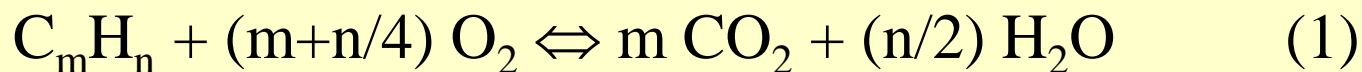


Mehanizmi nastajanja onečišćujućih tvari
Pristup problemima vezanim uz onečišćenje zraka
Pregled metoda za pročišćavanje zraka

Mehanizmi nastajanja čvrstih i plinovitih onečišćujućih tvari

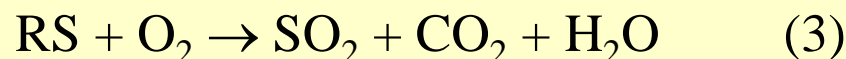
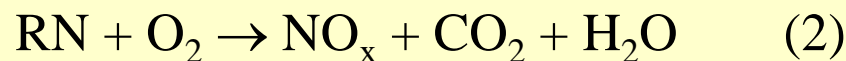
Izgaranje goriva - reakcija oksidacije ugljikovih spojeva prisutnih u gorivu sa kisikom iz zraka



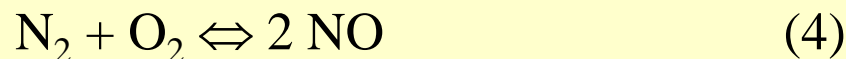
U uvjetima nepotpunog izgaranja dolazi do odstupanja od stehiometrije definirane izrazom (1) i može doći do emisije nesagorjelih ugljikovodika kao i do nastajanja različitih međuprodukata reakcije oksidacije (kao što su CO, alkoholi, aldehidi, dioksini, te različiti aromatski spojevi)

dioksini i furani - poliklorirani dibenzo-p-dioksini i poliklorirani dibenzofurani

- Većina fosilnih goriva sadrži **heteroatome (S, N)** koji dovode do nastajanja sumpornih oksida - uglavnom SO₂, dušikovih oksida (NO_x) koji se pretežno sastoje od NO (90-95 %) te neznatnih količina didušikovog oksida, N₂O.



- Uslijed oslobađanja znatnih količina topline dolazi do reakcije dušika i kisika prisutnih u samom zraku za izgaranje, pri čemu nastaju tzv. **«termički» dušikovi oksidi (NO_x)**:



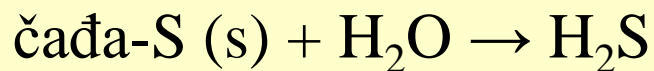
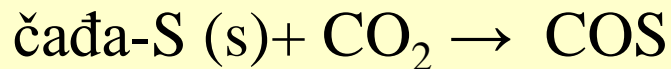
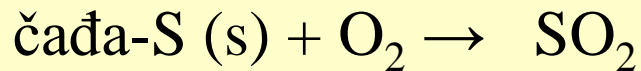
- Reakcija (4) je glavni izvor emisije dušikovih oksida pri izgaranju goriva u motorima s unutrašnjim izgaranjem.

Mehanizmi nastajanja S-spojeva

Isplinjavanje/piroliza goriva koje sadrži S-spojeve:

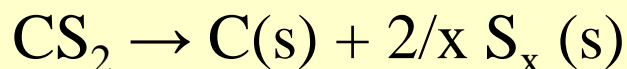
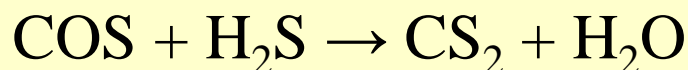
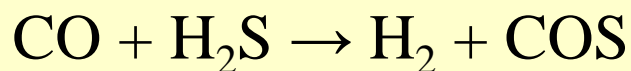
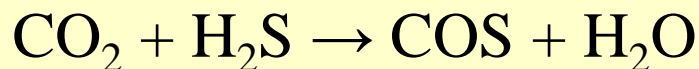
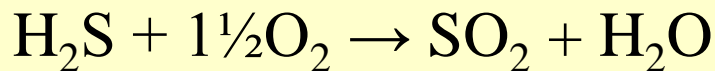
Gorivo –S(s) + toplina → 6 H₂S + COS + ... čađa-S(s)

Oksidacija čađe:



O=C=S - karbonilni sulfid
(bezbojan, zapaljiv plin iritantnog
mirisa; slična elektronska
konfiguracija kao kod CO₂ i CS₂)

Reakcije u plinskoj fazi:

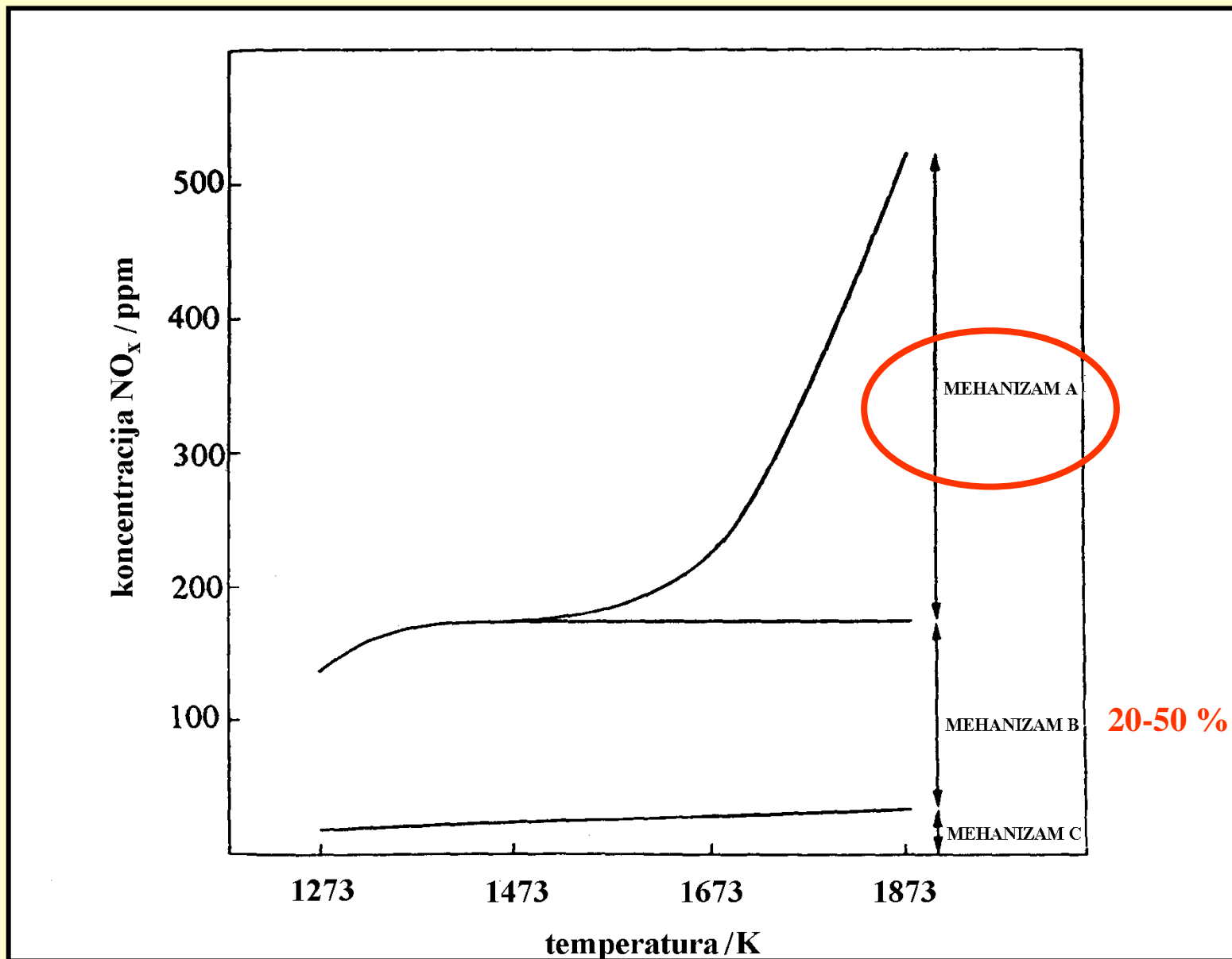


Mehanizmi nastajanja NO_x

MEHANIZAM A - reakcija atmosferskog molekularnog dušika s atomom kisika pri visokim temperaturama (tzv. “termički” mehanizam)

MEHANIZAM B - oksidacija dušikovih spojeva prisutnih u samom gorivu

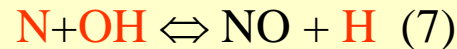
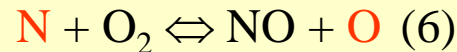
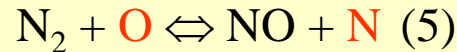
MEHANIZAM C - reakcija atmosferskog dušika s CH radikalima u reducirajućoj atmosferi



Doprinos mehanizama A, B i C u procesu nastajanja NO_x.

Mehanizam A - "termički" mehanizam

- predložili su ga Zeldovich i suradnici (1946.)
- **mehanizam je najznačajniji pri visokim temperaturama ($T > 1300\text{ °C}$)**
- pretpostavlja se da "termički" NO_x nastaju kao rezultat niza reakcija u kojima sudjeluju slobodni radikali s vrlo visokim sadržajem energije:



- slobodni radikali koji sudjeluju u reakcijama su O, N, OH, H te ugljikovodici koji su izgubili jedan ili više atoma vodika (npr. CH_3 ili CH_2)
- **koncentracija "termičkih" NO_x u dimnim plinovima u velikoj mjeri ovisi o reakcijskim varijablama:**
 - *sastav reakcijske smjese (tj. omjer N_2/O_2),*
 - *temperatura te*
 - *vrijeme zadržavanja reakcijske smjese na povišenoj temperaturi*

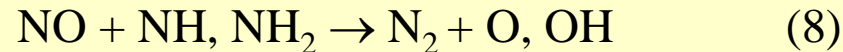
Mehanizam B

- na koncentraciju NO_x koji nastaju pri izgaranju znatno utječe **koncentracija kemijski vezanog dušika u gorivu**.
- većina plinovitih i tekućih goriva sadrži malu količinu dušikovih spojeva, pa je i udio tzv. “gorivih” NO_x koji nastaju oksidacijom ovih spojeva neznatan; međutim, neka tekuća goriva kao npr. derivati nafte koje karakterizira visoka točka vrenja te kruta goriva (ugljen) u svom sastavu imaju znatnu količinu N- spojeva (do 2 %).
- udio tzv. “gorivih” NO_x može biti **20-50 %**, što u znatnoj mjeri ovisi o uvjetima pri kojima se izgaranje provodi:
 - *suvišak zraka,*
 - *temperatura,*
 - *vrijeme zadržavanja,*
 - *vrsta i količina N- spojeva prisutnih u gorivu.*

Mehanizam B

- **N- spojevi** su u ugljenu i različitim frakcijama nafte prisutni uglavnom:
 - *u obliku heterocikličkih spojeva*, kao što su piridin, pirol, indol, karbazol te u manjim količinama
 - *u obliku neheterocikličkih spojeva*, kao što su alifatski amini, nitrili i dr..

