

**Uklanjanje plinovitih
onečišćenja iz onečišćenoga
zraka**

Značajke plinova i para: sličnosti i razlike

Procesi oporabe

- **apsorpcija** u prikladnoj kapljevini (H₂S, SO₂, HCl, VOC...)
- **adsorpcija** na prikladnoj krutini (VOC)
- **kondenzacija** para (VOC)
- **membranska separacija** (VOC)

Procesi razgradnje

- **Kemijska razgradnja** (redukcija/oksidacija) (katalitička ili nekatalitička, selektivna ili neselektivna)
- **Biološka razgradnja**

Značajke plinova i para

- razlika između **plina** i **pare**

Sličnosti:

- sastoje se od odvojenih molekula u slobodnom kretanju
- ekspaniraju i teže ispuniti prostor u kojem se nalaze
- pokazuju tlak u svim smjerovima
- nalaze se u plinovitom agregatnom stanju

Razlike:

- unutarnja energija molekula
- **komponenta u plinovitom stanju smatra se plinom ako je daleko od područja karakterističnog za tekuću fazu (temperatura > kritične točke pri kojoj ta komponenta može kondenzirati)**
- **para – komponenta u plinovitom stanju koja je blizu područja karakterističnog za tekuću fazu; para može postojati pri T blizu točke kapljišta; lako se može adsorbirati na površinu ili kondenzirati u kapljevitu fazu**

Značajke plinova i para

- ponašanje **plinova** može se precizno predvidjeti primjenom zakona o idealnim plinovima
- ponašanje **koncentriranih para** može znatno odstupati od ponašanja idealnog plina

Plinovi: SO₂, NO, NO₂, CO i dr.

Pare: većina hlapljivih org. spojeva (VOC) su pare

(izuzetak su: metan, etan, etilen i dr. VOC s malom točkom vrenja)

realni plinovi \Rightarrow utjecaj molekularnih interakcija na ponašanje plina

kako $p \downarrow \Rightarrow$ utjecaj molekularnih interakcija $\downarrow \Rightarrow$ *idealni plin (nema intermolekularnih sila privlačenja)*

- unutarnja energija idealnog plina je u obliku kinetičke energije, a promjena unutarnje energije je $f(T)$
- često korištena aproksimacija id. plinova pri proračunima do umjerenih tlakova
- ponašanje plinova opisuje se jednostavnim izrazima:

opća plinska jednadžba: $pV = nRT = NkT$

n - broj molova

p – tlak

V- volumen

T – temperatura

R- opća plinska konstanta (8,3145J/mol K)

N- broj molekula

k- Boltzmanova konstanta ($1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)

= R/N_A (Avogadrov broj, $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$)

Tlak pare

- tlak čiste komponente u pl. fazi u ravnoteži s kapljevinom pri određenoj temperaturi
- mjera hlapljivosti određene tekućine
- naglo raste s porastom T

Antoine:

$$\log p_i = A_i + \frac{B_i}{C_i + T}$$

p_i – tlak pare čiste kapljevine i

T - temperatura

A_i, B_i, C_i – Antoineove konstante za komponentu i

(dostupne u termodinamičkim tablicama)

Raultov zakon: $P = x_A p_A$

- tlak pare smjese zavisi o tlaku pare pojedinačnih komponenata i o njihovom molarnom udjelu

P - rezultirajući tlak pare

x_A - molni udjel komponente A u otopini

p_A - tlak pare čiste komp. A kod iste T i p kao i otopina

tlak pare \neq parcijalni tlak pare u smjesi plinova

$$\bar{p}_i = y_i P$$

Daltonov zakon: $P = p_1 + p_2 + \dots + p_n$

\bar{p}_i (p_1, p_2, p_n)- parcijalni tlak komponente i

y_i – molarni udjel komponente i u plinu

P - ukupni tlak (suma parcijalnih tlakova pojedinačnih komponenata)

Topljivost

- U razrijeđenim otopinama (plinovite i tekuće struje) koncentracije plina i tekućine su linearno povezane

Henryev zakon: $\bar{p}_i = H_i x_i$ (jednadžba pravca s nagibom H)

H_i - Henryeva konstanta (mijenja se s T)

x_i - molni udio/topljivost plina/onečišćivala u otopini (tj. u tekućoj fazi)

\bar{p}_i - parcijalni tlak plina/onečišćivala iznad otopine (u ravnoteži s kapljevnom)

$x_i \uparrow \Rightarrow$ odnos postaje nelinearan
i izraz postaje nevažeći

- **Apsorpcija** – prijenos onečišćenja iz plinske u vodenu fazu (ili neku drugu kapljevину) u kojoj je komponenta topljiva – ako je odgovarajuća kapljevina **voda** proces se najčešće naziva *skrubiranje ili ispiranje* - suprotno od toga je *stripiranje* koje je obično povezano sa spaljivanjem plina koji sadrži uklonjenu komponentu iz otpadne vode ili kontaktiranjem kaplj. smjese s prikladnim plinom u cilju uklanjanja 1 ili više komp. iz kaplj. faze
⇒ **stacionaran proces**
- **Adsorpcija** – selektivno koncentriranje jedne ili više komponenata iz plina na površini mikroporozne krutine, a koristi se za uklanjanje malih koncentracija plina iz otpadnih plinskih struja
⇒ **nestacionaran proces** (zbog akumulacije adsorbirane komponente na površini krutine)

*difuzijski procesi (razlika koncentracija)
limitirani termodinamičkom ravnotežom*

- U praksi su apsorpcija i stripiranje povezani procesi koji se provode u apsorberima i striperima.

Vodeni apsorpcijski sustavi

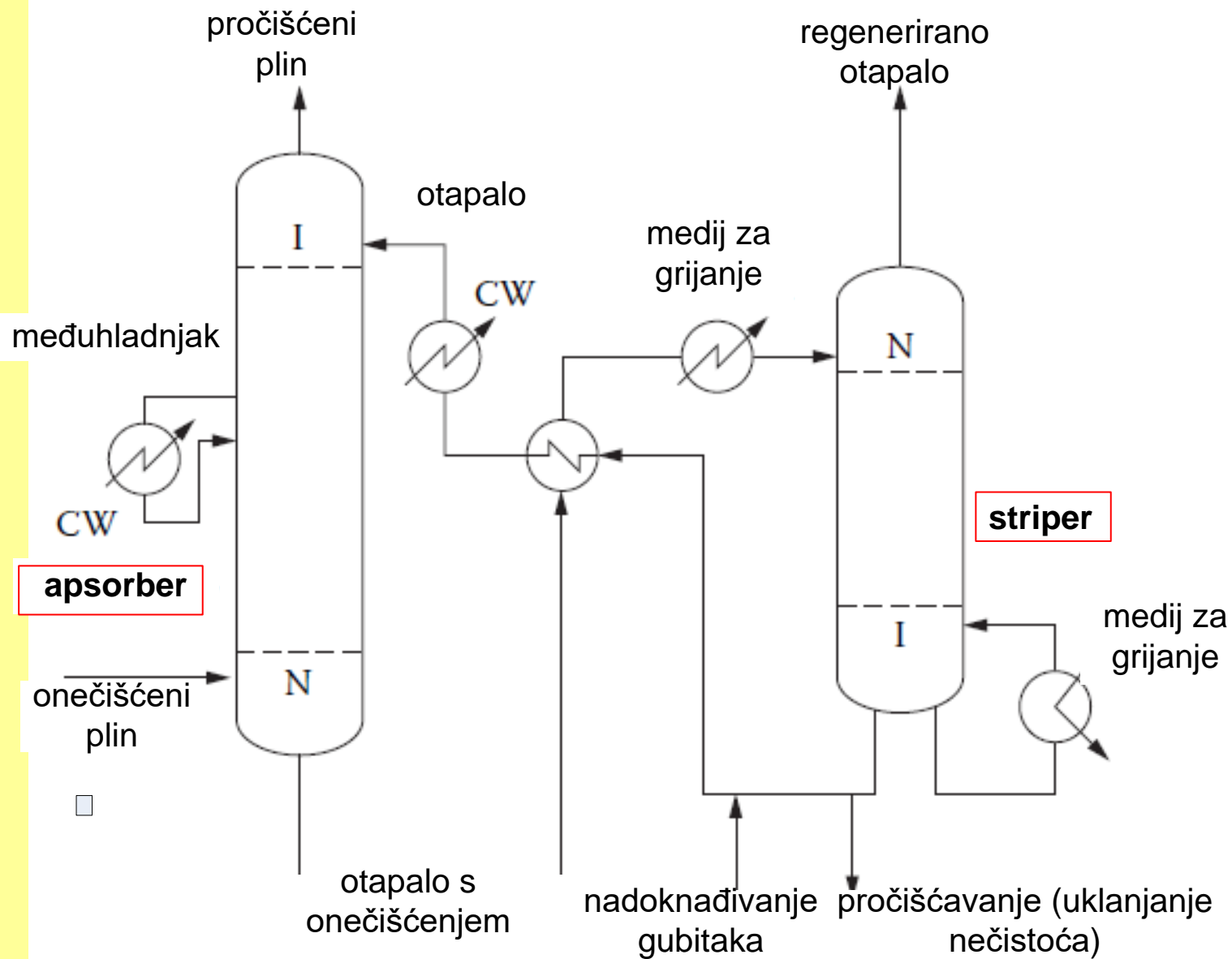
- **Apsorpcija** – jedna od najčešće korištenih tehnika za uklanjanje plinova topivih u vodi (*kiseli plinovi*: HCl, HF, SiF₄ mogu se lako ukloniti, posebice uz dodatak lužine; *manje topivi plinovi* kao što su SO₂, Cl₂, H₂S bolje se apsorbiraju u razrijeđenoj otopini NaOH ili natrijevog bikarbonata (5-10 %). Moguće je i skrubiranje s *otopinama amonijevih soli*; u tom slučaju otpadni plin najprije se dovodi u kontakt s jačom alkalnom otopinom, a zatim s neutralnom ili blago kiselom otopinom da se spriječi gubitak NH₃ i njegovo ispuštanje u atmosferu.

Ne-vodeni apsorpcijski sustavi

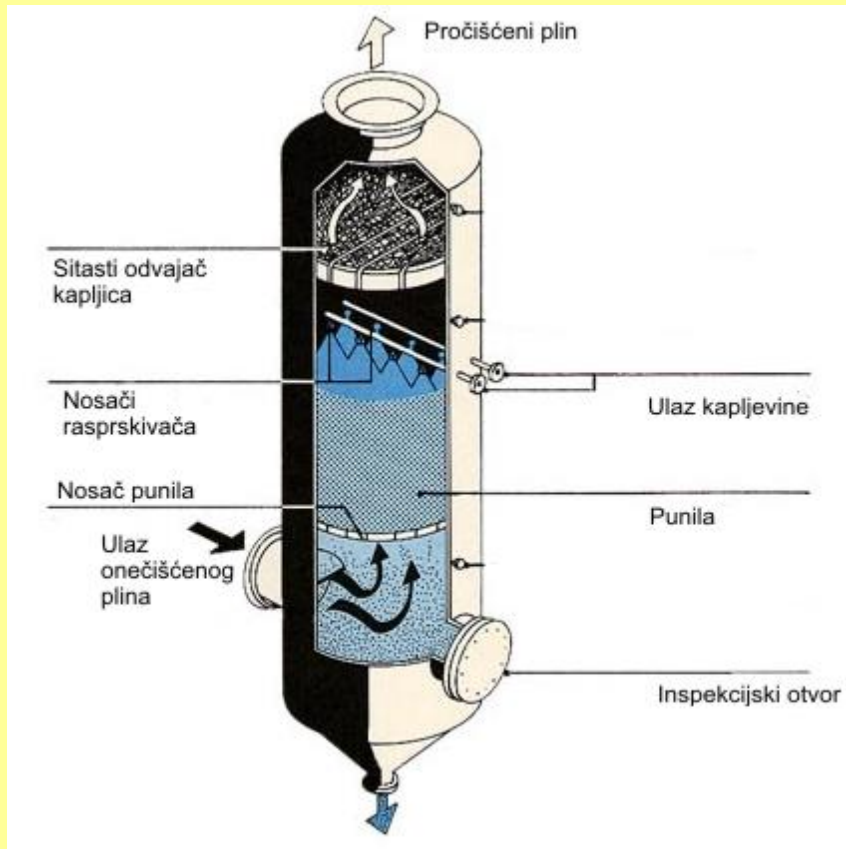
- *Amini* (monoetanol-, dietanol- i trietanolamin; metildietanolamin; i dr.) koriste se za apsorpciju SO₂ i H₂S iz tokova HC-a. Ograničeni su na sustave bez prisutnosti krutih čestica, jer krute čestice mogu dovesti do nastajanja mulja s kojim je teško rukovati.
 - *Organska otapala* mogu biti preferirana otapalo za apsorpciju ugljikovodika i organskih para iz struje plina zbog poboljšane topivosti i mogućnosti miješanja. Niža toplina isparavanja organskih otapala povoljna je s obzirom na potrošnju energije neophodne za regeneraciju otapala.
- Oprez:** otapalo ne smije postati izvor onečišćenja VOC-om, pitanje stabilnosti, otpornosti na oksidaciju i moguće opasnosti od požara i eksplozije.

