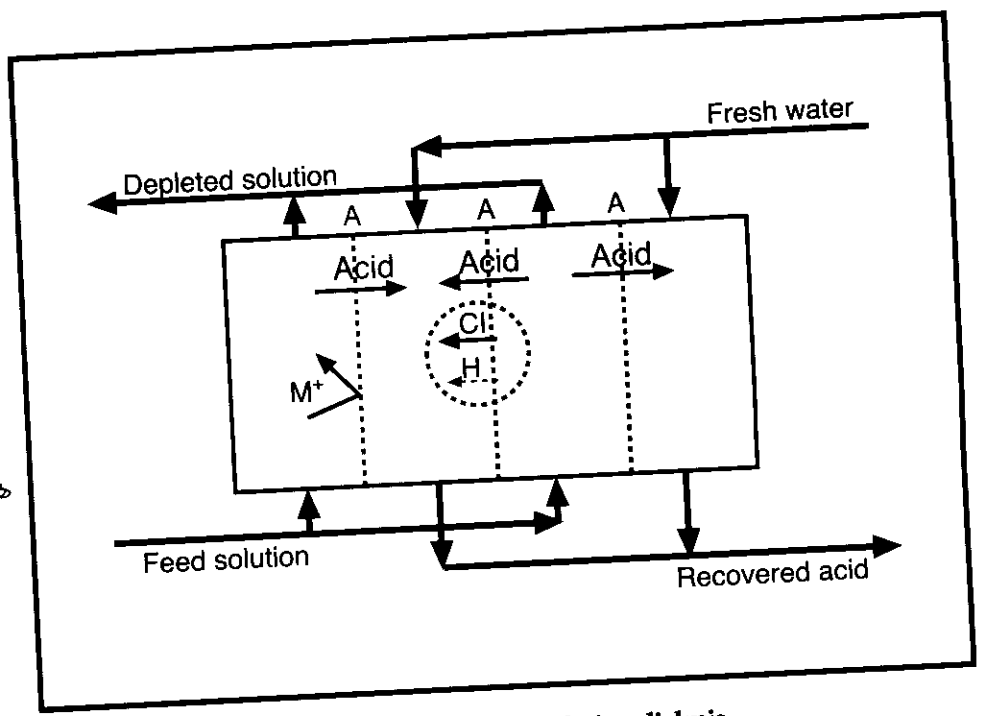


Fig. (5): Principle of diffusion dialysis

فإذا علمنا أن معاملات التوزيع أو الانتشار بين مذيب الديكان أو أيزوديكان وهذه المكونات على النحو التالي :

خلات ايثيل	٤٠٠
كحول ايثيلي	٠.٠٤
حمض خليك	< ٠.٠٣

فيسمح لصنف الماء المحتوى على هذه المذيبات بالتلامس مع الهيدروكربونات المذكورة وبذلك فإن ما هو غير مرغوب فيه مثل حمض الخليك ومعظم الكحول يبقيان في الماء وينتقل المذيب المستخلص وهو خلات الايثيل الى الصنف العضوي.

وبالمقارنة بطرق الفصل الأخرى مثل استخدام البخار فإن الكفاءة الحرارية لعملية الفصل بالمذيبات هامة عندما يكون المذيب المراد تدويره ايزوتروب متجانس مع كمية عالية من المحتوى المائي فمثلاً البيريدين له ايزوتروب يحتوي على ٤٠٪ ماء ويمكن فصله بواسطة البخار .

إعادة تدوير المذيبات بالفصل بواسطة الهواء أو البخار (Air and Steam Stripping)

إن الهدف الرئيسي لفصل وتدوير المذيبات باستخدام كلاً من البخار والهواء هو الحصول على المذيب النقي وإنتاج مخلف ذو صفات تتفق مع متطلبات الصرف.

الفصل باستخدام الهواء (Air Stripping) :

يمكن إزالة كثير من المذيبات العضوية من مياه الصرف باستخدام الهواء . وذلك ينطبق على وجه الخصوص على المذيبات شحيحة الذوبان في الماء و عالية التطاير بالنسبة للماء .

والمذيبات المزالة من الماء بواسطة الهواء يمكن امتصاصها على كربون منشط فور استخلاصها بالهواء لتركيزها وتنقيتها .

الوصف :

- تدخل مياه الصرف المحتوية على المذيبات العضوية المتطايرة من أعلى عمود معبأ وتوزع في العمود .
- يدخل تيار الهواء من قاع العمود وبالتلامس ينتقل المذيب العضوي المتطاير من المياه إلى الهواء .
- يخرج الهواء المحمل بالمذيب العضوي من قمة العمود ويكثف المذيب العضوي المتطاير وتخرج مياه الصرف الخالية من المذيب من قاع عمود الفصل .

المميزات :

- درجة الحرارة اللازمة لعملية الفصل أقل من تلك اللازمة باستخدام الفصل بالبخار وذلك يحمي محتويات العمود من المواد المائلة ويقلل من تحلل بعض المذيبات عند درجات الحرارة العالية .
- أكثر ملائمة لفصل المذيبات العضوية المتطايرة وعالية التطاير (منخفضة درجة الغليان) وبذلك فإن تكاليف الصيانة تكون منخفضة .
- يمكن تطوير النظام بحيث يسمح بتدوير كميات أكبر من المذيبات العضوية بتكاليف إضافية قليلة .