Pretpostavlja se da pri izgaranju N- spojevi prelaze u jednostavnije spojeve kao što su NH_3 , C_2N_2 i HCN koji se u idućim stupnjevima reakcije oksidiraju do NO. HCN može inicirati nastajanje amonijevih radikala koji se uz suvišak kisika mogu oksidirati do NO, dok se u redukcijskoj atmosferi reduciraju do N_2 :



- **Udio N prisutnog u gorivu koji napušta proces izgaranja u obliku NO ovisi o:**
 - *omjeru NO/O₂*,
 - *koncentraciji kisika u zoni izgaranja.*

Unatoč intenzivnih istraživanja još uvijek **ne postoji jednoznačno mišljenje o mehanizmu reakcije N- spojeva prisutnih u gorivu tijekom procesa izgaranja.**

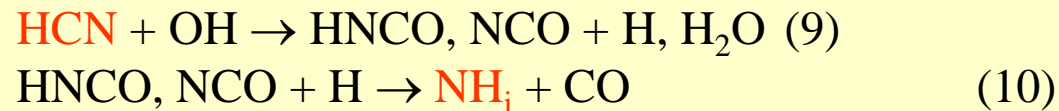
Mehanizam C

- u prvim fazama izgaranja koje se provodi u reducirajućoj atmosferi dušikovi oksidi mogu nastati reakcijom molekularnog dušika s ugljikovodikovim radikalima prisutnim u gorivu
- nastajanje NO_x ovim mehanizmom uključuje sljedeće stupnjeve:

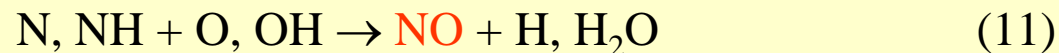
a) reakcija N₂ s ugljikovodikovim radikalima



b) nastajanje amonijevih radikala (NH, NH₂, NH₃)

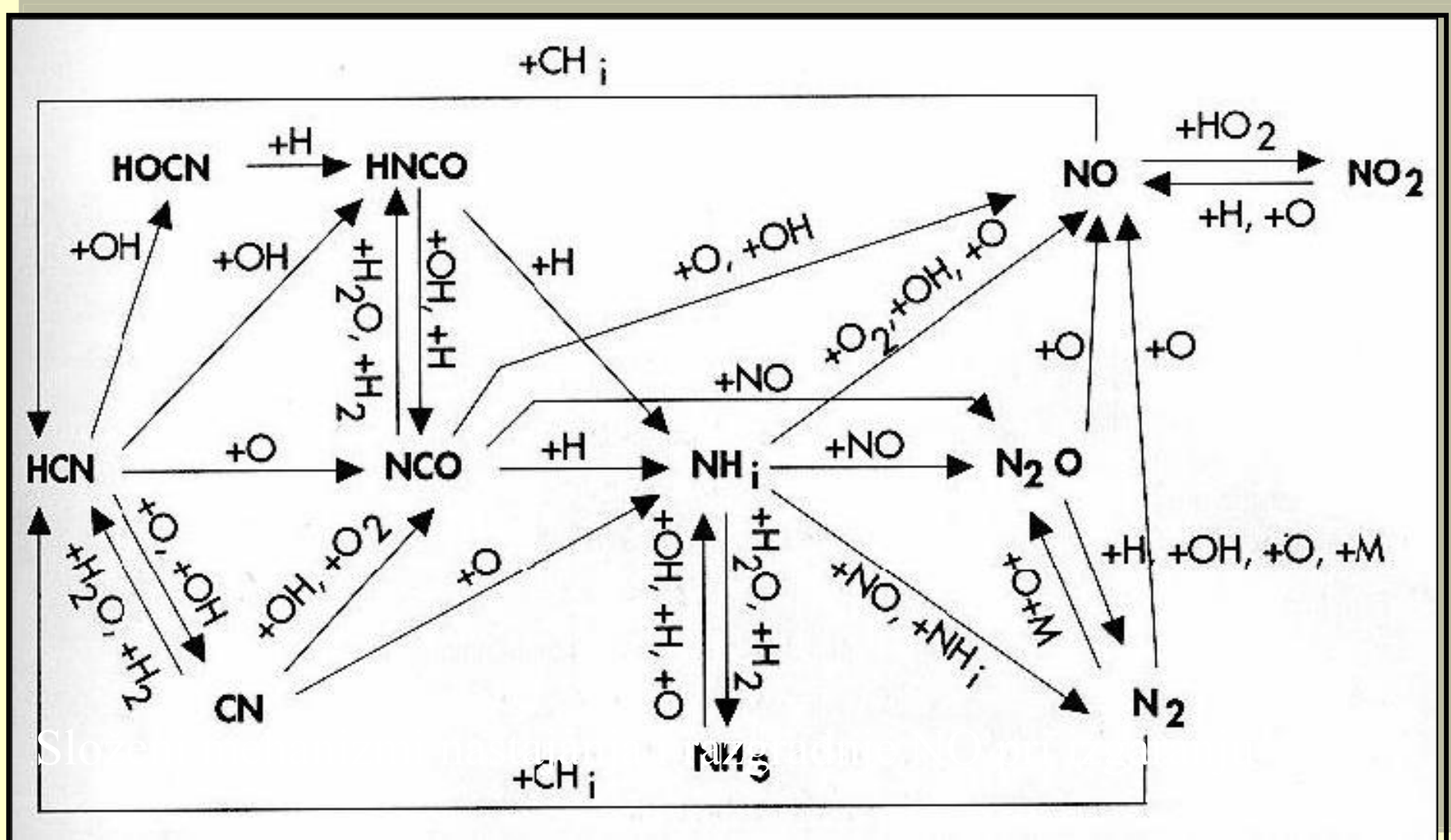


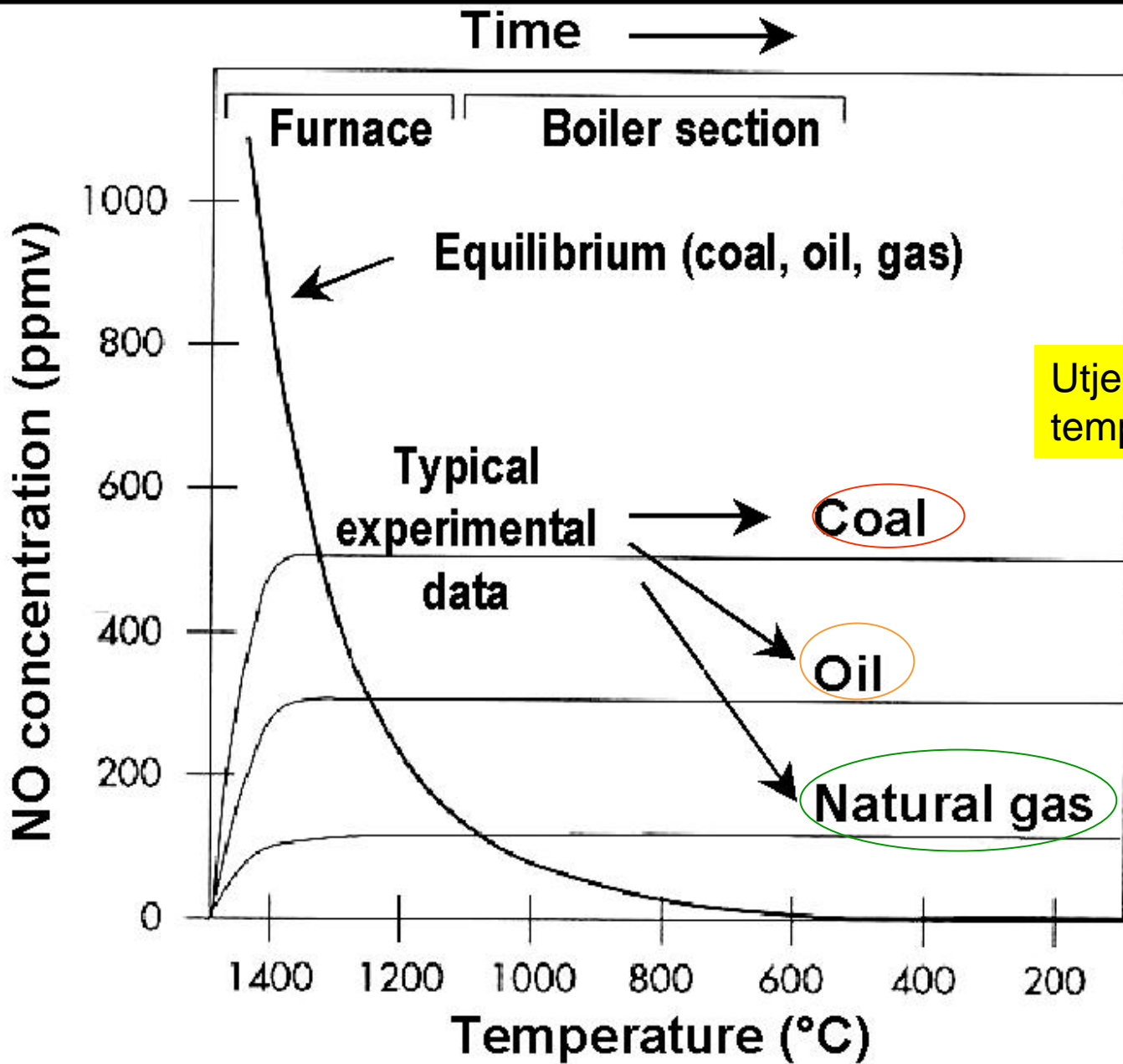
c) nastajanje NO



- porast temperature do 1600 °C nema značajni utjecaj na količinu NO_x nastalu po ovom mehanizmu.
- s obzirom da je **prisutnost ugljikovodikovih radikala u gorivu** osnovni preduvjet za nastajanje NO_x ovim mehanizmom, može se zaključiti da **kod izgaranja goriva koje ne sadrži ugljik (npr. H₂) ovaj mehanizam nastajanja NO_x nije moguć.**

Nastajanje NO_x - mehanizam C





Utjecaj vrste goriva i temperature

NO_x :

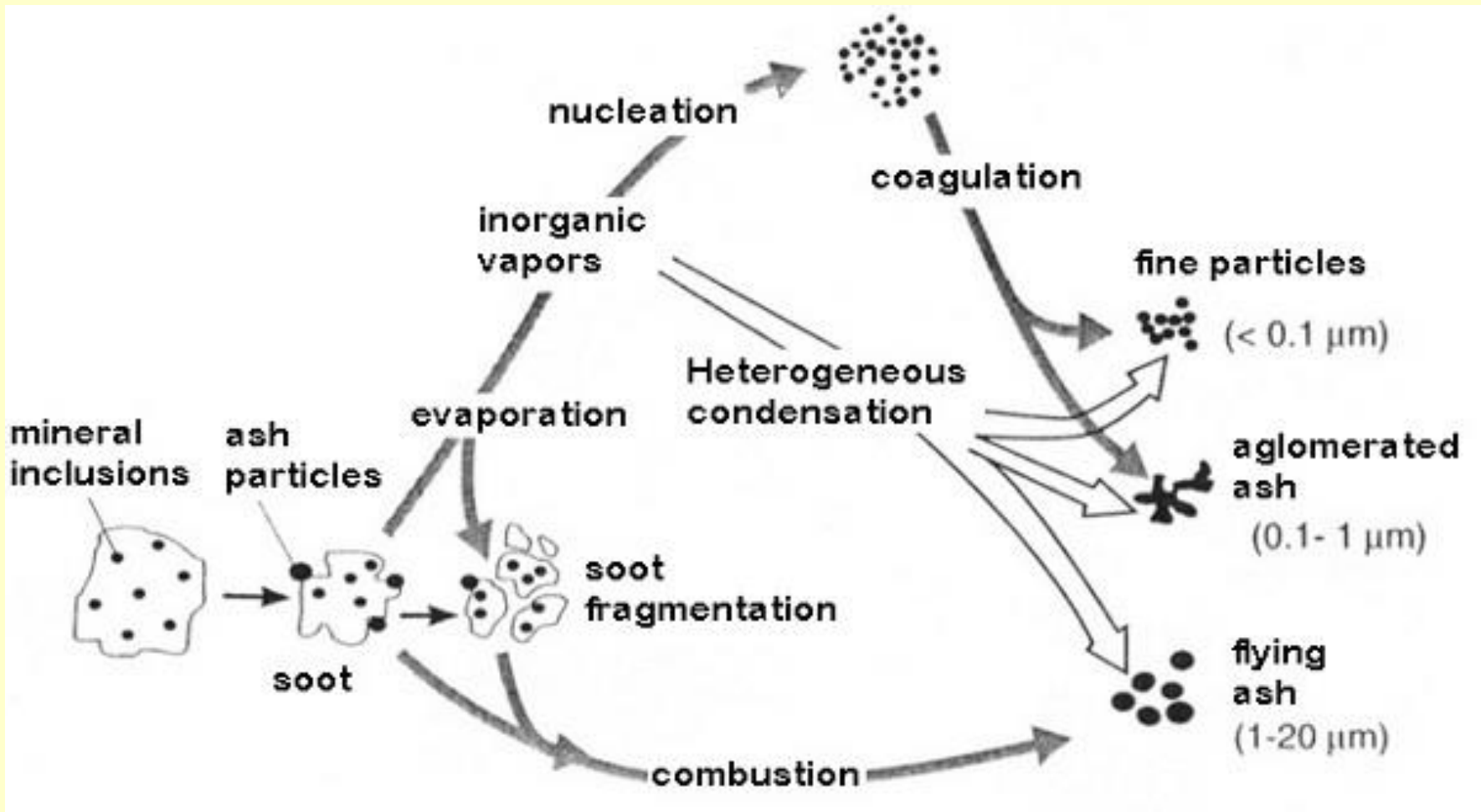
Na mehanizam nastajanja NO_x može se utjecati s promjenom procesnih uvjeta (temperature, vremena zadržavanja, sadržaja kisika)

SO_2 :

Promjena procesnih uvjeta ne utječe na emisiju SO_2 , ali primjenom čistih/alternativnih goriva ili uklanjanjem S-spojeva iz goriva (HDS) moguće je riješiti problem vezan uz emisiju SO_2 !