4 ključna čimbenika o kojima zavisi izvedba postrojenja koje se zasniva na procesima difuzije:

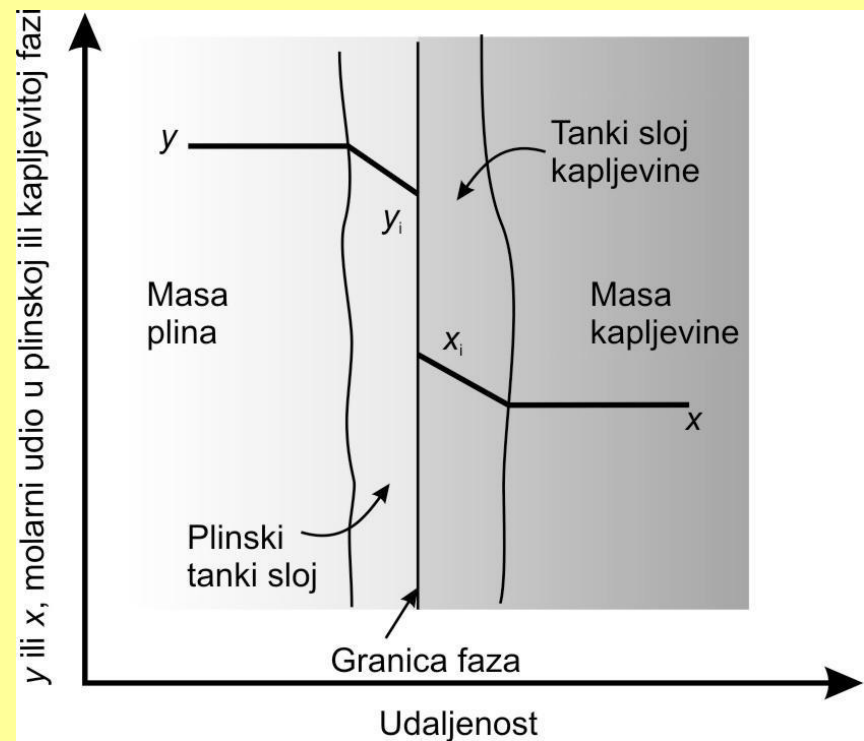
- broj idealnih stupnjeva (ili njihov ekvivalent),
 - dužina (visina) uređaja,
 - površina poprečnog presjeka,
 - potreba za energijom
-
- **Apsorpcija** - prijenos tvari iz plinske u tekuću fazu (ili obrnuto kod stripiranja) zavisi o:
 - *fizičkim značajkama plinske i tekuće faze*
(difuzivnost, viskoznost, gustoća i sl.);
 - *procesnim uvjetima*
(temperatura, tlak, maseni protoci plinske i tekuće faze...)



- **Apsorpcija** - uključuje difuziju tvari iz plinske smjese kroz granični sloj i disperziju u kapljevini
- disperzija ili otapanje apsorbirane tvari u kapljevini može biti povezano s kemijskom reakcijom (koja obično povećava topljivost komponente koja se želi ukloniti) - čest slučaj kod uklanjanja “kiselih plinova”
- kod stripiranja – medij za stripiranje mora biti takav da se može lako fizički ili kemijski prekinuti veza između otopljene komponente i otapala (kapljevine)



Punjena kolona za apsorpciju plina



Shematski prikaz koncentracijskih gradijenata na granicama faza

Apsorpcija

- stara, ali još uvijek važna metoda separacije (razvijena 1920.-1930.)
- princip rada: prijenos tvari (difuzija), glavni mehanizam apsorpcije plina difuzijom je **molekularna difuzija**
- tijekom apsorpcije može biti prisutan i **turbulentan prijenos tvari**; turbulentan prijenos je **mnogo brži** i može se maksimizirati pravilnim dizajniranjem apsorbera
- najveći otpor prijenosu tvari između kapljevine i plina je u laminarnom sloju na granici faza

$$N_A = k_G (p_A - p_{Ai}) = k_L (c_A - c_{Ai})$$

N_A - fluks tvari

p_A, p_{Ai} - parcijalni tlak komp. A u masi plina odnosno u filmu

c_A, c_{Ai} - koncentracija komp. A u kapljevini odnosno u filmu

Apsorpcija

$$N_A = k_G (p_A - p_{Ai}) = k_L (c_A - c_{Ai})$$

$$N_A = K_G (p_A - p_A^*) = K_L (c_A^* - c_A)$$

N_A - fluks tvari A

p_A, p_{Ai} - parcijalni tlak komp. A u masi plina odnosno u filmu

c_A, c_{Ai} - koncentracija komp. A u tekućini odnosno u filmu

p_A^* - ravnotežni parc. tlak komp. A nad otopinom A koncentracije c_A

c_A^* - koncentracija otopine A u ravnoteži s parc. tlakom p_A u masi plinske faze

K_G, K_L - **ukupni koeficijenti prijenosa** koji se trebaju odrediti eksperimentalno

$$p^* = H_A c_A$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_A}{k_L}$$

$H_A \ll 1 \Rightarrow$ komponenta A je vrlo topljiva,
 $K_G \approx k_G \Rightarrow$ **ukupni proces je određen brzinom difuzije kroz granični sloj/film plina**

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_A k_G}$$

$H_A \gg 1 \Rightarrow$ komponenta A je slabo topljiva,
 $K_L \approx k_L \Rightarrow$ **ukupna brzina prijenosa tvari je određena brzinom difuzije kroz granični sloj/film kapljevine**

Apsorpcija

Koristi se za uklanjanje:

- uglavnom za uklanjanje anorganskih para i plinova (H_2S , NH_3 , SO_2 i dr.),
- uklanjanje kiselih plinova topljivih u vodi (HCl , HF , SiF_4)
- uklanjanje VOC-a (metanol, etanol, izopropanol, formaldehid i dr.), CO_2 i sl.
- uklanjanje krutih čestica (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, PM_{HAP}), teških metala

⇒ pogodna za kombinaciju s drugim metodama (adsorpcija, kondenzacija i spaljivanje)

2 osnovne izvedbe procesa apsorpcije

- mokri apsorpcijski sustavi

- suhi apsorpcijski sustavi:

suho-suho (injektiranje praškaste alkalne komponente u onečišćenu plinsku struju)

polusuho (injektiranje koncentrirane suspenzije i naknadno uklanjanje tekuće faze evaporacijom/ispravljanjem)

⇒ **najčešće u kombinaciji s ESP ili vrećastim filtrom**

Primjeri najčešće primjene apsorpcije u zaštiti okoliša

- uklanjanje NH_3 pri proizvodnji mineralnih gnojiva
- uklanjanje SO_2 iz izvora izgaranja
- uklanjanje spojeva topljivih u vodi (npr. aceton, metilni alkohol...)
- kontrola mirisnih plinova (npr. H_2S)...

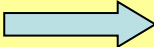
Apsorpcija

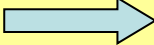
Prikladnost metode zavisi o sljedećim čimbenicima:

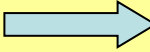
- a) dostupnosti prikladnog otapala/kapljevine (s velikom topljivosti plina u njemu, malog tlaka para i male viskoznosti),
- b) topljivosti onečišćujuće komponente u otapalu (funkcija temperature i pH otapala)
- c) stupnju učinkovitosti koji se želi postići,
- d) koncentraciji onečišćujuće tvari koja se želi ukloniti,
- e) ukupnom kapacitetu potrebnom za rukovanje otpadnim plinom,
- f) dodatnoj vrijednosti uklonjene komponente ili troškovima odlaganja otapala koje se ne može regenerirati

Ukupna učinkovitost: 70 - 99 %

Topljivost onečišćujuće komp. je funkcija temperature, pH otapala, načina/površine kontakta,

T ↓ 

pH ↓ 

p (plinske faze iznad otopine) ↑ 

topljivost raste

topljivost opada

topljivost raste

Usporedba apsorpcije i stripiranja

- apsorpcija: $p \uparrow$ i $T \downarrow$
- stripiranje: $p \downarrow$ i $T \uparrow$

Utjecaj ostalih procesnih uvjeta na proces apsorpcije:

apsorpcija \uparrow : **površina kontakta plin-tekućina \uparrow**

apsorpcija \uparrow : **s porastom koncentracije onečišćivala u plinskoj fazi (ili sa smanjenjem koncentracije onečišćivala u tekućoj fazi)**

apsorpcija \uparrow : **s učinkovitošću stripiranja i recikliranja otapala**

apsorpcija \uparrow : **uz turbulentno miješanje**

Primjena apsorpcijskih metoda

- **oporaba** jedne ili više komponenti iz smjese (npr. uklanjanje propana i butana iz prirodnog plina)
- **proizvodnja željenog produkta**
(npr. proizvodnja HNO_3 apsorpcijom NO_x u H_2O)
- **pročišćavanje** plinskih smjesa s ciljem postizanja određenih zahtjeva ili standarda (npr. uklanjanje acetona iz zraka)
- **separacija i pročišćavanje plinskih smjesa koje sadrže visoke koncentracije VOC-a**, posebice spojeve topljive u vodi, kao što su alkoholi, aceton, formaldehid, kad je potrebno apsorpciju koristiti za uklanjanje opasnih VOC-a, a *uglavnom se kombinira s procesom adsorpcije ili termičkog spaljivanja otpadnog plina*

Kriteriji za izbor apsorbensa (otapala)

- dostupnost i ekonomska prihvatljivost
- hlapljivost (nije dobro ako je prevelika)
- stabilnost (naročito za sustave s recirkulacijom)
- mala korozivnost
- lakoća stripiranja
- mogućnost odlaganja
- prihvatljiv stupanj opasnosti za ljude i okoliš

Različite izvedbe apsorpcijskih postupka:

- ***fizička apsorpcija*** (onečišćujuća tvar otapa se u prikladnom otapalu i tako se uklanja; nema razgradnje onečišćivala)
- ***kemijska apsorpcija*** (naknadna reakcija između onečišćujuće komponente i otapala ili kemikalije prisutne u samom otapalu; onečišćivalo se može neutralizirati ili promijeniti na drugi način, ali ne i potpuno razgraditi)
- ***neutralizacijska apsorpcijska metoda*** (kiseline, lužine)
- ***oksidacijska apsorpcijska metoda*** (lužine u kombinaciji s Na-hipokloritom, ClO_2 , O_3 , H_2O_2 i dr.)

potreba za dodatnim separacijskim procesima

⇒ utjecaj na ekonomičnost procesa skrubiranja!

| Otapalo | Aditiv | Tvar koja se uklanja |
|---------|---|---|
| voda | | HCl, HF, metanol, etanol |
| voda | NaOH | HCl, Cl ₂ , SO ₂ , H ₂ S, HCN, NO ₂ |
| voda | KOH | HF |
| voda | H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ ili HNO ₃ | NH ₃ , amini |

Ca(OH)₂ je jeftiniji od NaOH, ali NaOH je učinkovitiji; međutim ako tijekom procesa nastaju Na-soli one predstavljaju veći problem pri zbrinjavanju od Ca-soli....