العيوب :

- أعلى تركيز مسموح به من المذيبات العضوية المتطايرة والذي يخرج مع هواء الاستخلاص يعتمد على الحدود الصغرى للاشتعال (Low Flammability Limit) في تيار الهواء الداخل والخارج الى عمود الفصل.
- زيادة هذه الحدود في الهواء الخارج ربما يؤدي إلى حدوث حرائق أو انفجارات داخل عمود الفصل أو في معدات معالجة الهواء بعد ذلك مثل المكثف .

الاستخلاص بالبخار (Steam Stripping):

إن عيوب الاستخلاص بالهواء كوسيلة لتدوير المذيبات هو قلة تركيز المذيب في الهواء الخارج وذلك يؤدي إلى عمليات إضافية للحصول على مذيب نقي عالي التركيز. أما الاستخلاص بواسطة البخار فيحتاج إلى معدات ونظام محكم للاستخلاص ويمكن تقليل تكاليف توليد البخار باستخدام مبادل حراري جيد بين ماء الاستخلاص الناتج من العمود وبخار الماء الداخل إلى عمود الفصل .

الوصف :

هذه العملية تتكون من الخطوات الآتية :

- تدخل مياه الصرف المحتوية على المذيبات العضوية المتطايرة من أعلى عمود الفصل المملوء بالمواد المائلة أو الأرفف.
- يدخل البخار من قاع العمود وينتقل بخار المذيب العضوي إلى بخار الماء ويتكثف معه وإذا كان المذيب العضوي المتطاير لا يمتزج مع الماء فإن المحلول المكثف ينفصل إلى طبقتين مائية وعضوية ويمكن فصلهما بسهولة . أما إذا كان المذيب العضوي يمتزج مع الماء فإن استخلاص المذيب يتطلب إجراء عملية تقطير إضافية لفصله.
- تخرج مياه الصرف من قاع عمود الفصل .

المميزات :

تتلخص مميزات الفصل باستخدام البخار فيما يلي:

- تعتبر تكنولوجيا شائعة ذات خصائص تشغيل معروفة.
- درجة حرارة التشغيل أكبر من تلك المطلوبة بالفصل باستخدام الهواء وذلك يؤدي إلى علاقة إتزان جيدة.
- أكثر فعالية لفصل المذيبات العضوية المتطايرة ذات درجة التطاير المنخفضة (عالية درجة الغليان).
- يمكن إزالة العديد من أنواع المذيبات العضوية الطيارة.

العيوب :

- درجة حرارة التشغيل مرتفعة مقارنة بالفصل باستخدام الهواء مما يؤدي إلى سرعة تدهور الأجهزة.
- تكاثف بعض البخار يضيف حمل هيدروليكي للنظام.
- المذيبات شحيحة الذوبان في الماء يمكن فصل المذيب منها في المروق وإعادة ضخ مياه الصرف إلى عمود الفصل مرة أخرى.

ومن الواضح أن الفصل باستخدام الهواء يعتمد على تركيز المذيب العضوي وهو أرخص تكلفة.

- يحل محل العديد من عمليات الفصل كالترشيح والتقطير والتبادل الأيوني والمعالجة الكيميائية.
- ينتج نواتج عالية الجودة .
- مرونة عالية فى تصميم الأنظمة .
- يمكن تركيز المذيبات العضوية إلى ١٠-٥٠ ضعف المذيب قبل الاستخدام .
- يمكن تصميمها فى أنظمة مدمجة وكذلك تعديلها .
- ذات كفاءة لتركيزات من أبخرة المواد العضوية ١٠٠-٥٠٠٠ جزء فى المليون .
- لا تستهلك طاقة عالية مثل التناضح العكسي (Reverse Osmosis) .
- يمكن استخدامها لفصل المذيبات ذات درجات غليان متقاربة والازيوتروب .
- فعالة اقتصادياً .

العيوب :

- يقتصر تشغيله على السرعات المنخفضة (أقل من ٦٠ لتر/دقيقة) .
- تظهر أحياناً عيوب فى الغشاء .
- لا توجد له تطبيقات صناعية كبيرة رغم أنه تكنولوجيا جيدة .

وتختلف قدرة الغشاء على تركيز المذيبات. فالمذيبات شحيحة الذوبان فى الماء أو المتطايرة مثل الهيدروكربونات الكلورونية والبنزين والهبتان يمكن تركيزها إلى ١٠٠ ضعف ويمكن إعادة استخدامها مباشرة دون فصل آخر .

فصل الأحماض بالانتشار الغشائي
(Diffusion Dialysis)

الانتشار الغشائي عملية حديثة نسبياً لتنقية وإعادة تدوير الأحماض المحتوية على المعادن . وتطبق هذه التكنولوجيا لتدوير عدد من الأحماض مثل الهيدروكلوريك والنيتريك والهيدروفلوريك والفوسفوريك والكبريتيك ومخاليط الأحماض وكلوريد الحديد . وأهم التطبيقات هو استرجاع الأحماض من :

- مخاليط الأحماض من أحواض تنظيف الصلب (Stainless Pickling) .
- محاليل أحماض الكبريتيك / هيدروكلوريك أو الكبريتيك / النيتريك المستخدمة فى تنظيف الفلزات غير الحديدية.
- حمض الهيدروكلوريك والنيتريك من محاليل الفصل.
- حمض الكبريتيك من محاليل الأنودة (Anodizing Solutions).
- استرجاع أحماض البطاريات .