Mehanizmi nastajanja krutih čestica

- sastav i veličina čestica zavisi o njihovom mehanizmu i izvoru nastajanja, a uglavnom nastaju složenim kemijskim i fizičkim procesima
- najznačajniji mehanizmi nastajanja krutih čestica uključuju:
 - fizičko usitnjavanje/mehaničku disperziju,*
 - nastajanje čestica tijekom izgaranja,*
 - homogenu kondenzaciju,*
 - homogenu i heterogenu nukleaciju,*
 - isparavanje kapljica*
- sitnije čestice ($<1 \mu\text{m}$) nastaju iz elemenata koji isparavaju tijekom spaljivanja, a u kasnijim stupnjevima dolazi do zasićenja i nukleacije, a nakon nukleacije dolazi do okrupnjavanja procesima koagulacije, aglomeracije, kondenzacije i površinske reakcije



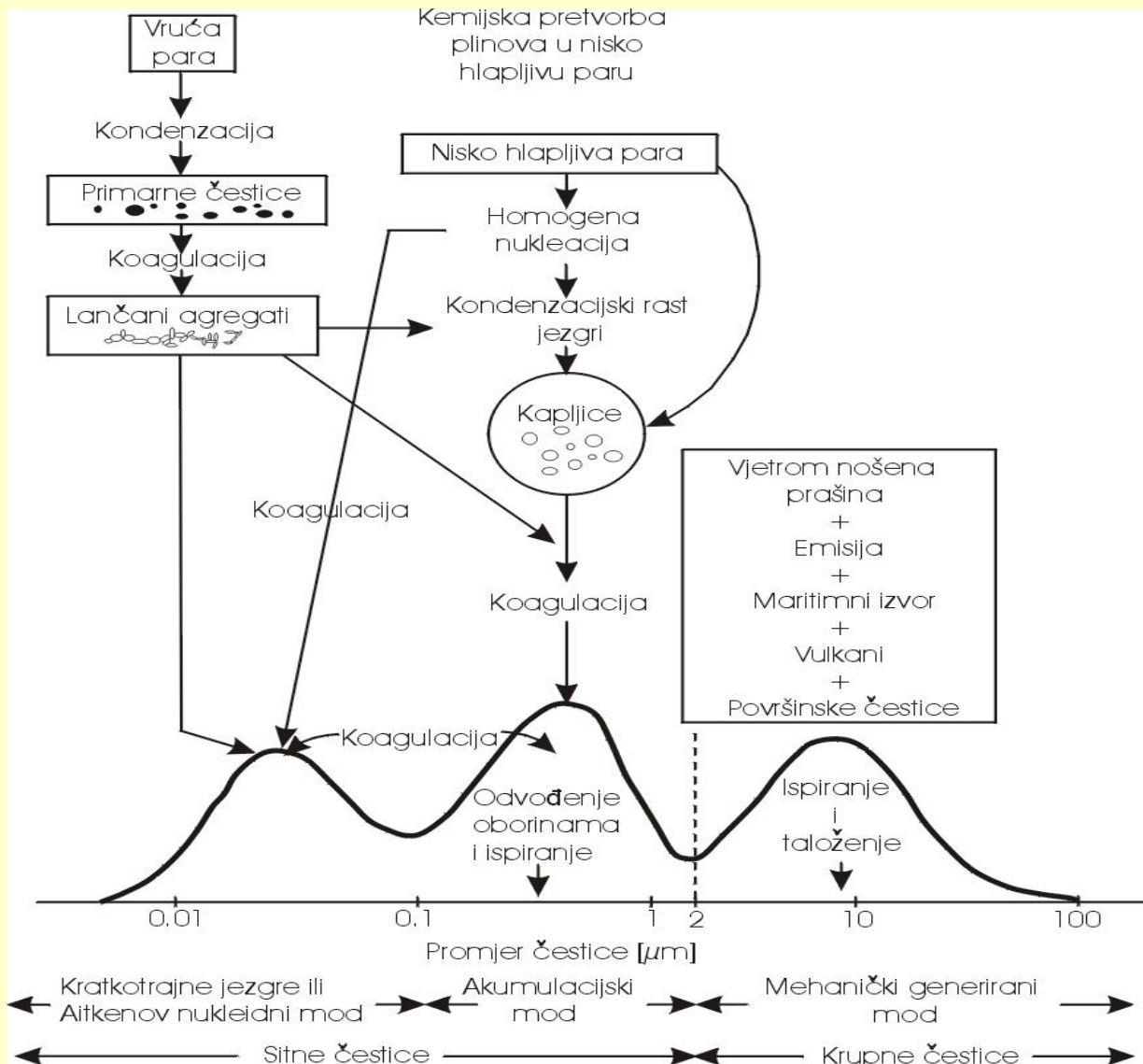
Mehanizmi nastajanja krutih čestica tijekom izgaranja

Primarne čestice

- nastaju pri visokim temperaturama u zoni izgaranja, a mogu sadržavati:
 - a) čestice čađe,
 - b) organske čestice,
 - c) anorganske čestice:
 - c1. nehlapljivi elementi (Ca, Si, Mg, Fe, Al, itd.),
 - c2. lako hlapljivi elementi (K, Na, S, Cl),
 - c3. lako hlapljivi teški metali (Zn, Pb, Cd, itd.).

Sekundarne čestice

- nastaju iz kondenziranih para iz biogenih i antropogenih izvora,
- nastaju uslijed atmosferskih reakcija plinovitih prekursora (npr. iz NO_x , SO_2 , NH_3 , itd).



Procesi nastajanja lebdećih čestica u atmosferi

Procesi otprašivanja (engl. *dust removal*)

engl. *Particulate Matter (PM), particulates*

- uklanjanje korisnih produkata iz plinskih struja
- pročišćavanje plinskih struja i zaštita okoliša

- oblici i veličine čestica
- fizičke, kemijske i ostale značajke (gustoća, ljepljivost, korozivnost, reaktivnost, toksičnost...)
- različiti izvori emisija čestica
(prirodni izvori, procesi izgaranja, različite djelatnosti (građevinarstvo, rudarstvo i sl.), promet, itd.

Procesi otprašivanja (procesi odvajanja i/ili separacije) - uklanjanje krutih čestica i kapljica: veličina i raspodjela veličina čestica

- Prilikom pročišćavanja otpadnih plinova svejedno je da li su u njima prisutne *suspendirane čvrste čestice (engl. fume, dust) ili sitne kapljice (engl. mist, spray)*, ali važan je *stupanj disperzije suspendirane tvari u otpadnom plinu*

Veličina i oblik čestica - jedan od glavnih čimbenika pri izboru i izvedbi uređaja; najčešće se primjenjuje **srednji promjer, d** ili **ekvivalentni promjer, d_e**

- čestice su najčešće nepravilnog oblika \Rightarrow **ekvivalentni promjeri, d_e** (volumni ili površinski), Stokesov promjer, d_{st} , promjer projicirane površine...
- kvantitativna raspodjela čestica jednakih fizičkih značajki \Rightarrow *stanje disperznosti sustava i izbor odgovarajuće metode otprašivanja*

Raspodjela veličina čestica (npr. od $0,1 \mu\text{m}$ do $> 100 \mu\text{m}$) izražava se *funkcijom gustoće raspodjele, $q_r(x)$* ili *kumulativnom funkcijom raspodjele, $Q_r(x)$*

$$dQ_r(x)/dx = q_r(x)$$

Ekvivalentni promjer čestice, d_e

– promjer kugle istog volumena kao što je volumen čestice nepravilnog oblika

$$V_{\check{c}} = \frac{d^3 \pi}{6}$$

$$d_e = \sqrt[3]{\frac{6 V_{\check{c}}}{\pi}}$$

$$d_e = \sqrt[3]{\frac{6 m_p}{\pi \rho}}$$

Nepravilnost oblika čestica izražava se **faktorom sferičnosti** (omjer površine kugle i površine čestice nepravilnog oblika istog volumena)

$\Psi_{\text{kugla}} = 1$; vrijednosti $\psi \leq 1$

Aerodinamički promjer čestica

- promjer kugle jedinične gustoće ($\rho_c = \rho_v = 1000 \text{ kg/m}^3$) koja ima istu brzinu taloženja kao i promatrana čestica:

$$d_a = \sqrt{\frac{18\mu v_t}{C\rho_v g}}$$

d_a – aerodinamički promjer, m

μ – viskoznost plina, kg/ms

v_t – brzina taloženja, m/s

ρ_v – gustoća vode, kg/m³

g – konstanta gravitacije, m/s²

C – Cunnighamov korekcijski faktor (kasnije više o tome!)

Procesi otprašivanja

- **Masena koncentracija** – masa krutih suspendiranih čestica po jedinici volumena plina: g/m^3 ili mg/m^3

$$\frac{m_p}{V} = \frac{V_{p1} \rho_p n}{V} = \frac{d_p^3 \pi \rho_p n}{6V}$$

$$\frac{n}{V} = \frac{m_p / V}{\rho_p d_p^3 \pi / 6}$$

m_p - masa krutih čestica

V - volumen plina

V_{p1} - volumen jedne čestice

ρ_p - gustoća čestice (ponekad oznaka ρ_c)

n - broj čestica

Procesi otprašivanja

- **Određivanje konačne brzine padanja (taloženja, sedimentacije) čestice u fluidu, v** primjenom Stokesovog zakona

$$v = \frac{1}{18} \frac{d_{\check{c}}^2 (\rho_{\check{c}} - \rho_f) g}{\eta}$$

$$\text{Re} < 1 \text{ (2)}, \varepsilon < 0,05$$

Napomena: izraz ne uzima u obzir međusobne interakcije između čestica!

Ako postoji interakcija:

$$v = (1 - \varepsilon)^{4,65} \frac{d_{\check{c}}^2 (\rho_{\check{c}} - \rho_f) g}{18\eta}$$

Mehanički separacijski procesi kruto – plinovito:

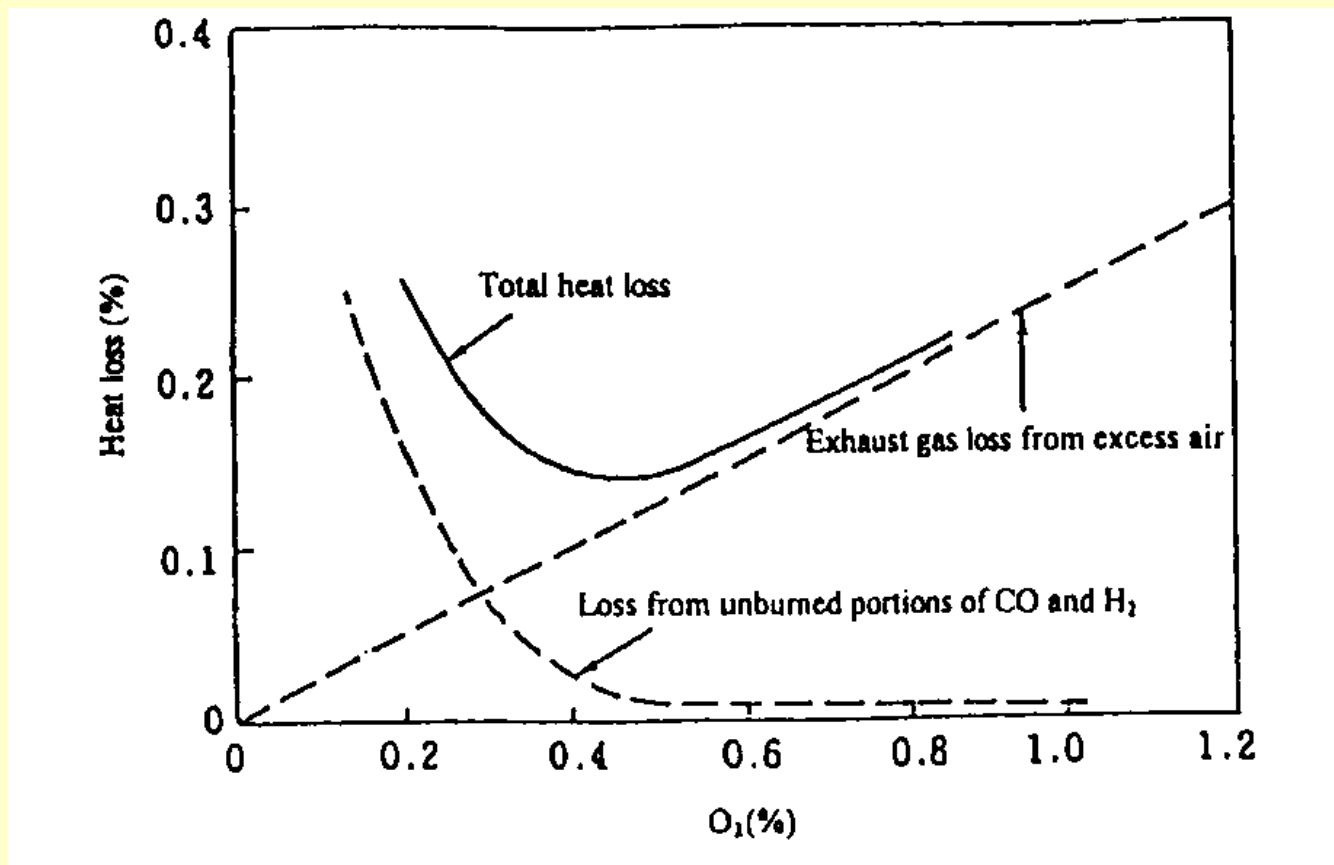
- procesi u kojima su čestice relativno pokretljive (npr. sedimentacija u gravitacijskom i centrifugalnom polju...)
- procesi s ograničenjem gibanja čestica (npr. različiti oblici filtracije)

PREVENTIVNI PRISTUP

Kako se preventivnim pristupom može utjecati na smanjenje onečišćenja zraka?