Manje uobičajena otapala:

mineralna ulja ili nehlapljiva ulja ugljikovodika

Apsorpcija i kemijska reakcija

- *Primjeri:*

apsorpcija kiselih plinova u alkalnim otopinama

apsorpcija mirisnih plinova u oksidirajućim otopinama

apsorpcija CO₂ i H₂S u otopinama amina (MEA, DEA) i glikola (DEG, TEG), itd.

- **kemijska promjena topljivosti plina**

- **utjecaj kemijske reakcije na brzinu prijenosa tvari teško je predvidjeti!**

- **važni čimbenici:**

 - brzina kem. reakcije,**

 - red reakcije i**

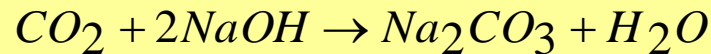
 - reverzibilnost**

Primjeri komercijalne primjene apsorpcijskih metoda s obzirom na tip apsorpcije

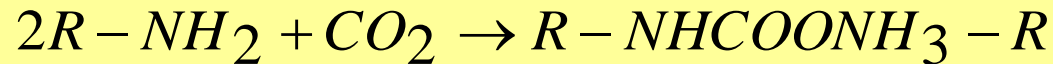
| Onečišćenje | Apsorbens | Tip/vrsta apsorpcije |
|--|-----------------------|-----------------------------------|
| Aceton, akrilonitril, NH ₃ , HF, SO ₂ , SO ₃ | voda | fizikalna apsorpcija |
| CO ₂ , HCl, HF, H ₂ S | NaOH | ireverzibilna kemijska apsorpcija |
| Cl ₂ | voda | reverzibilna kemijska apsorpcija |
| CO ₂ , H ₂ S | MEA, DEA, DEG, TEG | reverzibilna kemijska apsorpcija |

Kemijska apsorpcija – uklanjanje CO₂

- uklanjanje CO₂ iz zraka ili nekog inertnog plina *skrubiranjem s NaOH*

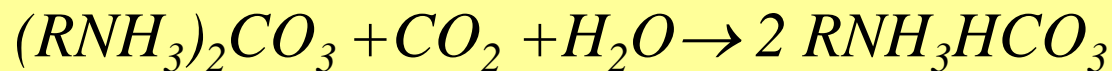
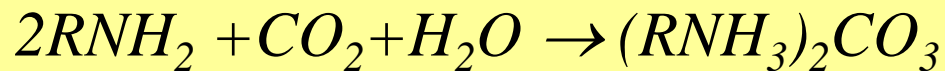


- uklanjanje CO₂ *skrubiranjem u otopini amina*



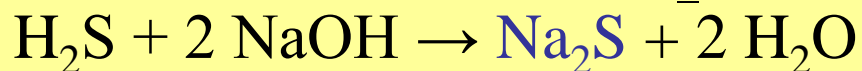
za monoetanol amin: R=HOCH₂CH₂

ili



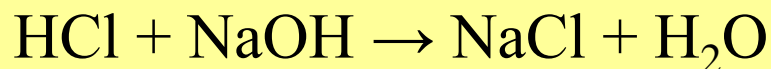
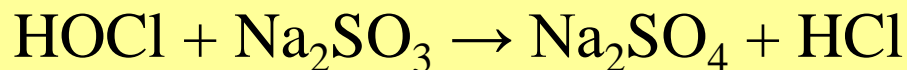
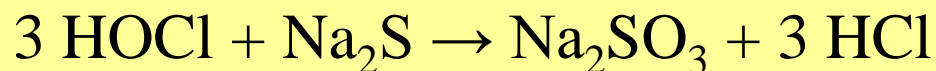
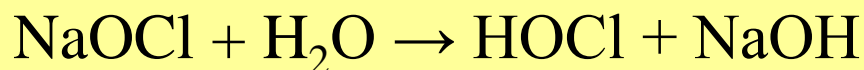
Kemijska apsorpcija - uklanjanje H₂S (0,1 % NaOH+ 0,3 % NaOCl)

1. stupanj – provođenje H₂S u topljiv oblik

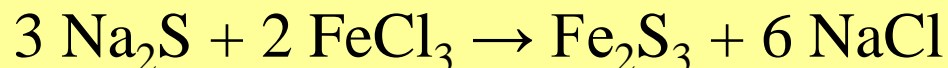


jeftiniji

2. stupanj – oksidacija s NaOCl (ili H₂O₂, KMnO₄)



Ako su prisutni drugi VOC u onečišćenom plinu Na₂S će se dodatno trošiti, npr.



topljiv netopljiv

Skruberi/apsorberi – podjela s obzirom na energetske zahtjeve i izvedbu procesa

a) *nisko energetski - mokri*

skruberi s raspršivanjem, pliticama/pločama, centrifugalni skruberi, skruberi s pokretnim slojem

⇒ *učinkovitiji za uklanjanje plinovitih onečišćenja; princip rada temelji se na metodama za poboljšanje kontakta plin-tekućina*

b) *visoko energetski - mokri*

različite izvedbe Venturijevih skruberi, skruberi s mokrim ventilatorima

⇒ *učinkovitiji za uklanjanje krutih onečišćenja (istostrujni rad!); princip rada temelji se na velikim brzinama strujanja plina ⇒ velika potreba za energijom*

c) *suhi ili polusuhi skruberi*

c1. sušionici s raspršivanjem,

c2. skruberi s inertnim materijalom (npr. pijeskom)

c3. skruberi s ubrizgavanjem suhog sorbenta

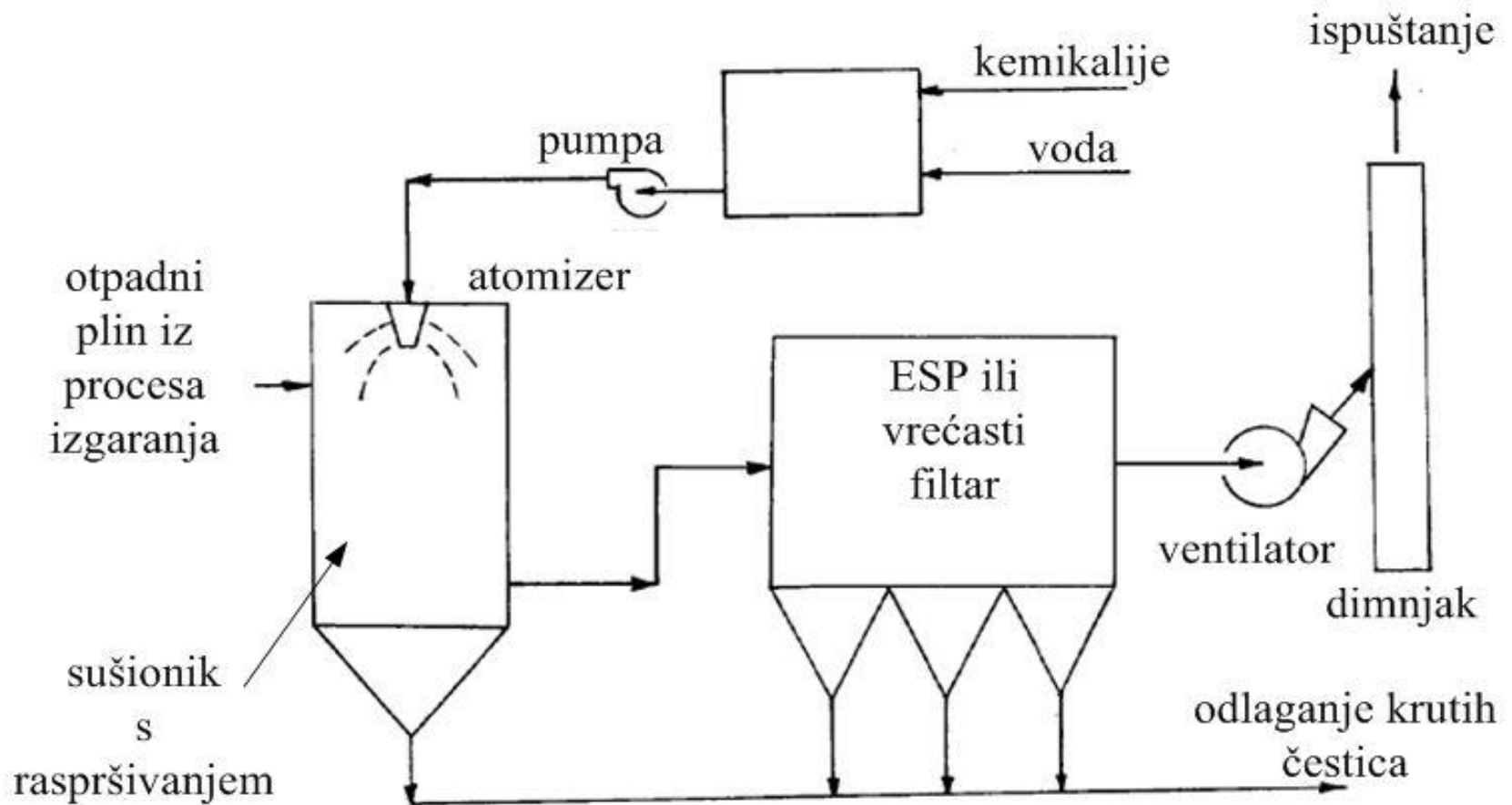
***suhi** ⇒ onečišćenja se uklanjaju u krutom obliku; mogućnost uklanjanja teških metala (što nije jednostavno kod mokrog skrubiranja); mogućnost uklanjanja kiselih plinova, tragova org. spojeva, dioksina i furana; nema zasićivanja otpadnog plina s kapljevnom ili se kod polu-suhih izvedbi skruberi vlaga dodaje u količini dovoljno malenoj da može ispariti bez kondenzacije (*nema zbrinjavanja otpadne vode, odnosno otpadnog mulja!*)*

Suhi ili polusuhi skruberi

c1. Sušionik s raspršivanjem apsorpcijske tvari (eng. spray-dryer) – polusuhi

- koristi se za uklanjanje kiselih plinova (npr. SO₂, HCl, PAH i dr.) i teških metala (uglavnom iz procesa izgaranja) iz struje otpadnih plinova
- za razliku od mokrih skrubera, ne zasnivaju se na zasićenju struje otpadnih plina s odgovarajućim otapalom (najčešće s vlagom); ako se dodaje vlaga – dodaje se u količini dovoljno malenoj da ispari u plinu bez kondenzacije
- **alkalna otopina ili odgovarajuća suspenzija (npr. suspenzija vapnenca ili vapna) raspršuje se na vrhu apsorbera kroz pneumatske ili rotirajuće sapnice**
- plin ulazi na vrhu ili kroz sredinu apsorbera i ostaje u kontaktu s kapljicama suspenzije 6-20 sekundi; tijekom tog vremena kiseli plinovi (npr. SO₂) apsorbiraju se na kapljicama i reagiraju s alkalnim komponentama, a istovremeno **toplina plinske struje dovodi do isparavanja vode iz suspenzije i nastajanja suhog praška**
- **suhi prašak zajedno s ostalim krutim česticama iz plinske struje sakuplja se u vrećastom filtru ili u elektrostatskom precipitatoru/taložniku**
- uređaj je obično vrlo velik da bi se omogućio potpuno sušenje i dovoljno vrijeme zadržavanja za potrebe kemijske reakcije
- **nema zbrinjavanja otpadne vode/mulja, niski troškovi ulaganja, niska potrošnja vode, mali pad tlaka, veća učinkovitost u odnosu na suhi proces**

c1. Sušionik s raspršivanjem (eng. Spray-dryer)



Suhi ili polusuhi skruberi

c2. skruberi s inertnim materijalom (npr. pijeskom)

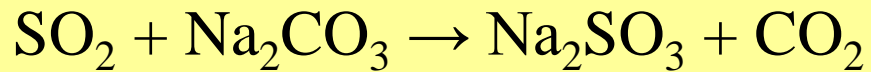
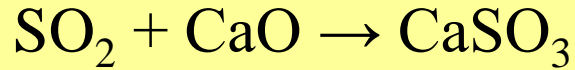
- *sloj pijeska koristi se kao sredstvo za filtriranje (uklanjanje čestica)*
- *čestice onečišćenja se zadržavaju na površini odnosno unutar sloja*
- *nakon određenog vremena čestice zadržane unutar sloja se izdvajaju iz pijeska primjenom **mehaničkog protresivanja ili pneumatskog djelovanja***
- *sloj pijeska se **kontinuirano pročišćava i reciklira***

⇒ manji zahtjev za energijom u odnosu na sustave mokrog skrubiranja

c3. Skruberi za uklanjanje kiselih plinova injektiranjem suhog sorbensa

- **injektiranje suhog sorbensa** (*hidratizirano vapno, Ca(OH)_2 ili soda*) za uklanjanje kiselih plinova (HCl , SO_2 , SO_3) predstavlja **ekonomski isplativu alternativu u odnosu na metodu sušenja raspršivanjem ili mokre postupke skrubiranja** uz istovremeno eliminiranje nedostataka spomenutih tradicionalnih procesa.
- proces **ne zahtijeva dodatne dijelove uređaja** za pripremu suspenzija i ostale procesne uređaje (reaktor), jer se **sorbens u suhom stanju izravno uvodi u otpadni plin**, gdje reagira s kiselim plinovima formirajući soli koje se nakon toga uklanjaju.
- da bi se povećala učinkovitost ponekad je potrebno djelomično povećati sadržaj vlage hlađenjem otpadnih plinova pomoću raspršivanja vode \Rightarrow **polusuhi skruberi**
- iskorišteni sorbens uklanja se u suhom stanju pomoću vrećastog filtra ili elektrostatskog precipitatora ili se odvodi u mokri skruber.