ولا تصل كفاءة هذه العملية إلى ١٠٠٪ كما تتراوح كفاءة الاسترجاع للعملية بين ٨٠-٩٠٪ مع مدى إزالة للمعادن يتراوح بين ٦٠-٩٠٪ . ويعمل الانتشار الغشائي عن طريق مرور محاليل الأحماض المحتوية على الفلزات على إحدى جوانب غشاء مبادل أيوني للانيونات ويمر تيار مضاد من الجانب الآخر من الماء الخالي من الأيونات فتنتقل الانيونات من المحلول الملوث عبر الغشاء إلى الجانب المحتوى على المياه بفعل التفاوت فى التركيز وتتبقى المعادن بسبب شحنتها على الغشاء. ويمر أيون الهيدروجين خلال الغشاء مع الأنيونات وذلك لصغر حجمه ومروره يؤدي إلى تعادل انيونات الحامض. ولا يستخدم ضغط أو جهد كهربائي عبر الغشاء. والحمض الذي يتم استرجاعه يعاد مرة أخرى لحوض التنقية بينما يدخل التيار الغني بالعناصر الفلزية إلى المعالجة أو الاسترجاع .

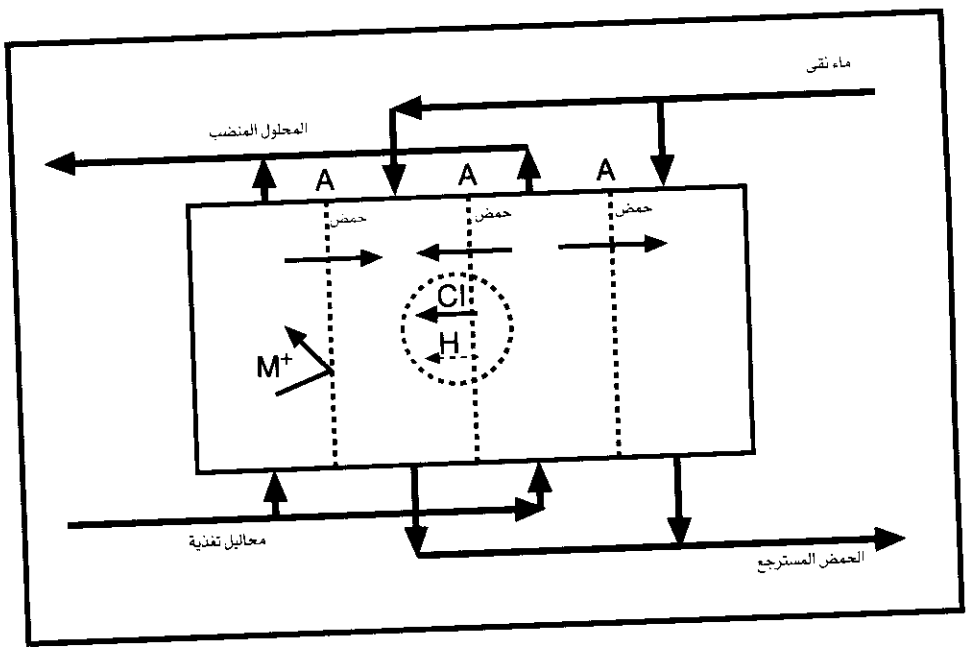
وتتكون وحدات أجهزة الانتشار الغشائي من حزم من الأغشية مثبتة على هيئة طبقات متبادلة من هذه الأغشية بمسافات بينها، وهذه المسافات تسمح للحمض الملوث والماء للانسياب بين هذه الطبقات. وتتكون مادة الغشاء عادة من مبلمر من البولي ستيرين مع ثنائي ميثيل بنزين. وتصمم هذه الوحدات عادة من أجل العمليات المستمرة أو ذات الشحنات والعملية لا تحتاج إلى طاقة كبيرة ولكنها تحتاج إلى ماء وحرارة. وتجدر الإشارة إلى أن تيار التغذية عامل مهم من أجل الانتقال عبر الغشاء ولذا فإن تيار التغذية ربما يتطلب تسخيناً احتياطياً خصوصاً فى شهور الشتاء.

[illegible]
(Solvent Extraction)

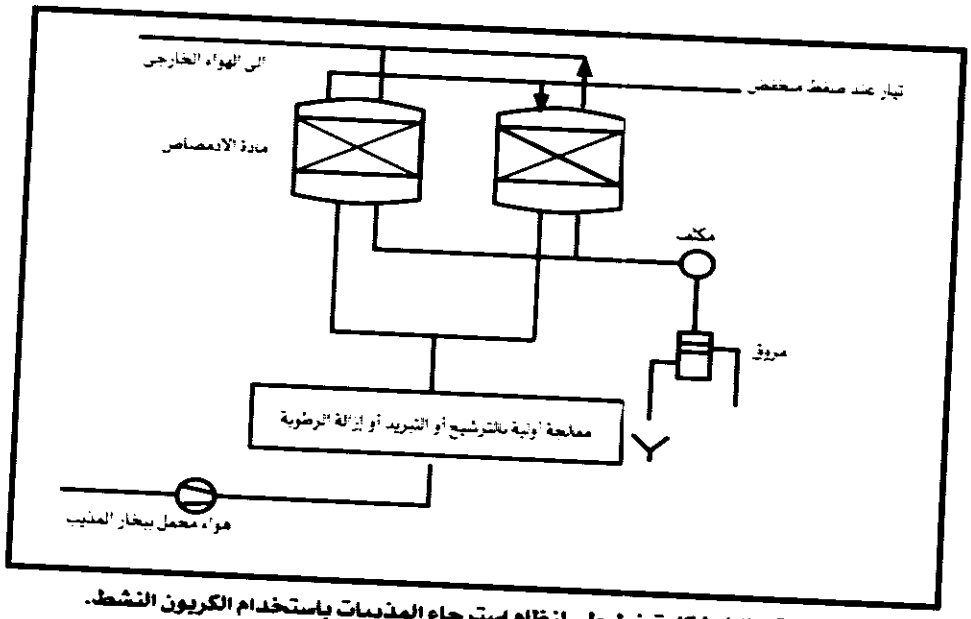
عند استخدام المذيبات لاستخلاص المذيبات الملوثة من المحاليل المائية فإن الخصائص الآتية يجب أن تتوافر فى المذيب المستخدم فى عملية الاستخلاص :