- uočavanjem i izdvajanjem kritičnih područja i izvora onečišćenja
- dobrom ventilacijom prostora
- uporabom različitih tehničkih uređaja za obradu otpadnih tokova
- primjenom kvalitetnijih goriva prilikom izgaranja
- postavljanjem ciljeva i planiranjem odgovarajućih mjera
- postavljanjem ograničenja kroz primjenu zakona
- monitoringom/praćenjem i mjerenjem emisija, statističkom obradom dobivenih podataka
- optimiranjem procesa izgaranja i sl....

Upravljanje procesom izgaranja i ušteda energije (izgaranje pri malom omjeru goriva i zraka)



Odnos između koncentracije O₂ i ukupnih gubitaka topline; gubitak topline zbog zagrijavanja suviška zraka na radnu temperaturu

Vođenje procesa izgaranja i ušteda energije

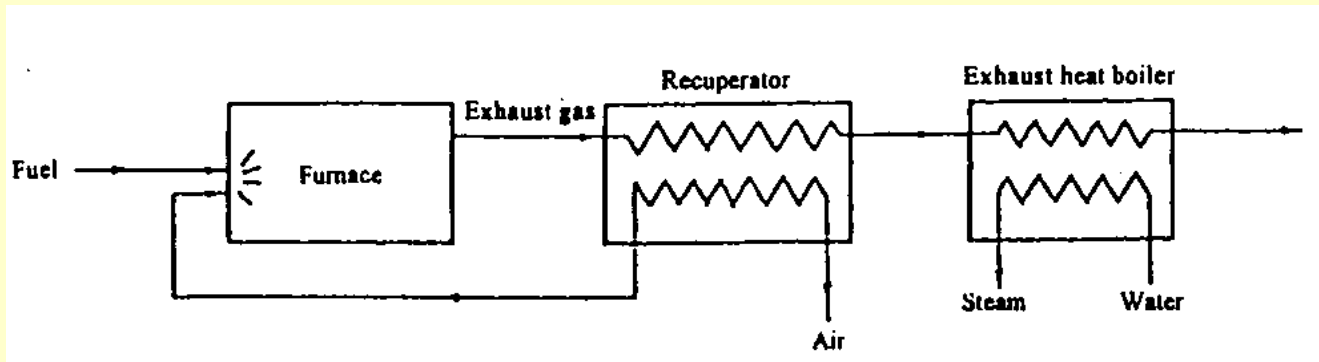
1. Optimiranjem koncentracije (suviška) kisika u zraku za izgaranje:

- smanjuje se mogućnost nastajanja NO_x
- manja mogućnost oksidacije SO_2 u SO_3 i s tim u vezi manja mogućnost pojave korozije i dr.

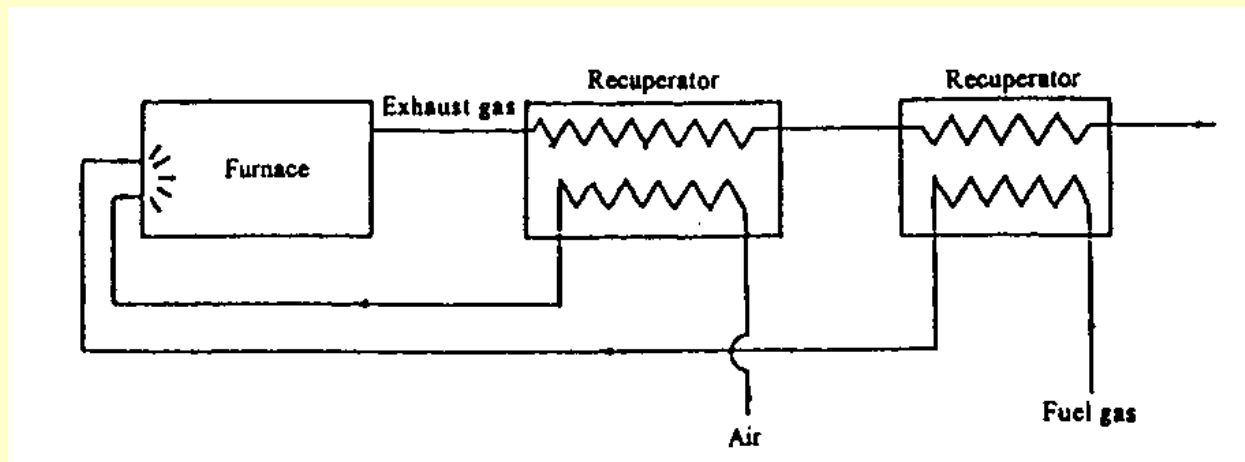
Upravljanje procesom izgaranja i ušteda energije

2. Predgrijavanje zraka i goriva primjenom topline otpadnih plinova (rekuperatori) – značajna ušteda energije

- predgrijavanje goriva odnosi se samo na plinovita goriva, a ne na tekuća



predgrijavanje
zraka



predgrijavanje
zraka i goriva
(plina)

Upravljanje procesom izgaranja i ušteda energije

3. Nedavni razvoj u području uštede energije

- razvoj **regenerativnih sustava izgaranja** (iskorištenje topline otpadnih plinova veće od 80 %, uz uštedu goriva za 50 %)

Pristup problemima vezanim uz emisije u okoliš

A) Primarni ili preventivni - primjena tzv. procesno- ili proizvodno-integriranih mjera

B) Sekundarni - uključuje uporabu različitih metoda i postupaka naknadne obrade otpadnih tokova:

a) postupci oporabe (ne-destruktivni)

b) postupci razgradnje (destruktivni)

A) *Primarni ili preventivni pristup*

Cilj je smanjiti ili, ako je moguće, izbjeći nastajanje otpadnih tokova neposredno na samom izvoru odnosno prije ispuštanja u okoliš

- Takva *«procesna poboljšanja»* omogućavaju smanjenje troškova vezanih uz naknadnu obradu otpadnih tokova kao i poboljšanje ukupne ekonomičnosti procesa zbog poboljšanja stupnja iskorištenja i/ili smanjenja potrošnje ulaznih sirovina.
- *Procesno-integrirani pristup zaštiti okoliša* uključuje sve raspoložive metode za onemogućavanje ili smanjenje nastajanja otpadnih tokova odnosno metoda recikliranja i ponovne uporabe korisnih sastojaka iz ispusta te korištenje topline otpadnih plinova.

Primjeri preventivnog pristupa su:

- novi putovi sinteze,
- primjena čistih i/ili alternativnih sirovina, ulaznih materijala, goriva i sl.,
- optimiranje radnih uvjeta procesa,
- tehničke prilagodbe procesa,
- optimiranje ložišta,
- primjena novih/boljih katalizatora i/ili otapala, recikliranje pomoćnih materijala,
- primjena otpadnih tokova kao sirovina u drugim proizvodnim procesima ili pri proizvodnji energije i dr.

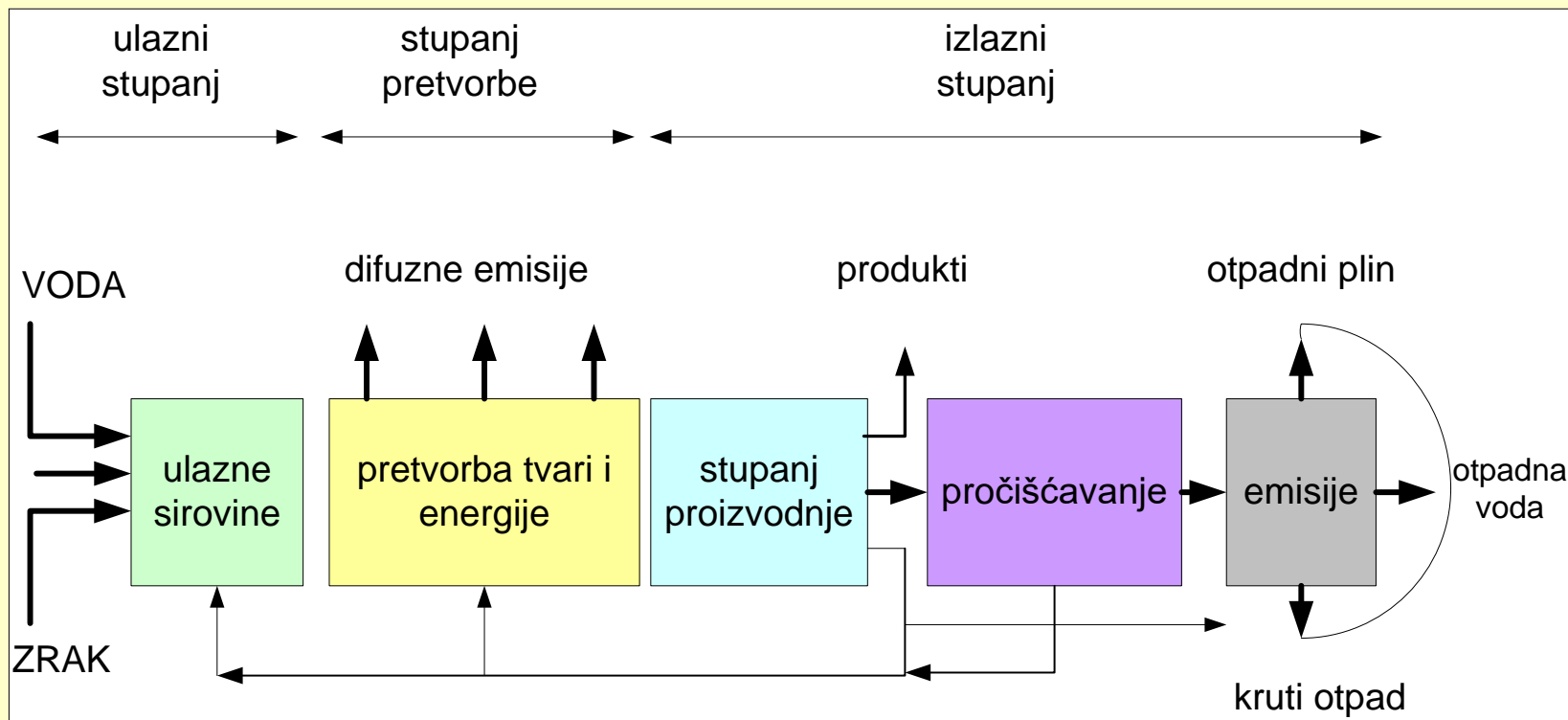
U slučajevima kada potpuna prevencija nastajanja otpadnih tokova nije moguća - **minimizacija volumena otpadnih ispusta i njihovog utjecaja na okoliš.**

U tom slučaju izbor odgovarajućeg postupka zasniva se na procjeni:

- učinkovitosti,
- energetske zahtjeva,
- potrebnih prostornih kapaciteta,
- potrošnje pomoćnih sredstava,
- troškova kapitalne opreme,
- utjecaja planirane opreme na druge procesne jedinice,
- procjeni troškova održavanja.