Suha desulfurizacija – uklanjanje SO₂



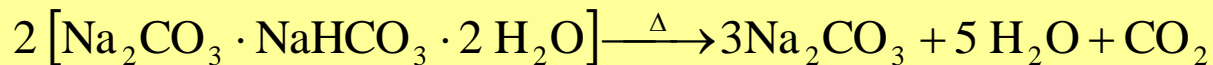
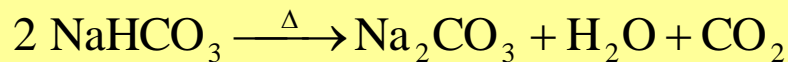
vapno: kalcijev oksid, CaO

CaO dobiva se pečenjem vapnenca (CaCO₃) pri temperaturi od ~1000 °C, pri čemu se oslobađa ugljikov dioksid (CO₂)

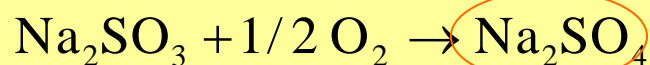
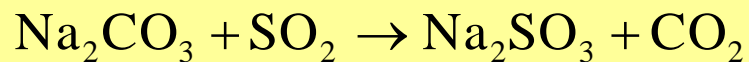
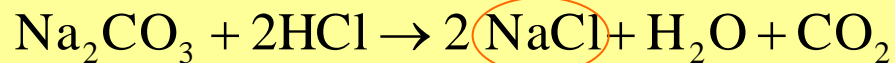
c.3. Skruberi za uklanjanje kiselih plinova injektiranjem suhog sorbenta

- nova tehnologija (*Solvay Chemicals*) zasniva se na primjeni **natrijevog bikarbonata i minerala trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kao sorbensa**, pri čemu kao produkt nastaju **NaCl i Na_2SO_4** , koji se uklanjaju zajedno s preostalom prašinom i pepelom
- u prvom stupnju dolazi do brzog kalciniranja sorbensa pri povišenoj temperaturi, pri čemu dolazi do razgradnje sorbensa i nastaje velika i vrlo reaktivna površina za neutralizaciju HCl i SO_2 :

a) razgradnja sorbensa:



b) neutralizacija kiselih plinova



Opći problemi vezani uz rad apsorbera

- neodgovarajuće strujanje kapljevine i loše miješanje faza
- premalen pH kapljevine na ulazu u apsorber
- loš kontakt plin-kapljevina
- neodgovarajuća brzina unosa dodatnih kemikalija
- prevelika temperatura tekuće faze
- začepljenje sloja (kod apsorbera s punilima)
- korozija
- uklanjanje sprejeva i maglica
- uklanjanje neugodnih mirisa

Uklanjanje sprejeva i maglica (engl. “mists”)

- na vrhu apsorbera se nalaze sitne kapi tekućine koje je potrebno ukloniti, jer mogu sadržavati onečišćujuće komponente

⇒ to se postiže *primjenom posebno dizajniranih mrežica ili ploča*

Uklanjanje neugodnih mirisa

Ako nisu u pitanju štetni spojevi uklanjanje se može postići:

- *razrjeđivanjem plinske smjese, npr. dodatkom zraka i sl.*
- *prevođenjem u manje štetne spojeve ili spojeve za koje postoji viši stupanj tolerancije (npr. oksidacija H₂S u SO₂)*
- *suhim skrubiranjem uz uporabu drugih sorbensa (npr. Al₂O₃ i dr.)*

Proračun apsorbera

- **kapacitet** (primjer kolone, geometrija, protok plinske i kapljevite faze)
- **pad tlaka** (funkcija protoka, geometrije i sl.)
- **učinkovitost**
- **zadržka kapljevine** (što je veća zadržka kapljevine apsorber će teže odgovarati na promjene kontrolnih varijabli)

Izvedbeni parametri skrubera zavisit će i o *ravnoteži paratekućina* za specifično onečišćivalo/otapalo; tip skrubera (punilo vs plitice) također može utjecati na tu ravnotežu!

Ključne varijable procesa

- izbor selektivnog apsorbensa
- radni tlak i temperatura
- protoci plina i kapljevine (odnosno L/G)
- brzina strujanja plina u koloni (apsorberu)
- površina kontakta plin/kapljevina potrebna za željeni stupanj separacije

Obično je poznato sljedeće:

- ulazni protok plina kojeg treba obraditi
- ulazna koncentracija neželjene komp. koju treba ukloniti
- temperatura i tlak
- željeni stupanj separacije

Omjer L/G određen je:

- topljivošću plinovitih onečišćujućih tvari u odgovarajućoj kapljevini,
 - koncentracijama plinovitih onečišćujućih tvari i čestica u struji plina koja se pročišćava,
 - značajkama prijenosa (koeficijentima prijenosa tvari)
-
- **S povećanjem (L/G) obično se povećava se učinkovitost separacije, ali i radni troškovi;** ključno je pronalaženje optimalnog omjera L/G za postizanje željene učinkovitosti i prihvatljivih troškova rada
 - Osim energetske potrebe i zahtjeva za učinkovitošću rada, pri odabiru apsorbera/sbrubera za određenu namjenu važnu ulogu ima i **kompatibilnost konstruktivnih materijala korištenih pri izradi uređaja s obzirom na kemijske (kiselost, reaktivnost) i fizičke značajke plinske struje (abrazivnost), optimalnu radnu temperaturu, potrebu za dodatnim reagensima, itd.**

Za potrebe dimenzioniranja apsorbera s punjenim slojem potrebno je:

- **provesti bilancu tvari** da bi se odredila optimalna brzina recirkulacije kapljevine odnosno optimalan omjer protoka kapljevite i plinovite faze
- **izračunati visinu sloja punila** potrebnu za ostvarenje učinkovitog prijenosa tvari i željenog stupnja separacije
- **izračunati promjer apsorbera** dovoljan za postizanje zadovoljavajućih protoka kapljevine i plina

⇒ *veličina i oblik punila* utječu na prijenos tvari i pad tlaka u sustavu

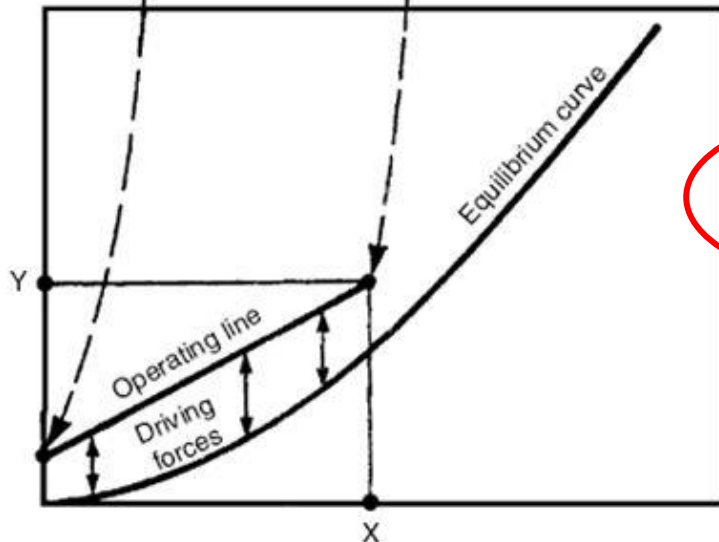
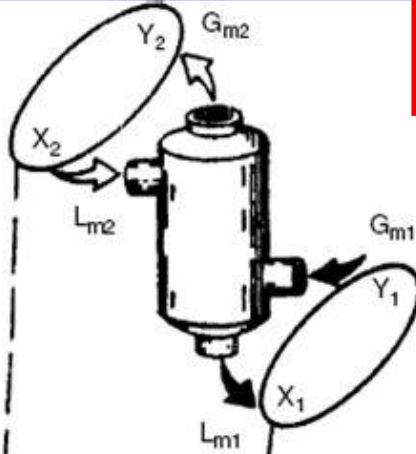
⇒ apsorberi rade gotovo *izotermno* zbog vrlo razrijeđenih otpadnih plinova (dovoljna je samo bilanca tvari)

Dimenzioniranje \Rightarrow bilanca tvari

-koncentracijski gradijent- pokretačka sila, a topljivost plinovitog onečišćivala će utjecati na ravnotežu i nagib ravnotežne krivulje

$$Y_1 - Y_2 = (L_m / G_m)(X_1 - X_2)$$

jednadžba pravca
= radna linija



Slope of operating line =

$$\frac{L_m}{G_m}$$

Y_1 - ulazna konc. u pl. fazi
 Y_2 - izlazna konc. u pl. fazi
 X_1 - ulazni sastav kapljevite faze
 X_2 - izlazni sastav kapljevite faze
 L_m - protok kapljevite faze
 G_m - protok plinovite faze

$$L_m / G_m = f(T)$$

bezdimenzijski parametar
protoka, FP :

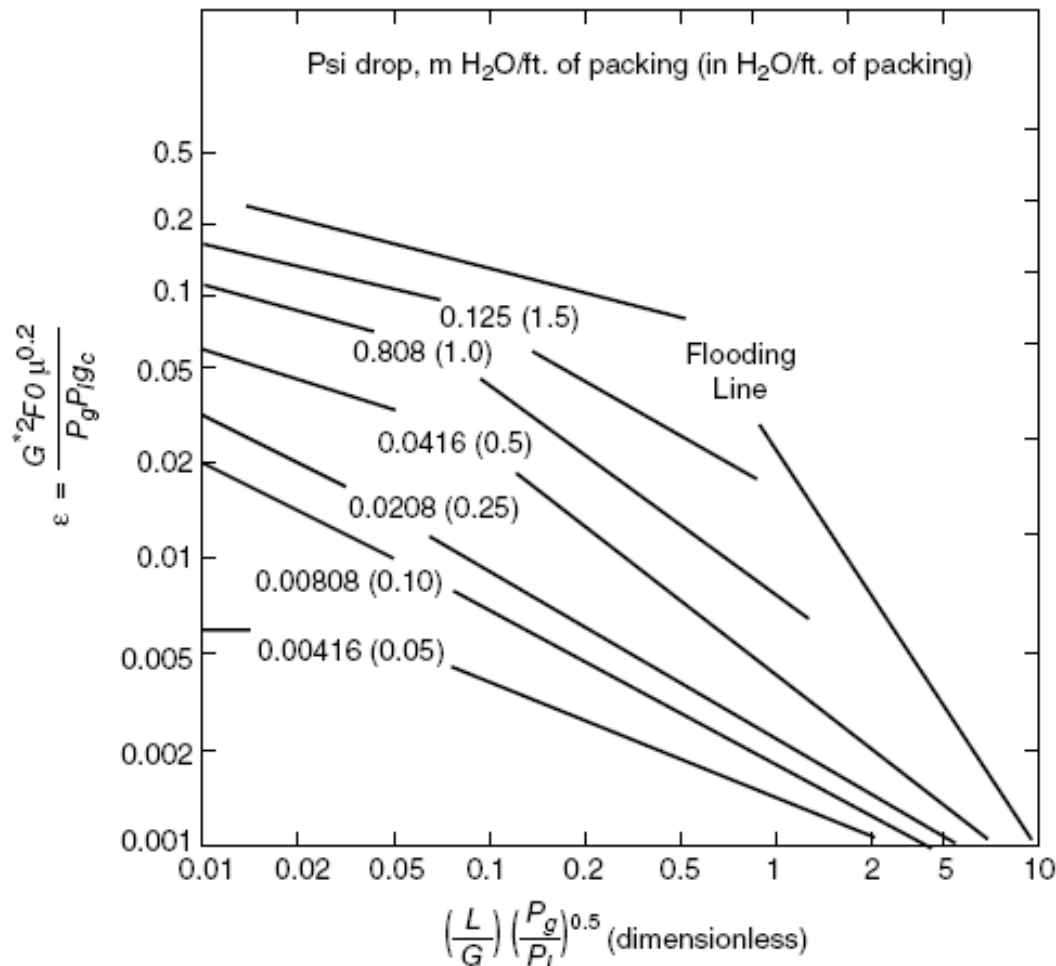
$$FP = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho G}{\rho L}}$$