١- شحيح الذوبان فى الماء .
٢- ذوبانية جيدة للمذيب المراد استخلاصه .
٣- سهولة فصل مذيب الاستخلاص من المذيب المراد تدويره .
٤- الثبات الكيميائي .
٥- صغر الأكسجين الحيوي الممتص (BOD) فيسهل التخلص من ماء الصرف المفصول .
٦- ذو خواص آمنة للتعامل مثل ارتفاع درجة الإنتقاء والأمان .
٧- ارتفاع الكثافة (أكبر من ١) حتى يمكن فصل الصنفين المائي والعضوي بسهولة .
٨- أن يكون متاحاً ورخيص الثمن .

ومثال ذلك استخدام المذيب فى استرجاع خلات الايثيل من مخلوط من خلات الايثيل (٨٪) كحول ايثيلي (١٪) حمض خليط (٠,٥٪) والماء (٩٠,٥٪) .



شكل رقم (٥) طريقة الفصل بالانتشار الغشائى



شكل رقم (٣) شكل تخطيطي لنظام استرجاع المذيبات باستخدام الكربون النشط.

الأقل تعمل ويكون الباقي تحت الاستعادة . ويرشح المذيب المراد تدويره أولاً للتخلص من المواد الصلبة التي تؤدي إلى تقليل كفاءة التدوير . وفي معظم الأنظمة فإن المذيب المحمول بالهواء يدخل من قمة عمود الكربون . أما الكربون المستنفذ فيجدد بإدخال تيار من البخار تحت ضغط منخفض حيث يزال المذيب الذي ادمص على الكربون ويسترجع بتكثيف بخاره وفصل الماء إما بالتقطير أو الترويق ويؤدي التيار المعاكس للادمصاص والانفكاك إلى إزالة عالية الكفاءة . وليس هناك ما يفوق استخدام البخار حيث تصل الكفاءة إلى ٩٨٪ .

وبعد استرجاع النظام فإن طبقة الكربون المسخنة والمبللة لا تستطيع إزالة المواد العضوية من المذيبات بطريقة فعالة لارتفاع درجة الحرارة والرطوبة اللتين لا تساعدان على الادمصاص لذا يجب تجفيف طبقة الكربون بتيار من الهواء الساخن ثم تيار من الهواء البارد قبل البدء في عملية الادمصاص التالية.

تدوير المذيبات باستخدام الأغشية (Membranes)

نظام الفصل باستخدام الأغشية يعمل على فصل تيار المذيب المراد تدويره الى تيارين يعرفان بالركيز (concentrate) والمتخلل (permeate) والأخير هو جزء من السائل الذي يمر من غشاء شبه منفذ بينما الركيز هو تيار يحتوي على المكون الذي لم يسمح الغشاء بمروره.

الغشاء :

توجد الأغشية في عدة صور وعلى هيئة شرائح مسطحة أو ألياف مجوفة وهي توجد في عدة أنظمة مختلفة في الشكل والتركيب وكثير من هذه الأغشية قادرة على العمل تحت ضغوط عالية تزيد عن ٨٠٠ رطل/بوصة² (٥٥.٢ بار).

وتستخدم تكنولوجيا الأغشية في فصل السوائل الممتزجة مع الماء والمذيبات منخفضة درجة الغليان (الازيوتروبية). وهنا فإن المذيب العضوي يمر من الغشاء ثم يبخر بواسطة استخدام تفريغ جزئي للغشاء من إحدى جوانبه.

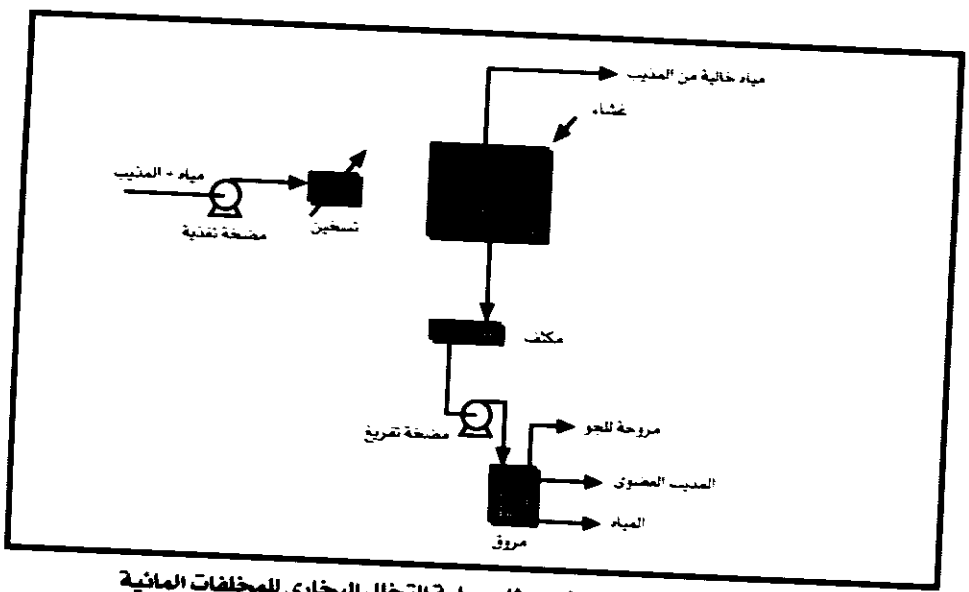
وصف العملية :