Industrijske aktivnosti

Analiza nastajanja onečišćivala – prijenos – uklanjanje – emisije



Shematski prikaz industrijskog postrojenja za pretvorbu tvari i energije

I. Ulazni stupanj

- **sva onečišćivala** (vrsta i količina) koja nastaju tijekom pretvorbe sirovina i energije u korisne produkte **zavise o sirovinama** koje se koriste u procesu (npr. električna centrala: promjena s ugljena kao ulazne sirovine na drugu ulaznu sirovinu dovodi do značajnog smanjenja emisija CO₂)
- **fluidi nosioci** (voda, zrak) koji uklanjaju krute čestice i plinovita onečišćivala **moraju se pažljivo birati i kontrolirati** – troškovi uklanjanja onečišćivala smanjuju se sa *smanjenjem protoka i volumena nosioca*

II. *Pretvorba tvari i energije*

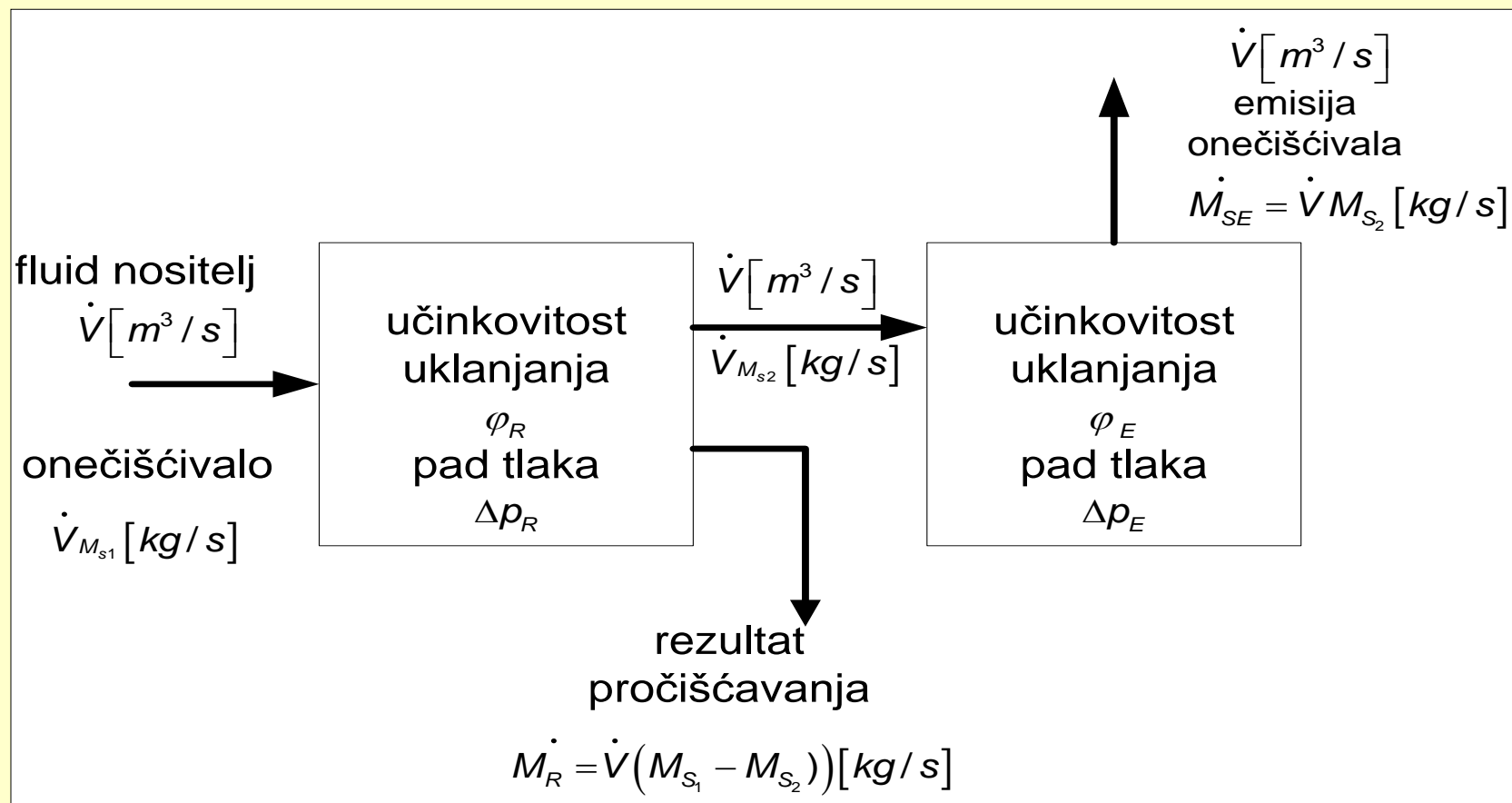
- s obzirom na ulazne sirovine, onečišćivala koja nastaju u procesu zavise o samom primijenjenom procesu pretvorbe
- **optimiranjem procesa** moguće je utjecati na smanjenje nastajanja neželjenih produkata
- **prijenos onečišćivala u inertan fluid** putem kojeg će se ukloniti iz procesa: *protok inertnog fluida treba biti što je moguće manji* (jer će biti manji volumen fluida koji će trebati obraditi)

III.1. *Stupanj proizvodnje*

- željeni produkti se odvajaju od neželjenih produkata i inertnih fluida u nekom od separacijskih procesa
- ***separacijski proces mora biti učinkovit*** da bi se spriječio gubitak željenog produkta; inertni fluidi koji sadrže neželjene produkte i određenu količinu željenih produkata odvođe se u sljedeći stupanj separacije ili proizvodnje

III.2. Stupanj pročišćavanja

- sva onečišćivala moraju se potpuno ukloniti iz fluida u kojima se nalaze (voda, zrak) prije njihovog ispuštanja u okoliš



Ako postoje različita onečišćivala, koncentracije M_{s1} i M_{s2} se mogu izraziti na sljedeći način:

ulaz

$$M_{s1} = \sum_{i=1}^n (M_{s1})_i$$

izlaz

$$M_{s2} = \sum_{i=1}^n (M_{s2})_i$$

Ukupna djelotvornost uklanjanja onečišćivala:

$$\varphi_R = \frac{M_{s1} - M_{s2}}{M_{s1}} = 1 - \frac{M_{s2}}{M_{s1}} = 1 - \sum_{i=1}^n (M_{s2}/M_{s1})_i = 1 - \sum_{i=1}^n (1 - \varphi_R)_i$$

φ_R

Ukupna djelotvornost uklanjanja/separacije zavisi o:

- tipu uređaja za pročišćavanje (separatora),
- procesnim uvjetima,
- protoku fluida nositelja i onečišćivala;
- nije konstanta tipična za određeni uređaj; veličina uređaja i zahtjevi za energijom zavise primarno o protoku fluida nositelja

Rezultat stupnja pročišćavanja:

$$\dot{M}_R = \dot{V}(M_{s1} - M_{s2}) = \dot{V}M_{s1}\varphi_R = \dot{V}\sum_{i=1}^n (M_{s1} - M_{s2})_i = \dot{V}\sum_{i=1}^n \left\{ (M_{s1})_i \left[1 - \sum_{i=1}^n \varphi_{Ri} \right] \right\}$$



kg/s maseni tok pri uklanjanju onečišćivala

III.3. Stupanj emisije

- instalacija uređaja za emisiju fluida nositelja u okoliš (najčešće dimnjak)

maseni tok fluida nositelja

$$\dot{M}_E = \dot{M}_{TE} + \dot{M}_{SE}$$

$$\dot{M}_{TE} = \dot{V}\rho$$

kg/s maseni tok emisije

maseni tok onečišćivala

$$\dot{M}_{SE} = \dot{V}M_{s2} = \dot{V}M_{s1}(1 - \varphi_R)(1 - \varphi_E)$$

$$\varphi_E = \frac{M_{s2} - M_{SE}}{M_{s2}} = 1 - \frac{M_{SE}}{M_{s2}}$$

djelotvornost stupnja emisije
za sustav s jednim onečišćivalom

$$\varphi_E = 1 - \sum_{i=1}^n (M_{SE} / M_{s2})_i = 1 - \sum_{i=1}^n (1 - \varphi_E)_i$$

za sustave s više onečišćivala

M_{s1} kg/m³ - koncentracija onečišćivala na ulazu u stupanj čišćenja
 M_{s2} kg/m³ - koncentracija onečišćivala na izlazu iz stupnja čišćenja
 M_{SE} kg/m³ - koncentracija onečišćivala na izlazu iz stupnja emisije

\dot{M}_E kg/s maseni tok emisije

\dot{M}_{TE} kg/s maseni tok fluida nositelja

\dot{M}_{SE} kg/s maseni tok onečišćivala

\dot{M}_R kg/s maseni tok pri uklanjanju onečišćivala

φ_R - djelotvornost stupnja pročišćavanja

φ_E - djelotvornost stupnja emisije

ρ - gustoća fluida nositelja

- **frakcijska djelotvornost** – djelotvornost uređaja/separatora s obzirom na pojedinu veličinu čestica/frakcije

Analiza industrijskih postrojenja s obzirom na emisiju onečišćivala

Emisije iz industrijskih postrojenja mogu biti:

- a) kontrolirane (dobro definiran ispust)
- b) nekontrolirane (difuzne)

Osnovne vrste emisija iz ind. postrojenja:

- emisije čestica (materijala)
- emisije topline
- akustične emisije
- radioaktivne emisije i dr.

Osnovne metode za smanjenje emisija iz ind. postrojenja:

A. Procesne specifične mjere

B. Mjere poboljšanja na uređajima i procesnom postrojenju

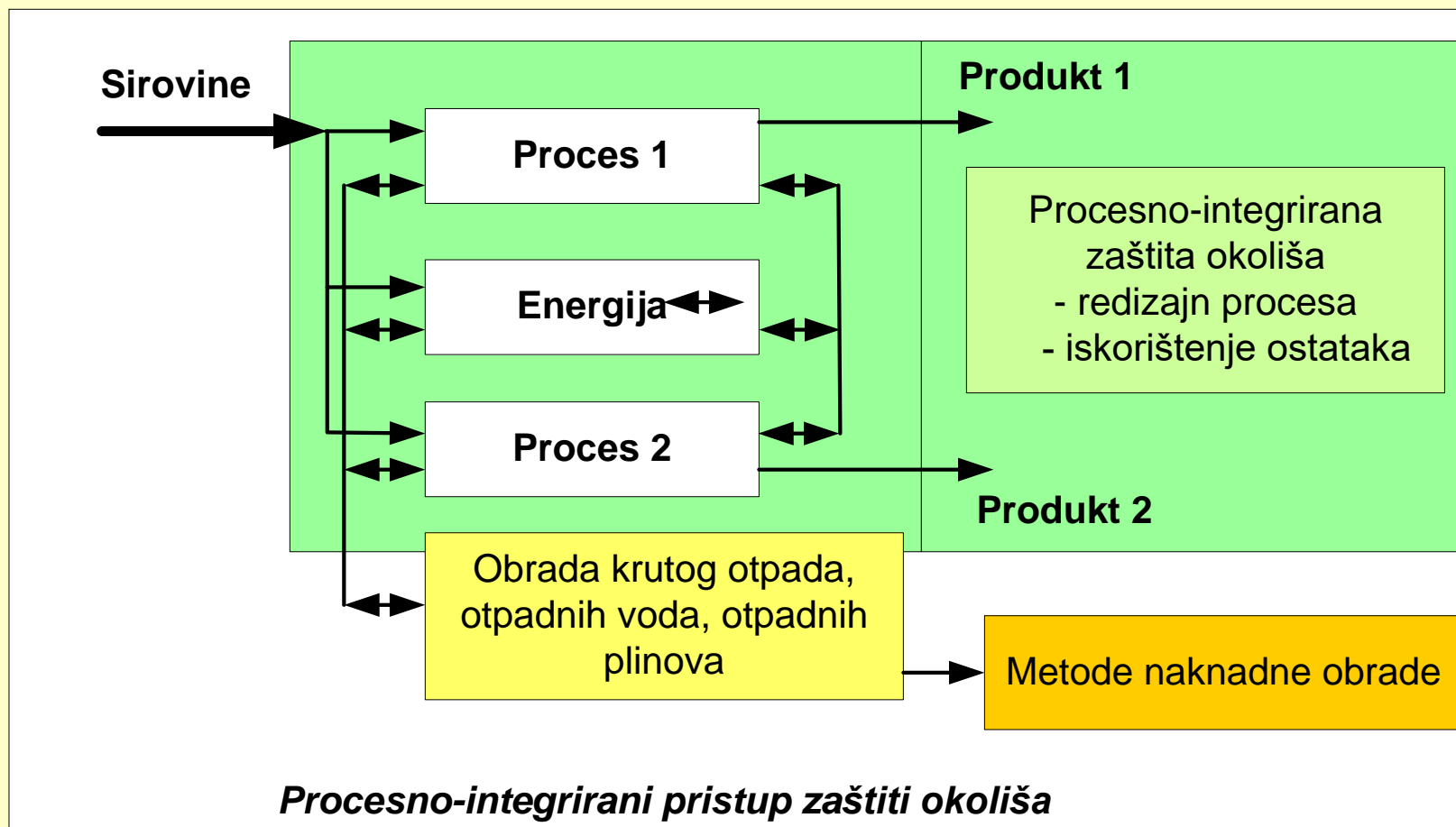
A. Procesne specifične mjere:

1. smanjenje nastajanja onečišćivala tijekom samog procesa
2. ako se ne može izbjeći nastajanje onečišćivala, značajke onečišćivala moraju biti takve da je moguće njihovo uklanjanje pomoću nekog fluida nosioca
3. primjena fluida nosioca treba se svesti na najmanju moguću mjeru (npr. da se izbjegnu problemi korozije i sl.) i dr.

- **Troškovi pročišćavanja odnosno uklanjanja onečišćivala** rastu sa smanjenjem njihove koncentracije u fluidu nosiocu i sa porastom protoka plina nosioca.
- **Troškovi** su povezani sa **veličinom uređaja i energetskeim zahtjevima** vezanim uz uporabu odgovarajućeg uređaja.