Određivanje promjera apsorbera

- glavni parametar koji određuje veličinu apsorbera je **brzina (protok) plina pri kojoj ne dolazi do odnošenja kapljica u struji plina na izlazu iz apsorbera: sa smanjenjem promjera kolone → veća brzina strujanja pl. faze**
- *cilj je postići radnu točku (točku opterećenja)* pri kojoj se kaplj.faza počinje zadržavati u šupljinama između punila (iznad te točke počinje rasti pad tlaka i smanjuje se stupanj miješanja između faza u kontaktu)
- *brzina potapanja (minimalni promjer skrubera pri kojem ne dolazi do potapanja)* – kaplj. faza formira sloj na vrhu apsorbera i kaplj.faza ne može prolaziti kroz apsorber (pad tlaka naglo raste, a miješanje faza je minimalno); **ovaj problem se može izbjeći primjenom velikog promjera apsorbera (ali s porastom promjera rastu i troškovi rada!)**
- uobičajeno se promjer određuje tako da **radno područje brzina plina iznosi 50-75 % od brzine potapanja**, uz pretpostavku da će u tom području brzina plina biti ispod točke opterećenja

Određivanje brzine potapanja (min. promjera kolone)

Uobičajeni postupak za određivanje brzine potapanja (i minimalnog promjera kolone) \Rightarrow **primjena generaliziranih korelacija** koje se zasnivaju na fizičkim svojstvima kaplj. i plinovite faze i značajkama punila



Postupak

1. **korak:** izračunati vrijednost apscise:

$$= (L/G)(P_g/P_1)^{0.5}$$

L, G- maseni protok kapljevite odn. plinovite faze

P_g - gustoća plinske faze

P_1 - gustoća kapljevine faze

2. **korak:** za vrijednost apscise na liniji potapanja očitati vrijednost ordinate ϵ
3. **korak:** izračunati protok plina pri uvjetima potapanja i odrediti G^*

$$G^* = \left[\frac{(\epsilon) (P_g) (P_1) (g_c)}{F (\phi) (\mu_1)^{0.2}} \right]^{0.5}$$

G^* - maseni protok plina po jedinici površine

ϵ – vrijednost ordinate

P_g - gustoća plinske faze

P_1 - gustoća kapljevite faze

g_c – konstanta gravitacije (9,82 m/s²)

F – faktor punjenja, bezdimenzijski

ϕ - omjer specifične konst. gravitacije kapljevine za skrubiranje i vode, bezdimenzijski

μ_1 – viskoznost kapljevite faze (za vodu=0,8 cP = 0,0008 Pa s)

4. **korak:** izračunati *stvarni protok plina po jedinici površine* kao udjel protoka plina pri potapanju:

$$G^*_{\text{radni}} = fG^*_{\text{potapanje}}$$

5. **korak:** izračunati *poprečnu površinu tornja* na sljedeći način:

površina = ukupni protok plina / protok plina po jedinici površine ili

$$\text{površina} = G / G^*_{\text{radni}}$$

6. **korak:** izračunati promjer tornja prema izrazu:

$$d = (4A/\pi)^{0.5}$$

Određivanje visine apsorbera s punilom, Z

- što je teže provesti separaciju \Rightarrow potrebna je veća visina apsorbera, odn. veća visina punila (npr. više punila je potrebno za separaciju SO_2 nego Cl_2 , jer je Cl_2 topljiviji u vodi od SO_2)

$$Z = \text{HTU} \times \text{NTU}$$

Z-visina punila

$$Z = N_{\text{OG}} H_{\text{OG}} = N_{\text{OL}} H_{\text{OL}}$$

NTU - broj jedinica prijenosa

HTU – visina jedinice prijenosa

Z- visina punila, m

N_{OG} - broj jedinica prijenosa na temelju uk. koef. u filmu plina

H_{OG} - visina jedinice prijenosa na temelju uk. koef. u filmu plina, m

N_{OL} - broj jedinica prijenosa na temelju uk. koef. u filmu tek.

H_{OL} - visina jedinice prijenosa na temelju uk. koef. u filmu tek., m

$$Z = N_{\text{OG}} H_{\text{OG}} = N_{\text{OL}} H_{\text{OL}}$$

HTU - visina jedinice prijenosa

- vrijednosti za HTU obično se određuju *eksperimentalno ili pomoću generaliziranih korelacija*
- korelacije za predviđanje H_{OG} i H_{OL} su empirijske i funkcije su:
vrste punila,
protoka plina i kapljevite faze, odnosno L/G
koncentracije i topljivosti plinovitog onečišćenja,
značajki kapljevine i
temperature sustava
- u većini slučajeva vrijednosti HTU su između **0,305 i 1,2 m** (gruba procjena: **0,6 m**)

NTU

- može se odrediti *eksperimentalno* ili *izračunati na različite načine*

$$N_{og} = \frac{\ln \left[\left(\frac{Y_1 - mX_2}{Y_2 - mX_2} \right) \left(1 - \frac{mG_m}{L_m} + \frac{mG_m}{L_m} \right) \right]}{\left(1 - \frac{mG_m}{L_m} \right)} \quad *$$

N_{og} – jedinice prijenosa

Y_1 - molni udjel onečišćenja u ulaznom plinu

Y_2 - molni udjel onečišćenja u izlaznom plinu

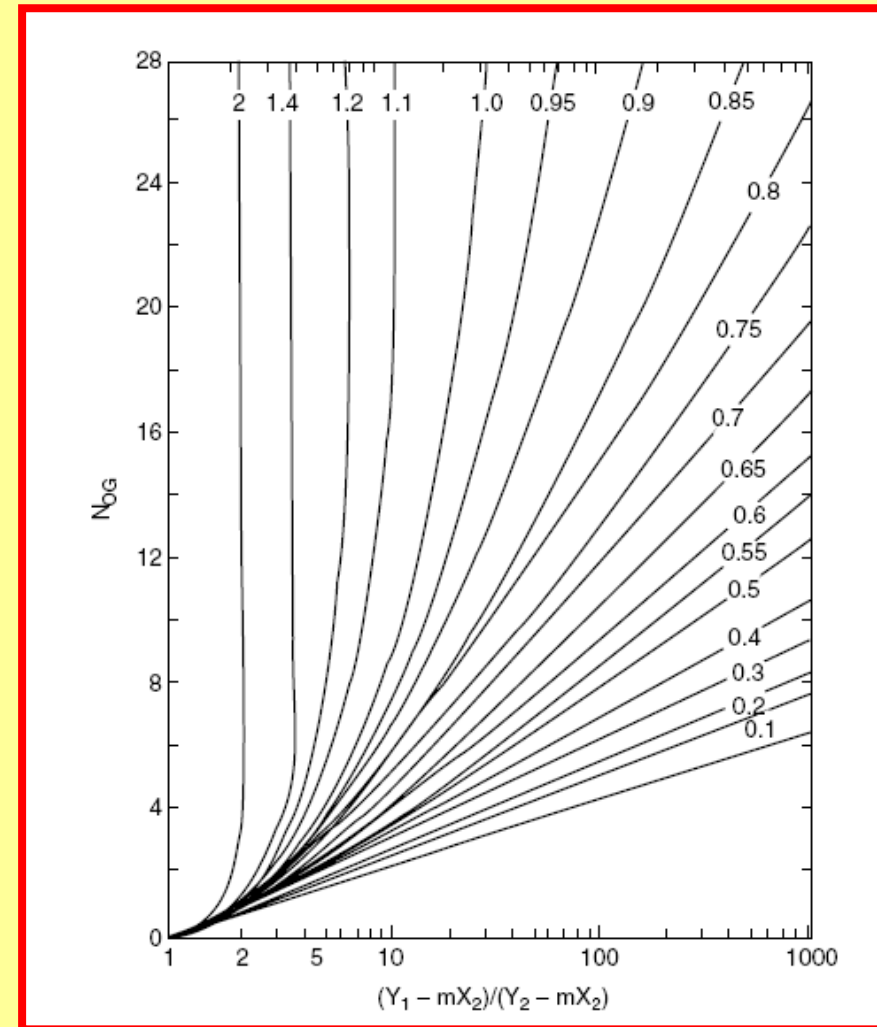
X_2 - molni udjel onečišćenja koje ulazi u apsorber s kaplj. fazom

m- nagib ravnotežne linije (L_m/G_m)

G_m - molarni protok plina

L_m - molarni protok kapljevine

Colburnov dijagram



linije se odnose na različite vrijednosti za mG_m/L_m

Pojednostavljenje:

- izraz * se može pojednostaviti **ako dolazi do kemijske reakcije ili je onečišćenje jako topljivo** \Rightarrow u tom slučaju $m = 0$ i može se koristiti sljedeći izraz:

$$N_{OG} = \ln(Y_1/Y_2)$$

\Rightarrow NTU zavisi samo o ulaznoj i izlaznoj koncentraciji onečišćenja u plinskoj fazi (Y_1, Y_2)

\Rightarrow ovaj izraz može se koristiti samo kad je ravnotežna linija pravac (male koncentracije), a nagib $\rightarrow 0$ (**jako topljivi ili reaktivni plinovi**)

Proračun apsorbera s pločama/pliticama

- najmanji dozvoljeni **promjer apsorbera za pločasti apsorber:**

$$d = \Psi \left[\overset{\color{red}\downarrow}{Q} (\rho_g)^{0.5} \right]^{0.5}$$

- ako je Q jako velik
⇒ slab kontakt i slaba
učinkovitost

d – promjer

Ψ – **empirijska korelacija**, $\text{m}^{0.25} \text{h}^{0.25}/\text{kg}^{0.25}$ (u tablicama)

Q – volumetrijski protok plina, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$

ρ_g – gustoća plina, kg m^{-3}

- **ploče/plitice su uobičajeno udaljene 45 do 70 cm jedna od druge** da bi se omogućilo razdvajanje plinovite i kaplj. faze prije dolaska do sljedeće ploče/plitice

Za proračun apsorpcije općenito postoje tri pristupa:

- 1. *grafički postupak (McCabe Thielov postupak)* - jednostavan i lako izvediv ako se radi o 1 ili 2 komponente koje se žele izdvojiti iz promatrane faze; ako se radi o višekomponentnom sustavu postupak postaje složen i dugotrajan**
- 2. *proračun preko koeficijenta prijenosa mase* - najčešće se primjenjuje za proračun kolona s punilima kad postoje raspoloživi podaci; ograničava se na postupke koji daju broj idealnih plitica koje se zatim prevode u visinu sloja punila ili u potreban broj realnih plitica; postupak se obično koristi za dobro poznate sustave gdje se traži apsorpcija samo jedne komponente (npr. uklanjanje CO_2 ili H_2S s NaOH ili MEA)**
- 3. *proračun pomoću apsorpcijskih faktora* - jednostavnost u primjeni na višekomponentne sustave; točnost bitno zavisi o točnosti profila temperature i protoka plina i kapljevine duž kolone**

Adsorpcija

- koncentriranje onečišćenja prisutnog u razrijeđenom obliku u zraku ili onečišćenoj pl. smjesi na površini odgovarajuće krutine/adsorbensa (porozne krutine s velikom površinom) na kojoj se selektivno zadržavaju
- fizička adsorpcija – niskotemp. proces sličan kondenzaciji;
- kemisorpcija – pri višim temp., pri čemu se stvaraju jake veze (poput kemijskih veza)

3 ključna čimbenika za sve procese adsorpcije:

- uspješan kontakt s odgovarajućim adsorbensom (aktivirani ugljen, SiO_2 , Al_2O_3 , zeoliti i dr.)
- učinkovita separacija
- regeneracija adsorbensa

Koristi se za:

- uklanjanje mirisa/mirisnih tvari (deodorizacija)
- uklanjanje hlapljivih otapala (benzen, etanol, trikloroetilen, freoni, itd.)
- sušenje procesnih plinova,
- uporabu korisnih sastojaka, itd.