- التخلل التبخيري (Pervaporation) (تكنولوجيا تجمع بين التخلل والتبخر) وهي طريقة تعتمد على استخدام الأغشية التي تعمل على التخلل الانتقائي لأبخرة المواد العضوية خلال الغشاء .
- تزال الأبخرة العضوية من مياه الصرف باستخدام غشاء كاره للماء (محب للمواد العضوية) غالباً ما يكون مبلمر مطاطي .
- يسخن تيار التغذية المستخدم في التخلل التبخيري فمياه الصرف تدخل الغشاء عند ضغط مرتفع وأبخرة المواد العضوية تتخلل اختيارياً من الجانب ذو الضغط المنخفض من الغشاء أما أبخرة المواد العضوية (المتخلل) فتذهب من ناحية الضغط العالي إلى منطقة الضغط المنخفض وتتكثف باستخدام مياه تبريد لتؤدي إلى تكثف المواد العضوية .
- مياه الصرف الخالية من أبخرة المواد العضوية (المتبقية) تخرج من الناحية ذات الضغط المرتفع من الغشاء .

المميزات :

يستخدم الفصل الغشائي في عدد من التطبيقات الصناعية حيث أنه :

- يعمل بطريقة مستمرة بعكس الادمصاص .
- لا يتأثر بوجود الايزوتروب بعكس التقطير .
- يوفر قدراً كبيراً من الطاقة .
- آمن بيئياً .
- تكنولوجيا نظيفة مع سهولة التشغيل .



شكل رقم (٤) شكل تخطيطي يمثل عملية التخلل البخاري للمخلفات المائية لاسترجاع المذيبات العضوية المتطايرة.

تدوير المذيبات بالتقطير
(Distillation)

هناك ثلاثة طرق تتبع لتقطير مخلفات المذيبات وهي :

- التقطير البسيط (Simple Distillation) .
- التقطير التجزيئ (Fractional Distillation).
- التبخير الغشائى (Thin Film Evaporation).

وأكثر الطرق شيوعاً هو التقطير البسيط وفيه يسخن المذيب وتسحب ابخرته وتكثف ليحصل على المذيب النقي أما البقايا فى وعاء التقطير (still) فتجمع للتخلص منها وعملية التقطير البسيط تجرى على شحنات (Batch).

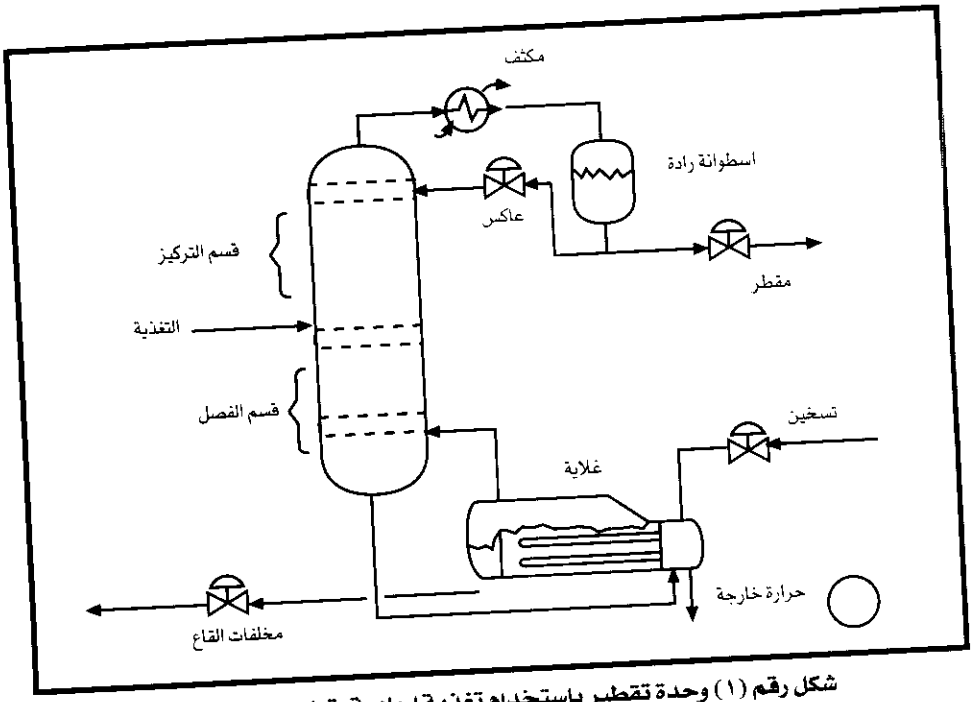
والتقطير التجزيئ ينتج مذيبات مدورة عالية النقاوة و يمكن فصل مكونات مخاليط من المذيبات الصناعية إلى مكوناتها النقية . وهذه الوحدات غالية الثمن وتكلفة صيانتها مرتفعة ويمكن استخدامها عندما تكون كميات المذيبات المراد تدويرها عالية. وهذه الطريقة تجرى أيضا على شحنات .