B. Mjere poboljšanja na uređajima i procesnom postrojenju:

Uređaji u kojima se provodi pretvorba sirovina u konačne produkte, kao i uređaji za pročišćavanje ispušnih/otpadnih tokova moraju biti **pravilno dimenzionirani** tako da uvjeti u svakom elementu poprečnog presjeka ili volumena budu isti; bitno je **izbjegavanje mrtvih volumena**, itd.



Primjena otpadnih tokova iz pojedinih procesa kao sirovina u drugim proizvodnim procesima ili pri proizvodnji energije za druge proizvodne stupnjeve

B) Sekundarni pristup

⇒ uporaba različitih metoda i postupaka naknadne obrade otpadnih tokova (engl. *end-of-pipe treatment*)

a) *postupci uporabe*

- zasnivaju se na uklanjanju pojedinih sastojaka iz otpadnih plinova i njihovom recikliranju u izvorni proces ili na njihovoj ponovnoj uporabi u drugim procesima u obliku polaznih sirovina ili kao izvor energije (apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija, membranska separacija i sl.)

b) postupci razgradnje

koriste se za uklanjanje štetnih sastojaka iz otpadnih plinova bez pronalaženja njihove ponovne uporabne vrijednosti

b1. postupci oksidacije/spaljivanja

- visokotemperaturna (nekatalitička) oksidacija/spaljivanje,
- katalitička oksidacija/spaljivanje,

b2. biološka obrada

- biofiltracija,
- bioapsorpcija,
- pročišćavanje kroz prokapni sloj s biomasom i dr.

PREGLED METODA ZA PROČIŠĆAVANJE OTPADNIH PLINOVA IZ STACIONARNIH (NEPOKRETNIH) IZVORA

1. UKLANJANJE SUSPENDIRANIH ČESTICA (AEROSOLA) - otprašivanje:

A. Mehaničke metode odvajanja (separacije):

A1) *suhi procesi* (sedimentacija gravitacijom, centrifugalna sedimentacija, filtracija i sl.) - uređaji za suho otprašivanje

A2) *mokri procesi* (procesu skrubiranja ili pranja) – uređaji za mokro otprašivanje (skruberi)

B. Fizičke metode odvajanja (separacije):

B1) elektrostatska precipitacija/taloženje (ESP)

B2) akustička koagulacija i dr.

A1) *Suhi procesi*

Djelovanje različitih sila:

- a) gravitacijska sila* (npr. gravitacijski sedimentatori, 40-50 %)
- b) masena sila ili sila inercije* (npr. ciklon - djelovanjem centrifugalne sile čestice se separiraju iz pl. faze, ca. 90 %)
- c) površinska sila ili sila adhezije* (npr. vrećasti filtri)
- d) električna sila* (npr. pločasti separator)

A2) *Mokri procesi*

- uvođenje kapljevine u struju onečišćenog plina \Rightarrow prijenos onečišćenja iz plinske faze u kapljevину
- ovi procesi se primjenjuju kad je volumen onečišćene kapljevine malen i kad je dostupno postrojenje za obradu otpadnih voda (oprez: obrada otpadnih voda ponekad je izvor emisija u zrak, npr. VOC-a)
- primjena skrubera (uređaja za pranje plinova) zahtjeva smanjenje temperature plina da bi se spriječilo isparavanje i da bi se razdvojile kapi kapljevine od plina nakon uklanjanja čestica (veličina kapi \gg veličine čestica)
- različite izvedbe mokrih procesa otprašivanja (uglavnom postupci skrubiranja), koji se mogu koristiti i za uklanjanje plinovitih onečišćivala, odnosno za kombinirano uklanjanje krutih čestica i plinovitih onečišćenja
- učinkovitost iznosi ca. 80 %

2. UKLANJANJE PLINOVITIH I OSTALIH ONEČIŠĆIVALA ZRAKA

Postupci oporabe

apsorpcija

adsorpcija

kondenzacija

membranska
separacija

spaljivanje:
topl. ili kat.

biološka
obrada

Postupci razgradnje

APSORPCIJA U KAPLJEVINI

koristi se za uklanjanje SO_2 , H_2S i ostalih S-komponentata, NO_x , NH_3 , kiselih plinova (HCl , HF i H_2SO_4), CO , CO_2 , različitih organskih spojeva (fenoli, formaldehid, hlapljiva otapala topljiva u vodi, itd.), kontrola mirisa

apsorbenti:

H_2O , NH_4OH , alkalne otopine, suspenzije Ca-hidroksida, oksida mangana i magnezija, MgSO_4 , etanolamini i dr.

- najčešće punjene **apsorpcijske kolone** (berlova sedla, rashingovi prstenovi i dr.)
- zahtjev za velikom površinom (tanak film kapljevine)
- mali pad tlaka, mala zadržka kapljevine
- ciklički rad; apsorber se regenerira (zagrijavanjem ili pod tlakom)
- uređaji su slični onima koji se koriste za mokro uklanjanje aerosola
- ekonomičnost

ADSORPCIJA NA KRUTINI

- koristi se za uklanjanje ili oporabu toksičnih organskih i sl. spojeva (benzen, etanol, freoni), uklanjanje VOC, Hg para, kontrola mirisa, sušenje procesnih plinova, itd.

- provodi se u **reaktorima/adsorberima** s nepokretnim ili s vrtložnim slojem adsorbensa i sl. uređajima

Uobičajeni adsorbenti/adsorbensi:

- aktivni ugljen,
- silika gel,
- prirodni i sintetski zeoliti...

Zahtjevi za adsorbent/adsorbens:

- veliki adsorpcijski kapacitet
- selektivnost
- termička otpornost
- zadovoljavajuće mehaničke značajke
- mogućnost regeneracije

PROČIŠĆAVANJE PLINOVA KATALITIČKIM METODAMA – procesi spaljivanja uz uporabu katalizatora

- komponente prisutne u plinu prevode se u ekološki prihvatljive komponente ili u komponente koje su mogu lako ukloniti iz plinova
- koristi se za nisko-temperaturnu oksidaciju toksičnih organskih komponenata, CO, NO_x, SO₂, H₂S i dr.
- katalitička adsorpcija - kada se plinovi uklanjaju na katalizatoru koji istovremeno ima ulogu adsorbenta

T: 533-813 K

Metode razgradnje

TERMIČKE (TOPLINSKE) METODE

- procesi spaljivanja bez uporabe katalizatora

- koriste se za obradu plinova koji sadrže alkohole, etere, estere, ketone, alifatske i aromatske ugljikovodike, organske kiseline i dr. komponente *kada njihovo uklanjanje i recikliranje nije moguće ili nije potrebno*
- postupak se provodi u uređajima za spaljivanje pri temperaturama **T: 923-1173 K** i vremenu zadržavanja plina u reakcijskoj zoni od 0,5-0,7 s
- protoci obično iznose od 2-25 000 m³/h; stupanj čistoće koji se postiže: 95 %

- u nekim slučajevima provodi se *izgaranje u neposrednom plamenu* - kada je koncentracija gorive organske komponente blizu niže točke zapaljivosti
- kada je koncentracija nečistoće ispod niže točke zapaljivosti potrebnu količinu topline treba nadoknaditi dovođenjem pomoćnog ogrjevnog plina u plinsku struju koja se želi pročistiti, a nakon toga plinovi se odvede u izmjenjivače topline da bi se iskoristila nastala toplina i smanjila potreba za dodatnim gorivom

Metode razgradnje

BIOLOŠKA OBRADA OTPADNIH PLINOVA

- plinoviti reaktanti se prevode u manje štetne ili čak bezopasne spojeve *djelovanjem mikroorganizama*
- sve vrste anorganskih i organskih onečišćivala se mogu ukloniti pomoću odgovarajućih mikroorganizama
- uglavnom se primjenjuje za uklanjanje organskih spojeva
- proces uglavnom ograničen na *niske koncentracije onečišćivala*
- izuzetno pogodna *za uklanjanje neželjenih mirisa*
- koristi se za uklanjanje: etanola, merkaptana, fenola, krezola, indola, masnih kiselina, aldehida, ketona, CS₂, amonijaka, amina i dr.

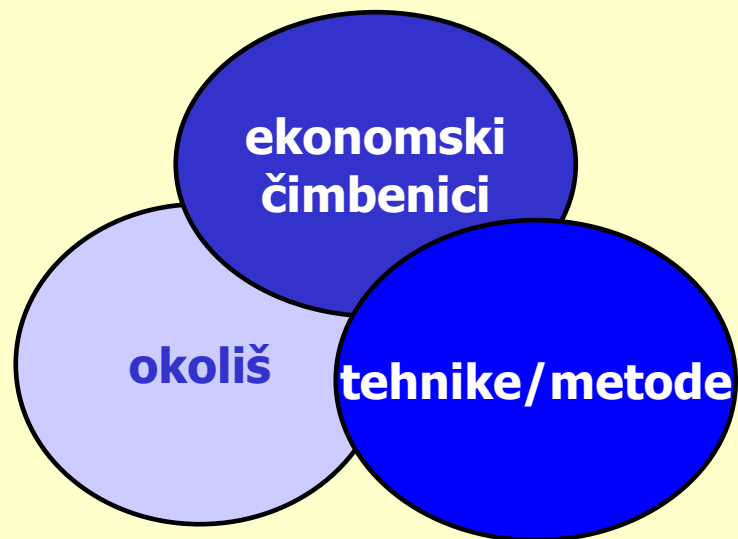
Biološka obrada otpadnog plina općenito se sastoji od sljedeća dva stupnja:

1. Prijenos organskog spoja iz plinske faze u tekuću fazu (uglavnom voda) procesima: apsorpcije, adsorpcije
2. Mikrobiološka obrada otpadnih voda

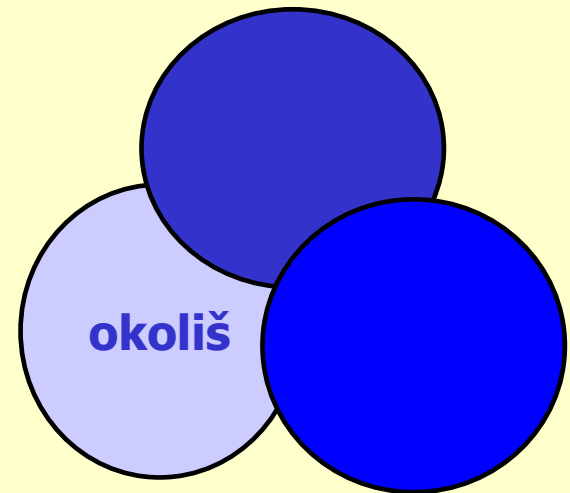
Izbor odgovarajuće metode obrade otpadnih plinova zavisi o:

- sustavu na koji se primjenjuje
- fizičkim i ostalim značajkama onečišćivala (veličina, oblik, raspodjela, gustoća, ljepljivost, korozivnost, reaktivnost, toksičnost, zapaljivost, viskoznost, vlažnost...)
- agregatnom stanju onečišćivala
- stupnju disperznosti onečišćivala u atmosferi
- kemijskom sastavu onečišćivala
- koncentraciji onečišćivala

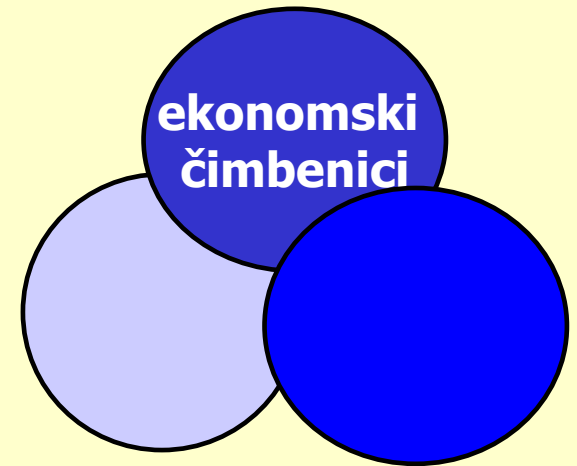
Što još utječe na izbor odgovarajuće metode?