Adsorpcija kao metoda obrade/pročišćavanja otpadnih plinova primjenjuje se za dva različita slučaja kada zrak zasićen s VOC sadrži:

- **jednu do tri komponente** i kada je ekonomski isplativo te komponente ponovno koristiti (veliki troškovi separacije više od 3 komponenti),
- **velik broj različitih organskih spojeva malih koncentracija** i kada je potrebno te spojeve koncentrirati u cilju njihove naknadne obrade (termička ili katalitička oksidacija).

Prikladna za obradu velikih volumena onečišćenog plina koji sadrži malu koncentraciju tvari koje se trebaju ukloniti te ako plinovito onečišćenje teško sagorijeva !

Čimbenici koji utječu na proces adsorpcije

- **temperatura** ↓ (optimalno 36-202°C kod kem. adsorpcije)
- **tlak** ↑
- **koncentracija onečišćujuće tvari** ↑ (10-10000 ppm; zbog pokretačke sile koja uzrokuje difuziju onečišćivala na površinu adsorbensa; za manje koncentracije npr. 1-100 ppm potrebno je osigurati jako veliku površinu adsorbensa)
- **molekularna masa onečišćujuće tvari** ↑ ($50 < M < 200$)
- **prisutnost vlage** ↓
- **prisutnost krutih čestica** ↓ (može dovesti do smanjenja aktivne površine adsorbensa)

učinkovitost do 99 %

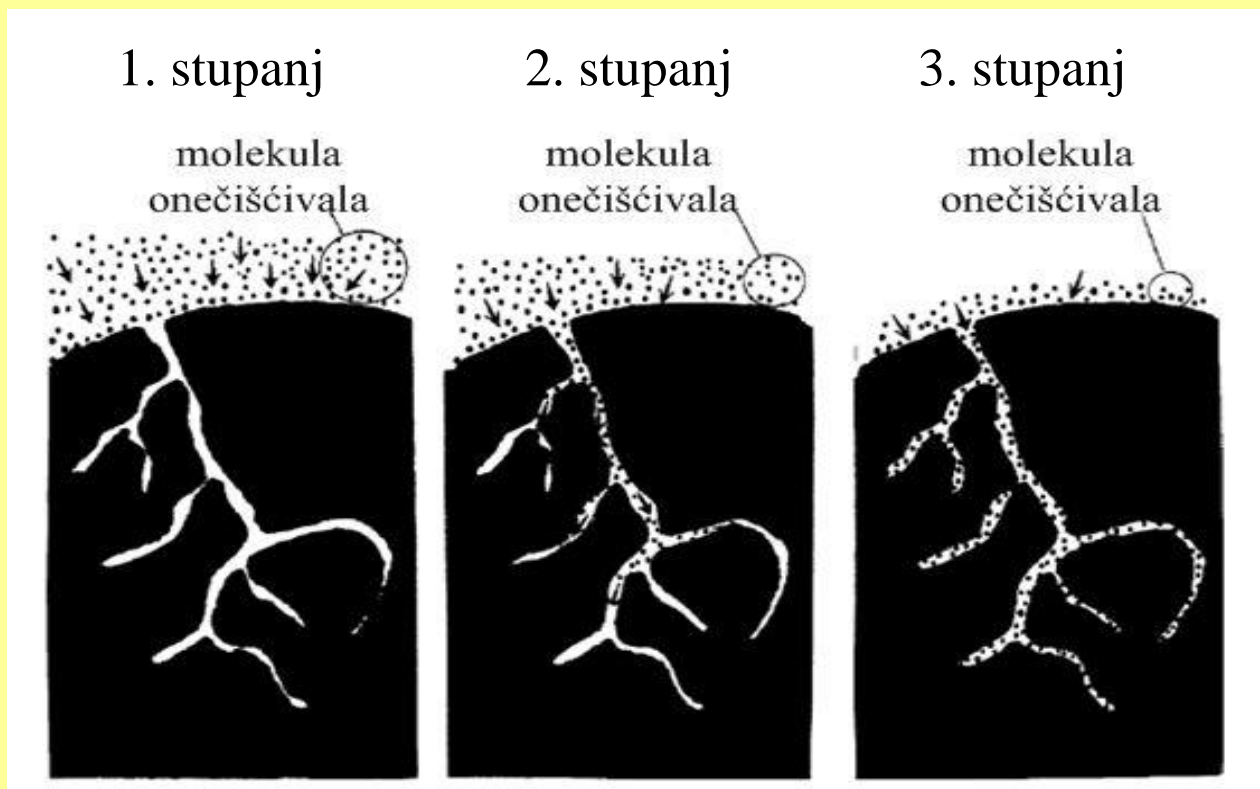
maksimalna ulazna koncentracija onečišćenja do 10000 ppm_v,
a uobičajena izlazna koncentracija iznosi oko 50 ppm_v

Učinkovitost procesa

- ⇒ **ograničenja** mogu biti **vezana uz spojeve velike molekularne mase** ($M > 200$) koji su obično slabo hlapljivi i jako se adsorbiraju
- ⇒ primjena za uklanjanje **spojeva čija je točka vrenja < 204 °C ili molekularna masa < 130 g/mol**

Stupnjevi adsorpcije

1. difuzija molekule onečišćujuće tvari do površine adsorbensa
2. prijenos u pore adsorbensa difuzijom (gdje je i najveća površina, $\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)
3. nastajanje monosloja adsorbata na površini adsorbensa (fizičko vezanje između molekule onečišćivala i adsorbensa)



Fizička adsorpcija (van der Walsova adsorpcija) – uglavnom za uklanjanje org. spojeva

- slabo vezanje molekule plina i čvrstog adsorbensa (energija vezanja je slična privlačnim silama između molekula u kapljevini)
- osjetljiva na T, nespecifična, vrlo brza (nema energetske barijere); mogućnost nastajanja više slojeva ($\Delta H_{\text{ads}} < 3 \Delta H_{\text{isp.}}$);
- povratan/reverzibilan proces; proporcionalna je stupnju pokrivenosti površine adsorbensa

adsorpcija je **egzoterman proces** (za razliku od regeneracije adsorbensa (desorpcija) koja je endoterman proces i potrebno je dovođenje energije)

Sile koje vežu molekule plina na površini krutine lako se svladavaju:

- a) s povišenjem temperature ili
- b) sa smanjenjem tlaka

⇒ svaka od tih metoda se može koristiti za **regeneraciju (čišćenje) adsorbensa (uključujući i primjenu inertnog plina)**

Kemisorpcija - za uklanjanje kiselih plinova (HCl, HF, H₂S i dr.), živinih para i sl.

- kemijsko vezanje reakcijom (prijenosom elektrona) između adsorbata i adsorbensa; kem. veze mogu biti ionskog, kovalentnog i koordinacijskog tipa
- specifična, sporija od fizičke adsorpcije (energetska barijera)
- nastajanje samo jednog sloja adsorbata (monosloja)
- kemisorpcija je nepovratan proces (onemogućena desorpcija)
- topline kemisorpcije su istog reda veličine kao i topline reakcije (20-400 kJ/mol)

Primjer:

oksidacija SO₂ u SO₃ na aktivnom ugljenu

⇒ aktivni ugljen i Al₂O₃ mogu djelovati kao katalizatori u reakcijama s brojnim plinovima

Ako je potrebna regeneracija adsorbensa ili rekuperacija adsorbirane komponente – mora se izabrati adsorbens kod kojeg će ukupnu brzinu procesa adsorpcije određivati samo fizička adsorpcija.

| | Tip adsorbensa | Glavna primjena |
|--|---|--|
| Fizička adsorpcija (van der Walsova adsorpcija) | <i>Aktivirani ugljen</i> | Uklanjanje mirisnih HC, otapala, desulfurizacija |
| | Zeoliti (hidrofilni) | Adsorpcija NH ₃ , uklanjanje vlage, uklanjanje kisika iz zraka, supstrat za biološku metodu deodorizacije, adsorbens za metilni sulfid i metilni disulfid |
| | Visokosilikatni zeoliti (hidrofobni) | Adsorpcija alkohola, aromata i pafina iz vodenih otopina |
| | Molekularna sita | Uklanjanje kisika iz zraka |
| | Silika gel (SiO ₂) | Uklanjanje vlage, deodorizacija zraka |
| | Al ₂ O ₃ | Uklanjanje vlage, deodorizacija zraka |
| | Aktivna glina | Rafiniranje otopina, obezbojavanje, deodorizacija masti |
| Kemisorpcija | Aditiv/adsorbens osnovni plin kiseli plin ugljen impregniran metalom ugljen impregniran s W/oksidans | Adsorpcija NH ₃ , trimetil amina Adsorpcija H ₂ S, metil merkaptana Adsorpcija CO, HCN, karbonil klorida Razgradnja/adsorpcija NO, H ₂ S, amina, aldehida, akroleina |
| | Ionski izmjenjivač | Adsorpcija NH ₃ , trimetil amina, H ₂ S, metil merkaptana |
| | Fe-oksid kao deodorant | Adsorpcija H ₂ S, octene kiseline |

Fizička adsorpcija- reverzibilan proces; kemisorpcija- ireverzibilan proces

Specifične površine uobičajenih adsorbensa (5-3000 m² g⁻¹)

| | |
|--------------------------------|--|
| Aktivirani ugljik | 300 - 2500 m ² g ⁻¹ (3000 m ² g ⁻¹) |
| SiO ₂ | 300 - 350 m ² g ⁻¹ |
| Al ₂ O ₃ | 300 - 350 m ² g ⁻¹ |
| Zeoliti | 500 - 800 m ² g ⁻¹ |

Zeoliti (> 40 prirodnih i > 150 sintetskih zeolita)

Neki anorganski materijali djeluju više kao “apsorbensi” nego kao “adsorbensi”, jer nisu porozni materijali s aktivnim površinama (npr. CaCl₂, CaO, MgO, ZnO, MgSiO₃, CaSO₄, diatomejske zemlje i sl.); slično kao i biomaterijali (celuloza, hitin, kolagen, vuna....).