أما عن الطريقة الثالثة وهى التبخير الغشائى فهى تستخدم مع الكميات الكبيرة من المذيبات.

وتتكون أجهزة التقطير من عدة مكونات رئيسية :

- عمود أفقي لفصل مكونات السائل .
- عبوات للعمود بأطباق أو أرفف أو مواد مالئة لتسهيل وزيادة الفصل .
- غلاية لإعطاء التبخير اللازم لعملية التقطير .
- مكثف لتبريد وتكثيف البخار الخارج من قمة عمود الفصل .
- أسطوانة عاكسة للاحتفاظ بالأبخرة المكثفة من قمة العمود بحيث يمكن للسائل المكثف من إعادة إدخاله إلى العمود مرة أخرى . ويبين الشكل رقم (١) وحدة تقطير أحادية التغذية.

وتعتمد تكلفة التقطير بالشحنات على القدرة الاستيعابية للأجهزة وتكاليف التشغيل . وعلى سبيل المثال فإن أجهزة التقطير الموجودة حالياً فى الأسواق يتراوح سعرها بين حوالي ٣٠٠٠ دولار لسعة ٢٠ لتر و١٥٠٠٠ دولار لسعة ٢٢٠ لتر وهذه الأجهزة لا تحتاج سوى الماء والكهرباء وفى بعض الأحوال الهواء المضغوط .

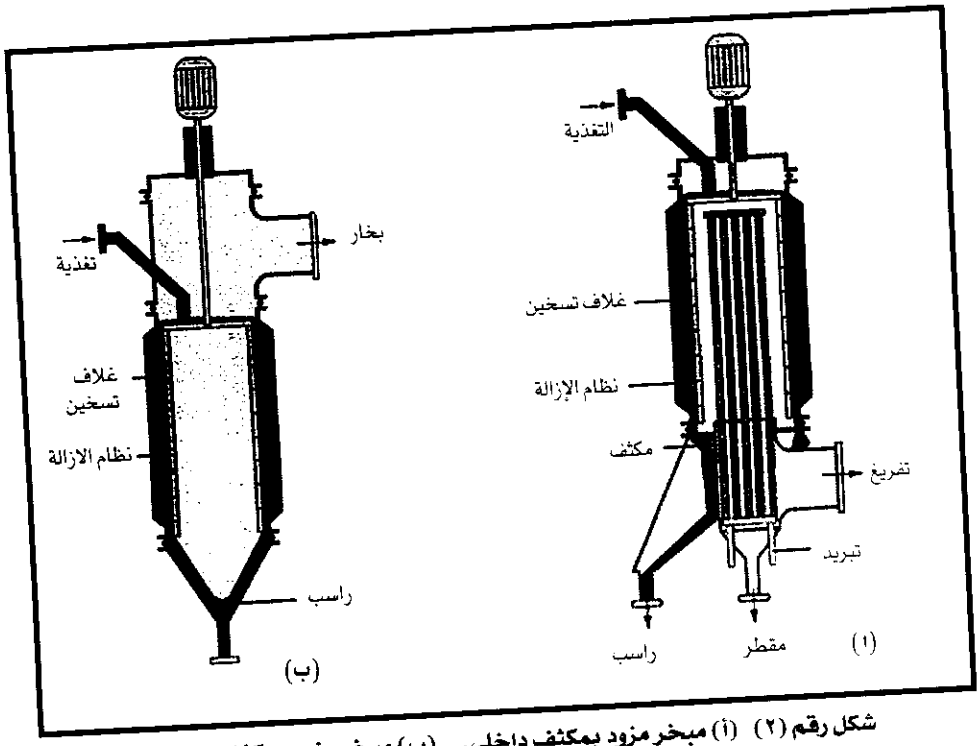


شكل رقم (١) وحدة تقطير باستخدام تغذية احادية وتيارين من النواتج.

التبخير الغشائي (Thin Film Evaporation):
يجرى التقطير فيه بإمرار تيار رقيق من المذيب غير النقى على وعاء اسطوانى مسخن من الخارج حيث يتبخر المذيب ويجمع بخاره ويكثف الى الصورة السائلة لاعادة الاستخدام. واستخدام العمليات المستمرة يتطلب أن يكون المذيب المراد تدويره يحتوى على نسبة ضئيلة من المواد الصلبة العالقة حتى تكون الكفاءة مرتفعة. ويمكن استخدام التيار العكسي (counter current) أو الموحد (co-current) كما يمكن استخدام مكثف خارجي أو داخلي .

تدوير المذيبات بالامتزاز على الكربون المنشط
(Activated Carbon)

يستخدم الكربون النشط منذ ما يزيد عن ٥٠ عاماً فى المنشآت التى تقوم بتدوير المذيبات . وهناك آلاف من مصانع تدوير المذيبات فى انحاء متعددة من العالم تحصل على نتائج جيدة من النواحي الاقتصادية والفنية . وتدوير المذيبات بالادمصاص تتم غالباً بالشحنات باستخدام عديد من الوحدات. ولابد من وجود وحدة واحدة على



شكل رقم (٢) (أ) مبخر مزود بمكثف داخلى. (ب) مبخر مزود بمكثف خارجى.