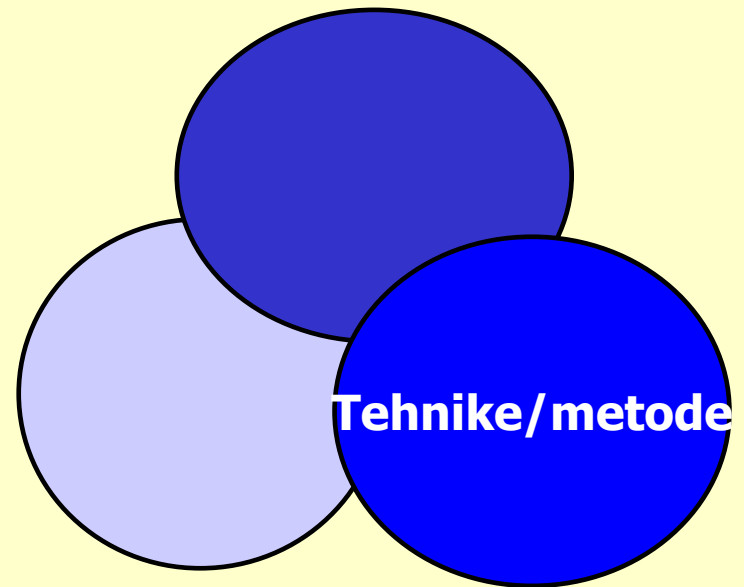


- lokacija uređaja za pročišćavanje
- dostupni prostor
- uvjeti u okruženju
- dostupnost potrebnih resursa (npr. energija, voda i dr.) i pomoćnih uređaja (obrada otpadnih voda, odlaganje otpada i dr.)
- maksimalno dozvoljene emisije u zrak (ograničenja s obzirom na zakonske propise)
- uklapanje u okoliš
- utjecaj primijenjenog sustava za smanjenje onečišćenja zraka na nastajanje otpadnih voda i krutog otpada
- utjecaj primijenjenog sustava na razinu buke u okolišu

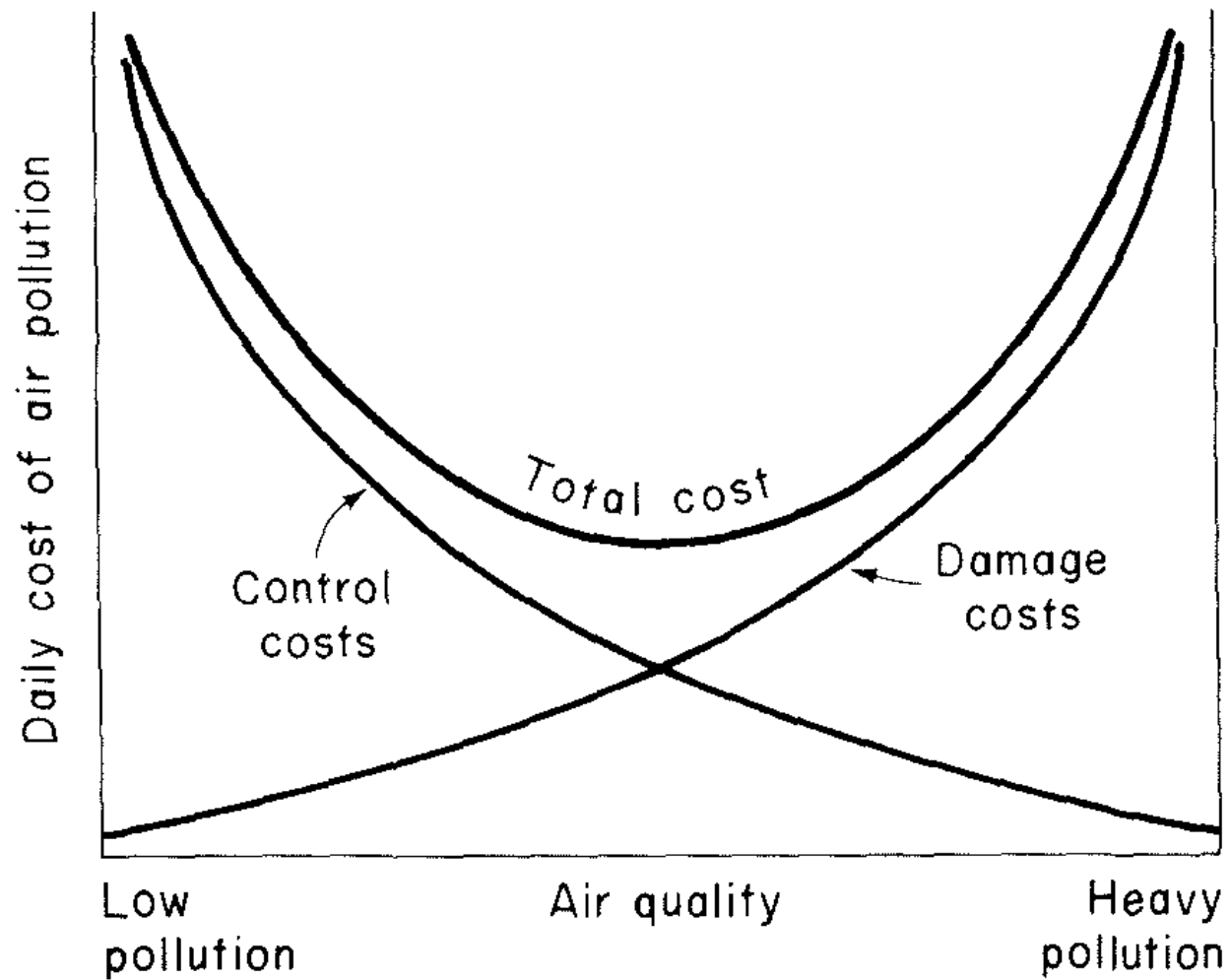


- kapitalni troškovi (uređaji, instaliranje, dostupne tehnike)
- radni troškovi (pomoćni uređaji, održavanje i dr.)
- očekivani vijek trajanja uređaja





- značajke onečišćivala (fizička i kemijska svojstva, koncentracije, oblik i veličina čestica i dr.)
- značajke plinskih struja (volumni protoci, temperatura, vlažnost, sastav, viskoznost, gustoća, reaktivnost, zapaljivost, korozivnost, toksičnost i dr.)
- izvedba i radne značajke određenog sustava (veličina, masa, učinkovitost i dr.)



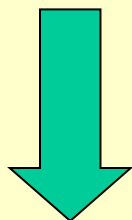
UKLANJANJE SUSPENDIRANIH ČESTICA IZ OTPADNIH PLINOVA - OTPRAŠIVANJE

1. Metode koje se zasnivaju na primjeni vanjske sile

gravitacijski
sedimentatori
($d_p > 50 \mu\text{m}$)

*smanjenje
veličine
čestice*

cikloni i
centrifuge



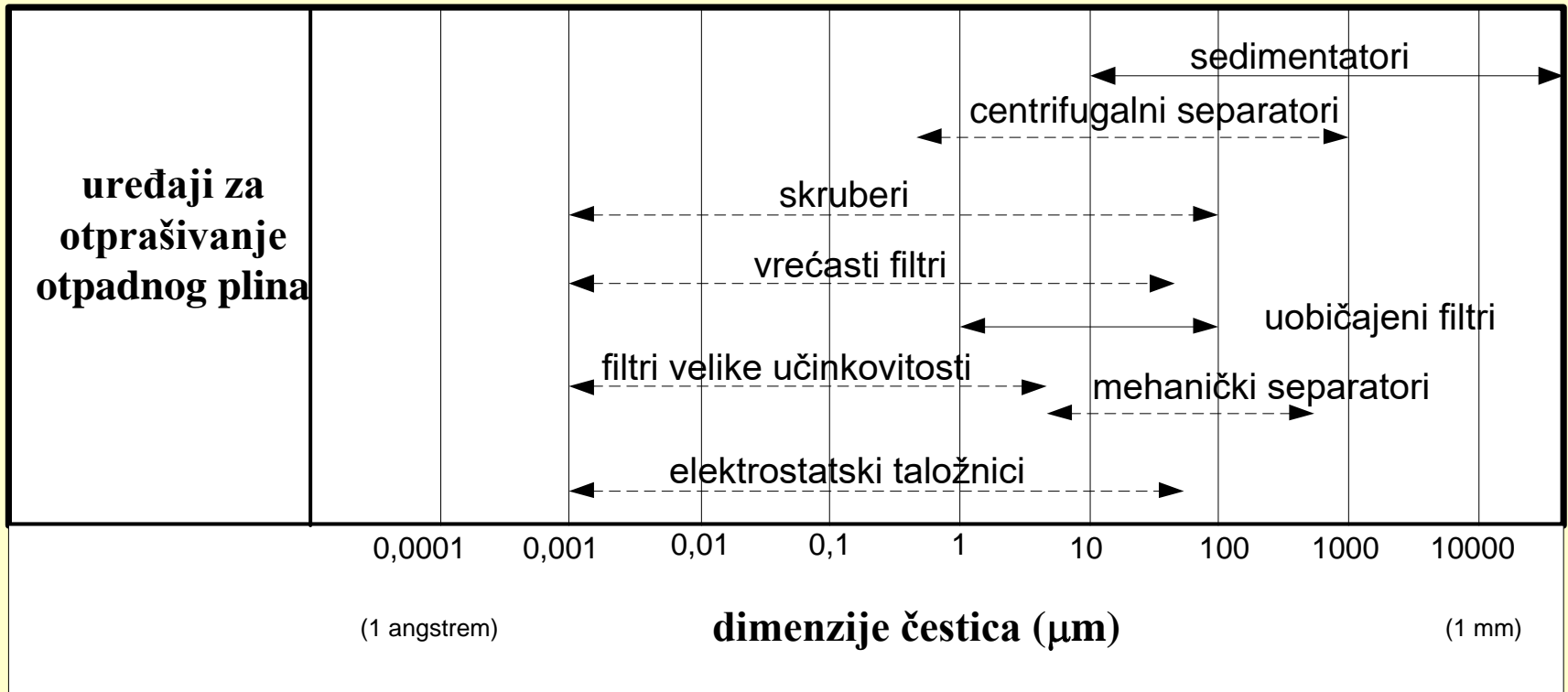
elektrostatski
precipitatori (ESP) ili
elektrofiltri,
akust. separacija
($d_p < 2-3 \mu\text{m}$)

2. Metode koje se zasnivaju na uporabi prepreke/pregrade

vrećasti filtri
keramički filtri
filtri sa zrnatim slojem

mokri skruberi (npr. vodena
zavjesa)
($d_p < 2-3 \mu\text{m}$)

Područje primjene metoda otprašivanja s obzirom na karakteristične dimenzije čestica



Parametri koji utječu na uklanjanje suspendiranih čestica

Proces:

- temperatura
- tlak
- protok plina
- mas. koncentracija čestica
- vlažnost
- željena učinkovitost
- dozvoljeni pad tlaka
- ...

Čestica:

- veličina i raspodjela veličina čestica
- oblik čestica
- značajke površine čestica
- kemijski sastav:
 - sadržaj C
 - sadržaj alkalnih elemenata
 - sadržaj sumpora
 - sadržaj ostatka
- točka taljenja, točka mekšanja..
- kemijska stabilnost
- gustoća, korozivnost, toksičnost....

Što je potrebno poznavati prilikom izbora odgovarajuće metode?

Gravimetrijski sastav (raspodjela veličina čestica)

$$\eta = \sum \eta_j m_j$$

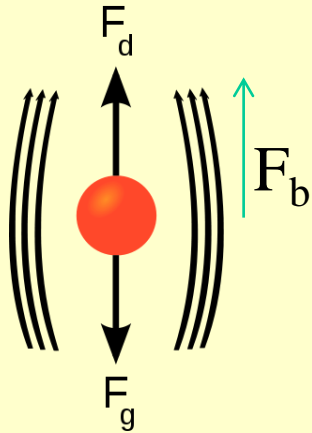
η – ukupna učinkovitost

η_j – učinkovitost s obzirom na odgovarajuću frakciju

m_j – maseni udio čestica u pojedinom veličinskom području

Ekvivalentni promjer čestica

Gibanje čestica u fluidu (otpor oblika, vanjske sile, brzina taloženja)



$$F_g = mg = V(\rho_{\check{c}} - \rho_f)g$$

vanjska sila (gravitacija)

$$F_b = (\rho_{\check{c}} - \rho_f)Vg$$

sila uzgona

$$F_D = 3\pi\eta d_{\check{c}}v = c_D \frac{Av_t^2 \rho_f}{2}$$

sila otpora (inercijski otpor)

$$F_D = f(v, \rho, \eta, d, \psi)$$

$$A = \frac{d_{\check{c}}^2 \pi}{4} \quad V = \frac{d_{\check{c}}^3 \pi}{6} \quad \rho_{\check{c}} \gg \rho_f$$

$$F_g = F_b + F_D$$

$$V\rho_{\check{c}}g = (\rho_{\check{c}} - \rho_f)Vg + c_D \frac{Av_t^2 \rho_f}{2}$$

$$v_t = \sqrt{\frac{2Vg(\rho_{\check{c}} - \rho_f)}{c_D A \rho_f}}$$

$$v_t = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{d_{\check{c}} g (\rho_{\check{c}} - \rho_f)}{c_D \rho_f}}$$

Newton

- oblik (veličina) čestice
- vrsta fluida
- brzina gibanja
(odnos sila trenja i sila inercije)