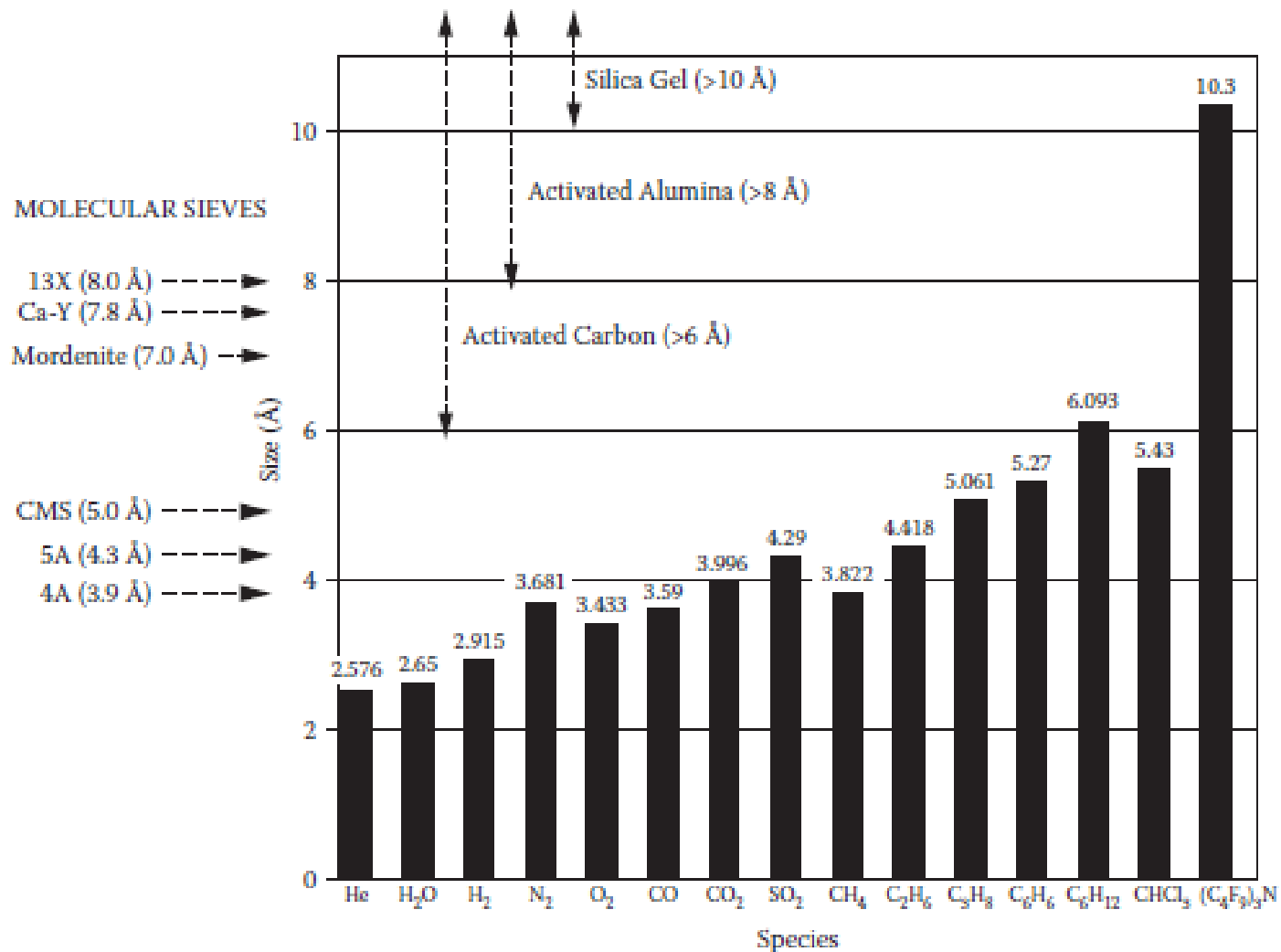
Struktura pora zavisi o: veličini, obliku i povezanosti pora

Važna je i **polarnost površine adsorbensa**: *polarni spojevi bolje se adsorbiraju na polarnim adsorbensima i obratno!*

Aktivirani ugljen – najvažniji nepolarni adsorbens; učinkovit za uklanjanje gotovo svih organskih para

Najznačajniji **polarni adsorbensi**: silika gel, dijatomejska zemlja, Al₂O₃, molekularna sita (zeoliti) ⇒ adsorbiraju polarne i nepolarne molekule, ali bolje polarne

Odnos promjera molekula plinova i dimenzija pora za uobičajene adsorbense



Kriteriji za izbor adsorbensa

- kapacitet,
- selektivnost,
- regenerabilnost,
- kinetika (prijenos tvari),
- vijek trajanja,
- troškovi

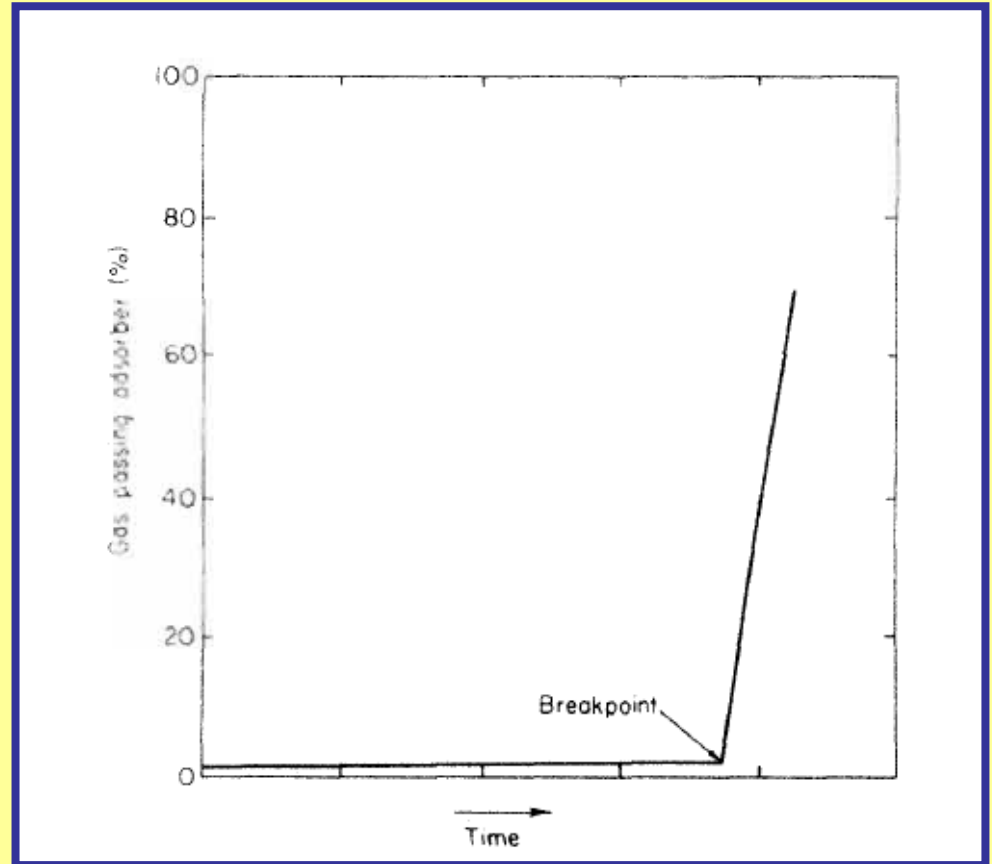
Za uspješnu adsorpciju:

- primjena porozne krutine velike specifične površine koja ima velik afinitet prema adsorbiranom plinu;
- velik omjer S/V

adsorbat (adsorptiv)- smjesa adsorbiranih komponenata

adsorbens – mikroporozna krutina s “aktivnim” centrima (neke pore mogu djelovati kao “sita”)

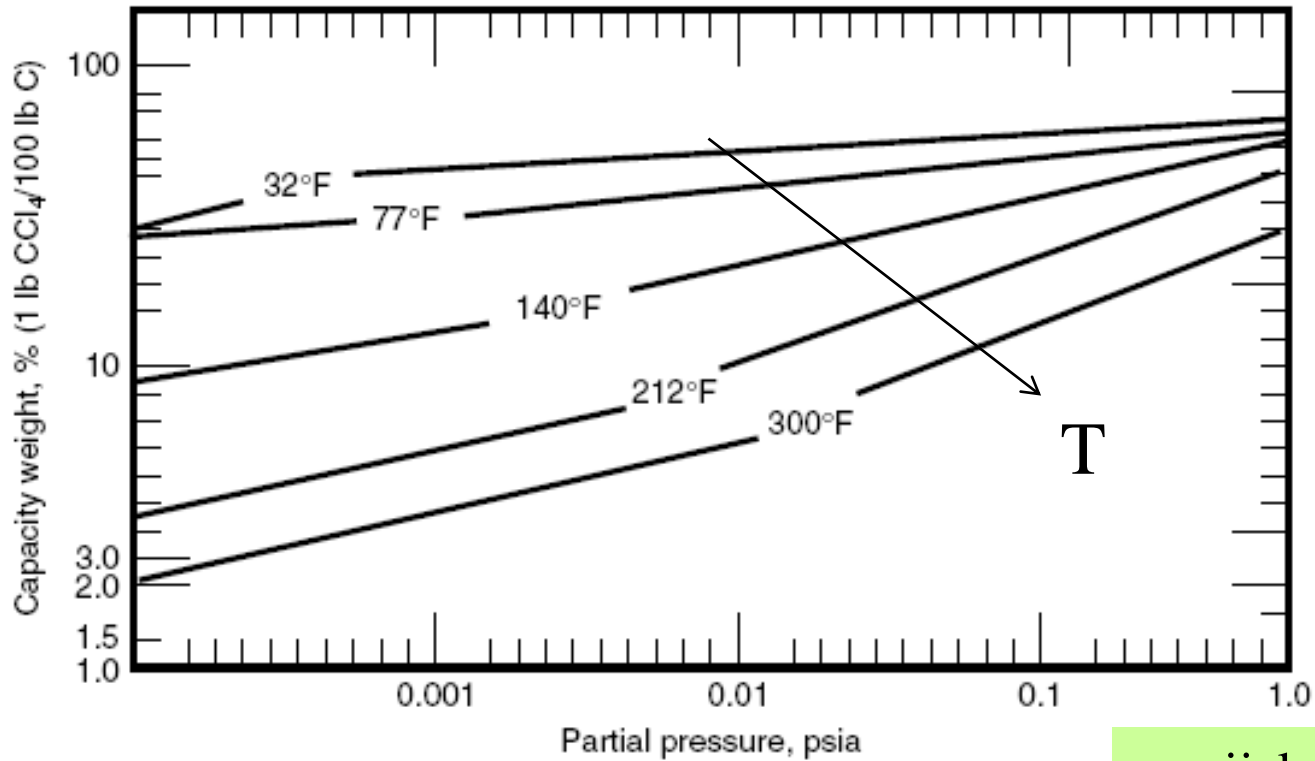
kontinuiran i diskontinuiran način rada



kapacitet zasićenja adsorbensa;
u početku rada učinkovitost je gotovo 100%-tna do postizanja točke proboja

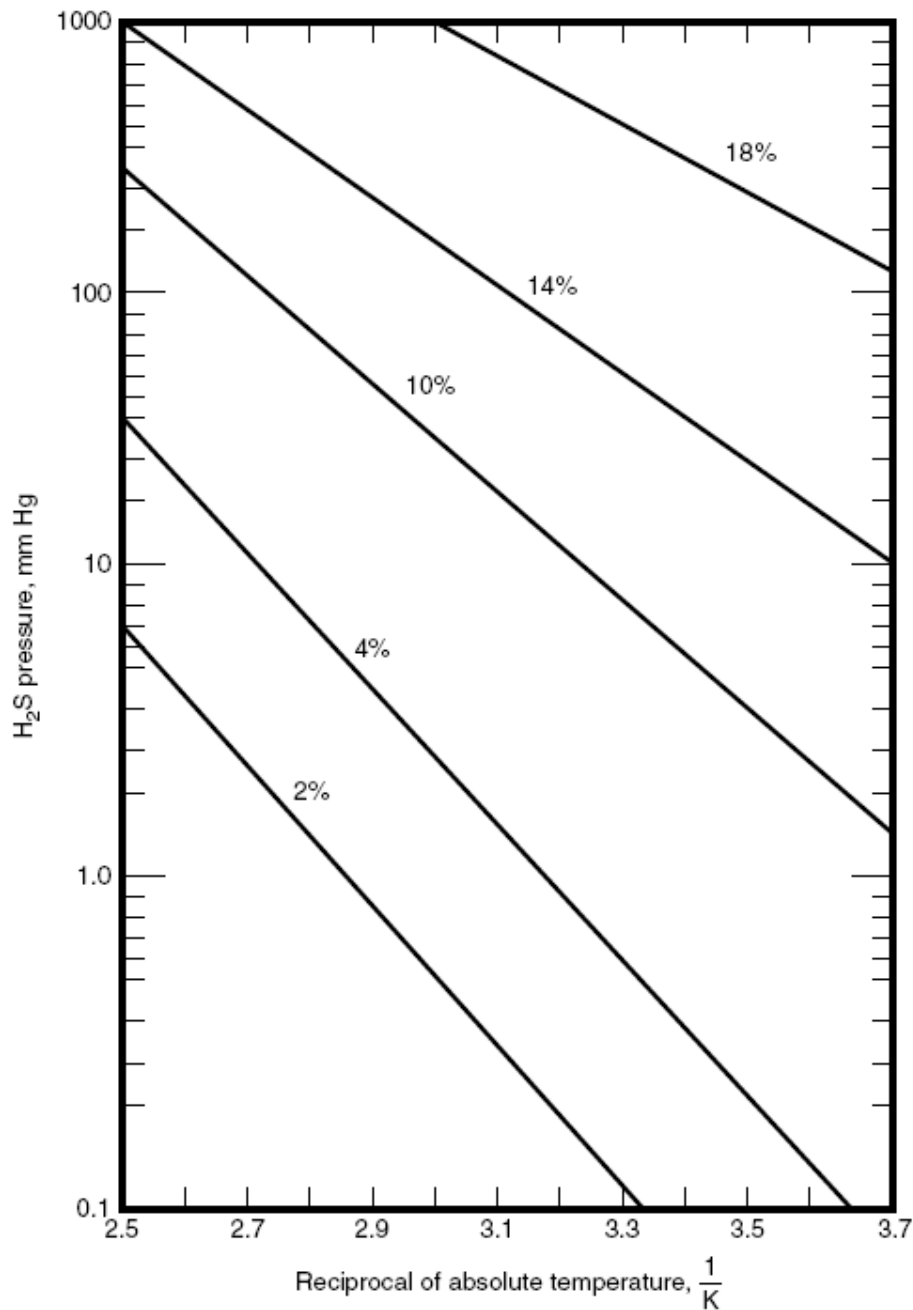
- *ravnotežni adsorpcijski kapacitet* – maksimalna količina pare koja se može adsorbirati pri određenim radnim uvjetima
- *ključne varijable koje utječu na adsorpciju:*
temperatura plinske smjese i
tlak
- *vrste ravnotežnih grafova za opisivanje adsorpcijskog kapaciteta:*
izoterme (konst. T)
izostere (kons. sadržaj adsorbirane pare)
izobare (konst. p)