تدوير المذيبات خارج المنشأة
(Off-Site)

عندما لا يكون تدوير المذيبات في مكان تولدها داخل المنشأة اقتصادياً أو متوافقاً مع الإمكانيات والمهارات الموجودة في المنشأة أو لا يفي بمتطلبات إنتاج مذيبات نقية يمكن إعادة استخدامها بالمنشأة فيمكن اللجوء إلى خدمة خارجية لتدوير المذيبات وهناك ثلاثة اتجاهات لإعادة تدوير المذيبات خارج الموقع:

(١) التدوير الاسترجاعي مقابل رسوم (Recycling Toll) وهذه تعطي الفرصة للمنشأة في تدوير مذيباتها وإعادتها لها مرة أخرى للاستخدام

(٢) التدوير التسويقي (Speculative Recycling) وذلك للتخلص من المذيبات المستعملة دون الرغبة في الحصول عليها مرة أخرى وإعدادها وتقوم منشأة التدوير ببيعها .

(٣) وسطاء المخلفات (Brokers Waste) وذلك للتخلص من المذيبات المستنفذة إلى جهات لا تقوم بالتدوير ولكن بالتخلص وهذه ليست عملية تدوير حقيقية حيث يتم بيع المذيبات إما إلى منشآت تقوم بالتدوير أو غالباً لمصانع الأسمنت والأفران الصناعية لاستخدامها كوقود .

الاعتبارات التي يجب اتخاذها عند اختيار منشآت تقوم بتدوير المذيبات :

(١) دراسة نوعية الخدمة : وذلك لتقييم المدور من الناحية القانونية والاقتصادية وكذلك إمكانيات توفير النقل للمذيبات المستعملة .

(٢) نوعية المذيب الناتج من التدوير : كلما كانت خصائص المذيب المطلوب من التدوير ذات مواصفات جيدة عالية قريبة من المذيبات الجديدة فإن ذلك يكون مكلفاً .

(٣) نوعية المذيب المطلوب تدويره : يجب فصل المذيبات بعضها عن بعض وعدم خلطها بالماء وذلك لتحسين نوعية المذيب الناتج وتقليل تكاليف التدوير كما أن معظم المذيبات الهالوجينية لها عائد كبير عند البيع .

(٤) كمية المذيب : زيادة الكميات من المذيبات المراد تدويرها يقلل من تكلفة تدويرها فتكلفة تدوير ٥٠٠ لتر من المذيب المستهلك تكون غالباً مثل تكلفة ٥٠٠٠ لتر كما أن زيادة الكمية المراد تدويرها يؤدي إلى تقليل تكلفة نقل الوحدة

(٥) تكلفة التخلص من بقايا المذيبات: يجرى حساب هذه التكلفة إذا استرجعت في الموقع.

(٦) تكلفة النقل : يجرى حساب لتكلفة تعبئة ونقل المخلفات في حالة التخلص منها .

إعتبارات نهائية :

يجب إجراء زيارة ميدانية للمنشأة التي ستقوم بتدوير المذيبات للتأكد من إنها تتوافق مع القوانين واللوائح ويجب إعطاء أهمية للنقاط التالية :

- متطلبات التسجيل .
- التصاريح .
- السجلات .
- طرق التخلص من المخلفات النهائية .
- التأمين .
- التأكد من التوافق .
- الإجراءات المتبعة في الرصد البيئي .

التدوير داخل المنشأة
(On-Site)

قبل أن تقوم المنشأة باتخاذ قرار تدوير المذيبات داخلها وشراء المعدات يجب النظر في النقاط الآتية:

(١) تكلفة شراء وصيانة المعدات .

(٢) تكلفة تدريب العاملين على التشغيل .

(٣) كمية المذيب المنتج وجدوى تدويره .

(٤) احتمالات حدوث الحرائق والانفجارات وتكلفة الحماية .

(٥) نوعية المذيب الناتج بعد التدوير وإمكانية استخدامه في العمليات .

(٦) الانبعاثات المتوقعة إلى الهواء والبقايا التي يتم يتخلص منها .

اعتبارات السلامة :

عند تقطير بعض المذيبات فإن احتمالات الانفجارات أو الحرائق تكون قائمة. فمثلاً مخلفات عمليات الطباعة تحتوى على نيتروسيليلوز الذي قد يؤدي إلى انفجارات عند تقطير المذيبات تحت ظروف غير محكومة . ومن مظاهر السلامة والأمن التي عادة تتخذ هو عزل نظام تدوير المذيبات. وكذلك إتباع قواعد ومتطلبات الأوشا (OSHA) الخاصة بالتهوية وأمان العاملين . وإتباع قواعد التعامل مع الحرائق المحلية. ويمكن الرجوع أيضاً إلى التأمين لمعرفة ما إذا كان التأمين على المنشأة يغطي هذا النشاط (التدوير) .

تكلفة التدوير :

تحسب تكلفة التدوير على أساس كمية المذيب المراد تدويره . وسعر المذيب الجديد إذا تم شراءه وتكلفة أجهزة التدوير وتشغيلها والتخلص من أية نفايات ومدى ملائمة نوع المذيب الناتج من عملية التدوير.