Gibanje krutih čestica u plinovima zavisi o njihovim karakterističnim dimenzijama

- *Molekularna kinetička grupa:*

čestice čiji je promjer \ll od srednjeg slobodnog puta molekule plina \rightarrow *Brownovo gibanje čestica*

- *Cunninghamova grupa:*

čestice čiji je promjer \sim srednjem slobodnom putu molekule plina

- *Stokesova grupa:*

čestice čiji je promjer \gg srednjeg slobodnog puta molekule plina

$$v_t = \frac{1}{18} \frac{d_c^2 (\rho_c - \rho_f) g}{\eta}$$

Otpor oblika (inercijski otpor) pri gibanju čestice u odnosu na fluid

$$F_D = c_D A \frac{v_t^2 \rho_f}{2} \quad *$$

F_D – sila otpora, N

c_D – faktor otpora pri relativnom gibanju čestica u fluidu,

A – površina poprečnog presjeka čestice, m^2

ρ_f – gustoća fluida, kg/m^3

v_r – relativna brzina padanja (taloženja), m/s

Određivanje c_D (pokazatelj gubitka energije pri strujanju)

- funkcija oblika čestice i brzine strujanja (Re)

$$Re = \frac{v_t d_{\check{c}} \rho_f}{\eta}$$

a) $Re < 1$ (2), Stokesov zakon:

$$F_D = 3\pi \eta d_{\check{c}} v_t \quad **$$

$$A = \frac{d^2 \pi}{4}$$

$d_{\check{c}}$ – promjer čestice, m

η (μ) – viskoznost fluida, kg/ms

- izjednačavanjem * i **:

$$c_D = \frac{24}{Re} \quad (Re < 1)$$

b) za Re > 1:

(Theodore i Buonicore, 1976)

b1)
$$\log c_D = 1.35237 - 0.60810(LRe) - 0,022961(LRe)^2 +$$
$$+0,098938(LRe)^3 + 0,041528(LRe)^4 - 0,032717(LRe)^5$$
$$+0,007329(LRe)^6 - 0,0005568(LRe)^7;$$

$$LRe = \log(Re)$$

oblik kugle
Re: do 10^5

b2)

$$c_D = \alpha Re^{-\beta}$$

<u>Re</u>	<u>α</u>	<u>β</u>
< 2.0	24.0	1.0
2–500	18.5	0.6
500–200000	0.44	0.0

c) za $0,3 < Re < 1000$

$$c_D = \frac{24}{Re} \left(1 + 0,14 Re^{0,7} \right)$$

Granična veličina čestica za koje se može primijeniti Stokesov zakon

d) Kad je čestica mala, npr. $d_c < 1 \mu\text{m}$ (ili usporedive veličine) u odnosu na srednji slobodni put molekula plina λ :

Cunninghamov korekcijski faktor, C (ili C_f)

$$C = 1 + 2,0 \frac{\lambda}{d_p} \left[1,257 + 0,40 \exp(-0,55 d_p / \lambda) \right]$$

- teorijsko izračunavanje

$$\lambda = \frac{\mu}{0,499 P \sqrt{8M / \pi RT}}$$

Wark i Warner, 1981.

λ – srednji slobodni put molekula fluida, m

P – apsolutni tlak, Pa

R – opća plinska konstanta, J/(mol K)

M – molekularna masa, g/mol

μ – apsolutna viskoznost, kg/m s

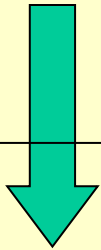
Brzina taloženja ($d_c < 1 \mu\text{m}$):

$$v_t = \frac{1}{18} \frac{d_c^2 (\rho_c - \rho_f) g}{\eta} C$$

“zadržka”

Vrijednosti *Cunnighamovog korekcijskog faktora, C* pri 1 atm i 25 °C za različite veličine čestica:

$d_p, \mu\text{m}$	C
0,01	22,5
0,05	5,02
0,10	2,89
0,5	1,334
1,0	1,166
2,0	1,083
5,0	1,033
10,0	1,017



korigirane vrijednosti otpora oblika, c_D za male čestice:

$$c'_D = \frac{c_D}{C} = \frac{24}{C(\text{Re})}$$

C - Cunnighamov korekcijski faktor

- *empirijske vrijednosti*

- kod čestica $d_c < 1 \mu\text{m}$ potrebna je korekcija s C , a kod veličina $> 5 \mu\text{m}$ nije neophodna, jer u tom slučaju C teži k jedinici!)

e) *Cunnighamov korekcijski faktor, C – pojednostavljen izraz:*

$$C = 1 + \left(2A \frac{\lambda}{d_p} \right)$$

$$A = 1,257 + 0,40 e^{-1,1d_p / 2\lambda}$$

λ - srednji slobodni put molekule u fluidu ($6,3 \cdot 10^{-6}$ cm za zrak)

Brzina padanja čestica u fluidu (brzina taloženja):

$$v_t = \frac{1}{18} \frac{d_{\check{c}}^2 (\rho_{\check{c}} - \rho_f) g}{\eta}$$

Stokesov zakon – brzina padanja/sedimentacije čestica u fluidu $(\rho_{\check{c}} - \rho_f) \approx \rho_{\check{c}}$

Gibanje čestice u **zraku** kod $p=1$ atm i $T=293$ K

$$\eta = 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ kg/ms}$$

$$\rho_f = 1,21 \text{ kg/m}^3$$

$$\nu = 15,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$



$$Re \leq 1, \rho_{\check{c}} > \rho_f$$

$$d \leq \frac{0,304}{\sqrt[3]{\rho_{\check{c}}}} [\text{mm}]$$

- s obzirom da je $\rho_{\check{c}}$ reda veličine 10^3 kg/m^3 , **promjer čestice mora biti manji od $d = 0,03 \text{ mm}$ ($30 \mu\text{m}$) da bi se mogao primijeniti Stokesov zakon**

Pojednostavljeni izrazi za brzinu taloženja, v_t

a) u Stokesovom području ($Re < 1$, $d_{\check{c}} < 30 \mu m$)

$$v_t = \frac{1}{18} \frac{d_{\check{c}}^2 (\rho_{\check{c}} - \rho_f) g}{\eta}$$

b) u prijelaznom području

$$v_t = 0,153 \frac{g^{0,71} d_{\check{c}}^{1,14} \rho_{\check{c}}^{0,71}}{\mu^{0,43} \rho^{0,29}}$$

c) u Newtonovom području

$$v_t = 1,74 \left(\frac{g d_{\check{c}} \rho_{\check{c}}}{\rho} \right)^{0,5}$$

ili

$$v_t = \sqrt{\frac{4 d_{\check{c}} g (\rho_{\check{c}} - \rho_f)}{3 c_D \rho_f}}$$

$$K = d_{\check{c}} \left(\frac{g (\rho_{\check{c}} - \rho) \rho}{\mu^2} \right)^{1/3}$$

**K - bezdimenzijska konstanta
koja određuje područje**

$K < 3,3$ - Stokesovo područje

$3,3 < K < 43,6$ – prijelazno područje

$43,6 < K < 2360$ – Newtonovo područje

Larocca and Theodore (1987.) - faktor korekcije W (bezdimenzijski broj) koji omogućava proračun promjera čestice ako je poznata (ili zadana) brzina taloženja, v

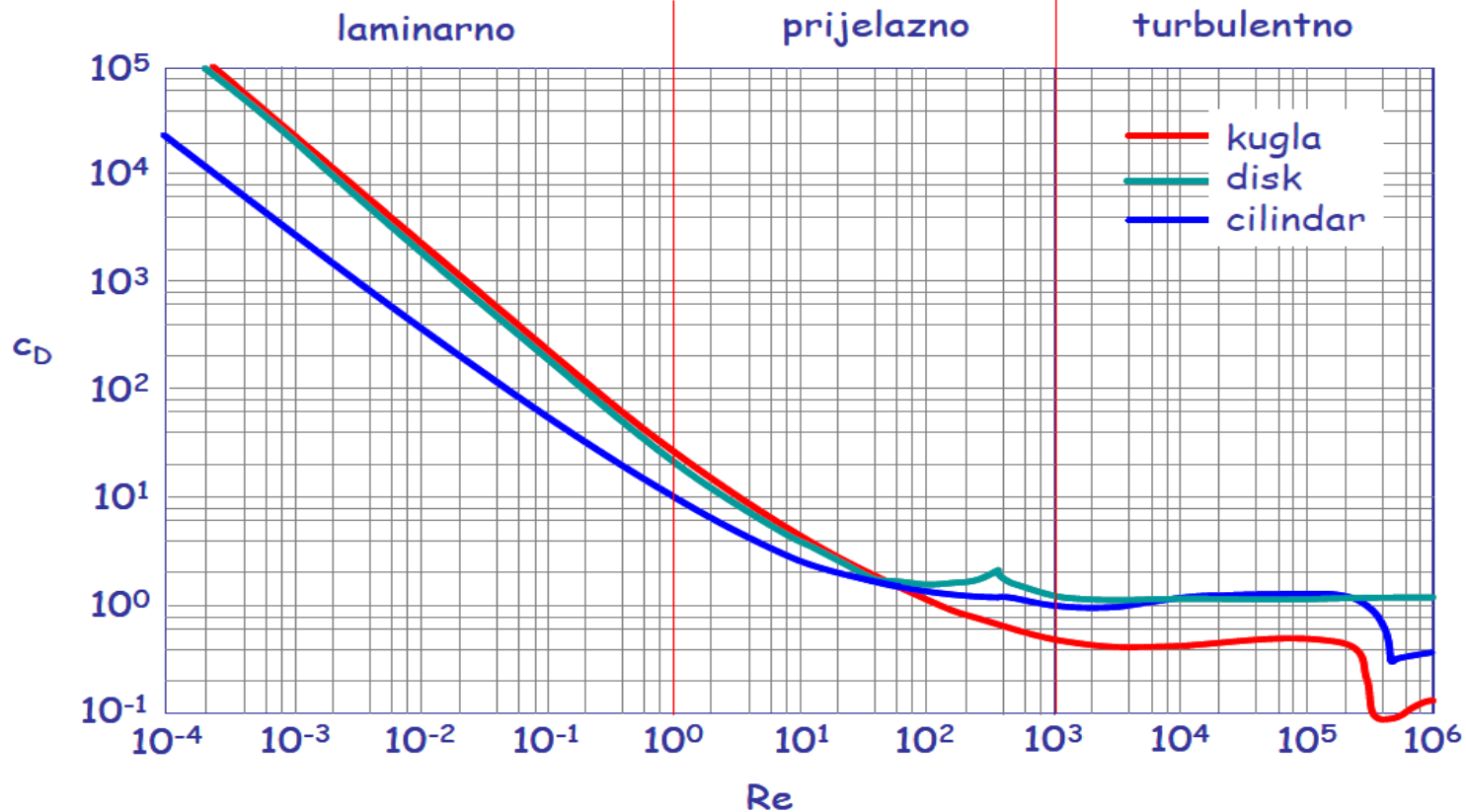


$$W = \frac{v^3 \rho^2}{g \mu \rho_c}$$

$W < 0,222$ - Stokesovo područje

$0,222 < W < 1514$ – prijelazno područje

$1514 < W$ – Newtonovo područje



STOKES

$$Re < 1$$

$$c_D = \frac{24}{Re}$$

$$v_t = \frac{1}{18} \frac{d_{\check{c}}^2 (\rho_{\check{c}} - \rho_f) g}{\eta}$$

$$0,3 < Re < 1000$$

$$c_D = \frac{24}{Re} \left(1 + 0,14 Re^{0,7} \right)$$

NEWTON

$$Re > 1000$$

$$c_D \approx 0,44 \quad (\pm 13 \%)$$

$$v_t = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{d_{\check{c}} g (\rho_{\check{c}} - \rho_f)}{c_D \rho_f}}$$

Uređaji za uklanjanje suspendiranih čestica - prednosti i nedostaci

a) uređaji koji se zasnivaju na mehaničkim metodama:

- jeftiniji od ostalih
- umjereno učinkoviti
- dobri za uklanjanje krupnijih čestica (koriste se za predobradu, posebice kad su prisutne velike količine čestica u otpadnim plinovima)
- vrećasti filtri učinkovitiji od ostalih, ali su skupi; ograničeni na suhe plinove, a mogu se koristiti pri niskim temperaturama; prihvatljivi za različite vrste onečišćivala
- elektrofiltri se mogu koristiti za obradu pri velikim volumnim protocima; jako učinkoviti; nisu prihvatljivi za obradu u uvjetima promjene procesnih radnih uvjeta

b) uređaji koji se zasnivaju na mokrim metodama:

- velika učinkovitost
- mogu se koristiti za istovremeno uklanjanje plinovitih i čvrstih čestica
- visoki troškovi rada (velik pad tlaka)
- dovode do nastajanja mulja što može dovesti do dodatnih problema s odlaganjem mulja