عمليات مناسبة لتدوير المذيبات العضوية :

المذيب	التقطير بالنجرنة	تقطير ايزوتروبي	تقطير استخلاصي	تقطير تحت ضغط	الادمصاص (كربون نشط)	التبخير بالانتشار بالاغشية	استخلاص بالمذيبات
بنتان عادي		•					
هكسان عادي		•			•	•	
هبتان عادي		•			•	•	
بنزين		•			•	•	
طولوين		•			•	•	
زيلين		•			•	•	
هكسان حلقي		•			•	•	
كحول ميثيلي		•	•		•	•	
كحول ايثيلي	•						
كحول بروبيلي عادي	•	•	•		•	•	
كحول بروبيلي ايزو	•	•	•		•	•	
كحول بيوتيلي عادي	•	•	•		•	•	
كحول بيوتيلي ايزو	•	•	•		•	•	
كحول بيوتيلي ثانوي	•	•	•		•	•	
ثنائي كلورو ميثلين					•	•	
كلوروفورم		•			•	•	
ثنائي كلورو ميثلين		•			•	•	
ثلاثي كلوروايثلين		•			•	•	
بيركلوروميثلين		•			•	•	
اسيتون	•				•	•	
ميثيل ايثيل كيتون	•				•	•	
ميثيل ايزوبيوتيل كيتون		•		•	•	•	•
ايثير ثنائي الايثيل					•	•	•
ديوكسان	•	•		•	•	•	
رباعي هيدروفيوران	•	•	•	•	•	•	
اسيتات الايثيل		•			•	•	•
اسيتات البيوتيل		•			•	•	•
ثنائي ميثيل فورماميد	•	•			•	•	
بيريدين	•	•			•	•	•
استيد نيتريل	•				•	•	
فورفورال	•				•	•	
انيلين	•				•	•	

نوع المذيب	المذيب	
هيدروكربونات مهلجنة	• ثلاثي كلورو اثيلين	
	• رباعي كلورو اثيلين	
	• كلوريد الميثيل	
	• كلوريد الميثلين	• رباعي برومو الإيثان
	• كلوروفورم	• بيرفلوروكربون
	• ثنائي كلوروايثلين	• كلوريد الفينيل
	• بروميد الميثيل	• رباعي كلوريد الكربون
كيتونات	• اسيتالدهيد	• اسيتون
	• ثنائي ايزوبيوتيل كيتون	• ميثيل ايزوبيوتيل كيتون
	• ميثيل ايثيل كيتون	
	• هكسانون حلقي	
كحولات وأثيرات	• كحول ميثيلي	• ايثير جليكول
	• كحول ايثيلي	• رباعي هيدروالفيوران
	• كحول ايزوبروبيلي	• اكسيد البروبلين
	• اكسيد الايثيلين	
مخاليط المذيبات	• تنر البويات	• مذيبات إزالة الشحوم
	• مذيبات غسيل قطع الغيار	• مذيبات الطباعة
كلوروفلوروكربونات والهالونات	• سوائل التبريد من الفريونات (CFC12، R42)	
	• مذيبات التنظيف الجاف وإزالة الشحوم	
	• عوامل مكافحة الحرائق من الهالونات	

نظام إدارة المخلفات الخطرة

جهاز شئون البيئة

البرنامج المصرى للسياسات البيئية

تدوير مخلفات المذيبات

مقدمة

إن أهمية الإدارة الجيدة لمخلفات المذيبات تتمثل فى أن تلك المخلفات يمكن أن تسبب الكثير من الأخطار مثل الحرائق أو الانفجارات أو تلوث المياه والتربة والهواء مما يؤدي إلى آثار ضارة بالصحة والبيئة ويؤدي تدوير المذيبات إلى :

(١) تقليل الأخطار الصحية والبيئية .

(٢) عائد اقتصادي مناسب حيث يقلل تكلفة وكمية المذيبات المستخدمة .

(٣) تخلص آمن من المخلفات بطريقة قانونية حيث لا يسمح بإلقاءها فى المجاري المائية أو الآبار الجوفية أو الأنهار أو البحار أو بتركها للتبخر على التربة.

"فى إطار ما تقوم به الدولة من جهود لتحديث الدولة المصرية والارتقاء بمستوى معيشة المواطن المصرى وضمان مستقبل آمن للأجيال القادمة ، وتطبيقاً لمواد القانون رقم ٤ لسنة ١٩٩٤ ولائحته التنفيذية ، تأتى وثيقة الدليل الإرشادى لإدارة المخلفات الخطرة كثمرة للتعاون الوثيق بين وزارة الدولة لشئون البيئة والهيئات والوزارات المعنية ووزارات الصحة والزراعة والصناعة والكهرباء والبترول والداخلية ، حيث يؤكد إنجاز هذا الدليل على أهمية تضافر جهود الجهات الرسمية ، وجهود المجتمع المدنى والصناعى .

ومن هذا المنطلق تتقدم وزارة الدولة لشئون البيئة بخالص الشكر والتقدير للجهود الصادقة التى بذلت من قبل البرنامج المصرى للسياسات البيئية. وتقدم هذه الأدلة الإرشادية لإدارة المخلفات الخطرة بمشتقاتها المختلفة من ترخيص وتصنيف وتخزين ونقل ومعالجة . وأخيراً تخلص آمن، لتبرهن دائماً على أن الكل يعمل وفق منظومة ملتزمة ومتكاملة لتحقيق التنمية المستدامة ورفعة الوطن."

وزير الدولة لشئون البيئة

د. ممدوح رياض

أنواع المذيبات القابلة للتدوير

نوع المذيب	المذيب	
هيدروكربونات	• هكسان	• ستيرين
	• طولوين	• اوليفينات
	• بنزين	• كيروسين
	• بيوتان	• مخاليط الهيدروكربونات
	• برافين	• زيلين