adsorpcijski
kapacitet

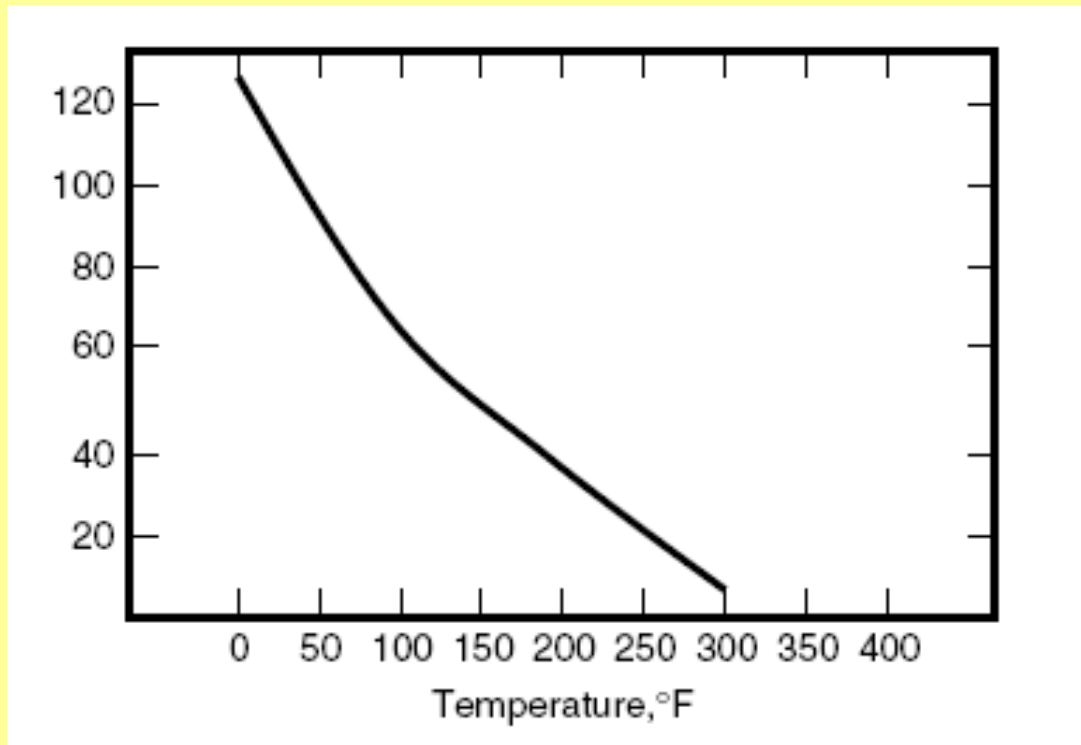


- *adsorpcijska izoterma* za CCl₄ na aktivnom ugljenu

parcijalni
tlak



- **adsorpcijska izostera** za H₂S na molekul. situ 13X
- adsorpc. izostere su obično pravci za većinu sustava adsorbat/adsorbens
- nagib izostere odgovara toplini adsorpcije



- *adsorpcijska isobara* za pare benzena na aktivnom ugljenu

Ključni parametri za uspješan rad procesa adsorpcije:

- **masena koncentracija VOC-a** \Rightarrow potreba za adsorbensom
- **volumetrijski protok plinske struje koja sadrži VOC** \Rightarrow veličina adsorbera, potreba za energijom (motor, ventilatori, pumpe)
- **vrijeme adsorpcije** \Rightarrow utjecaj na izvedbu adsorbera i troškove sustava
- **radni kapacitet adsorbensa** \Rightarrow utjecaj na izvedbu adsorbera i troškove sustava

Problemi u radu adsorbera

- korozija i kolaps sloja adsorbensa
- nedovoljna desorpcija – otežana regeneracija adsorbensa
- smanjenje kapaciteta zbog akumulacije kondenziranih organskih spojeva
- začepljenje sloja adsorbensa krutim česticama prisutnim u struji onečišćenog plina
- slabe mehaničke značajke čestica adsorbensa
- pad tlaka kroz sloj
- porast radne temperature
- porast koncentracije organskih para

Što utječe na kapacitet adsorbensa?

1. temperatura

kapacitet adsorbensa ↓ ako $T \uparrow$;

općenito pravilo: $T < 54 \text{ }^\circ\text{C}$ za postizanje zadovoljavajućeg kapaciteta adsorbensa (**potrebno je hlađenje plinske struje prije obrade**)

2. tlak

kapacitet adsorbensa ↑ ako $p \uparrow$

3. brzina strujanja plina

ako je brzina strujanja manja \Rightarrow vrijeme zadržavanja je veće (uobičajeno je 30 m/min, a donji limit je 6 m/min)

Što utječe na kapacitet adsorbensa?

4. debljina sloja, D

dužina zone prijenosa tvari (MTZ) zavisi o:

veličini čestica adsorbensa, brzini strujanja plina, konc. adsorbata, značajkama fluida, T i p

$$C_B = [0,5C_S(MTZ) + C_S(D - MTZ)] / D$$

C_B – kapacitet proboja

C_S – kapacitet zasićenja

D – debljina adsorpcijskog sloja

MTZ – dužina zone prijenosa tvari

- stvarna dužina sloja je obično nekoliko puta veća od dužine MTZ;

- ukupan sadržaj/masa adsorbensa obično se određuje iz adsorpcijske izoterme, a **debljina sloja** se procjenjuje na temelju promjera kolone i gustoće adsorbensa

Što još utječe na adsorpciju?

5. vlažnost

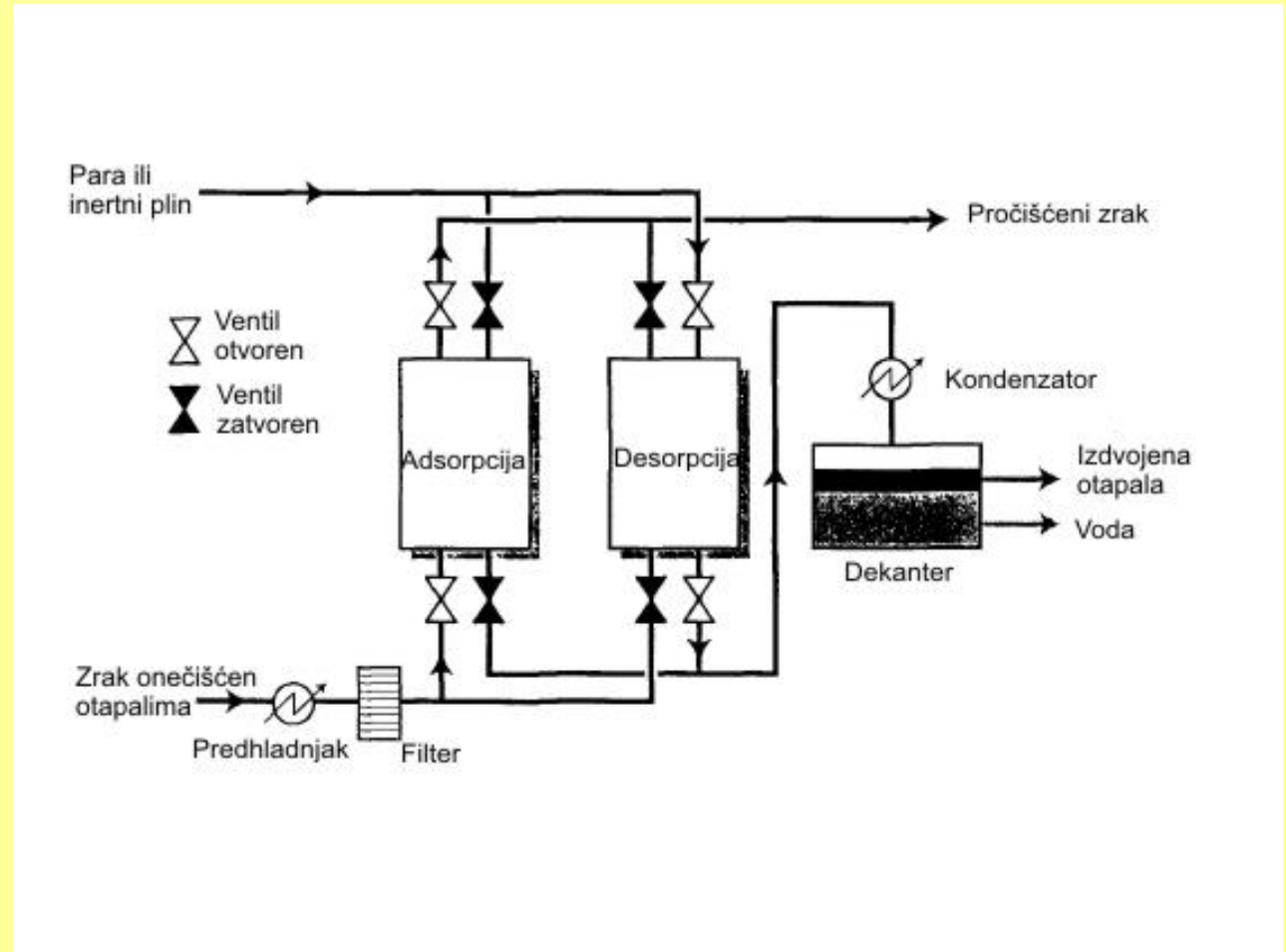
- aktivni ugljen pretežno adsorbira nepolarne HC u odnosu na polarne molekule H₂O;
- ***kod velike relativne vlažnost (> 50 %)*** broj molekula vode raste i dolazi do ***kompetitivne adsorpcije na adsorpcijske centre*** ⇒ smanjenje kapaciteta i učinkovitosti adsorpcije
- **uklanjanje suvišne vlage:** hlađenjem, razrjeđivanjem sa zrakom koji sadrži manje vlage, zagrijavanjem u cilju uklanjanja vlage (oprez: T ne smije utjecati na učinkovitost adsorpcije)

6. prisutnost ostalih onečišćenja

- prisutnost krutih čestica, kapi kapljevine, org. spojeva s viskom točkom vrenja ⇒ ***smanjenje učinkovitosti***

Adsorpcijsko-desorpcijski sustav

- dijelovi:
 - 2 adsorbera,
 - kondenzator i separator
- u praksi često 2 adsorbera i 1 desorber s vodenom parom ili inertnim plinom (inertni plin je inicijalno skuplji proces regeneracije, ali troši manje energije i omogućava uporabu čistog otapala)



Shema jednostavnog regenerativnog adsorpcijsko/desorpcijskog sustava za izdvajanje i uporabu organskih otapala/para

Adsorpcija

- *prvi adsorber* – adsorpcija
- *drugi adsorber* – regeneracija (npr. s vodenom parom, inertnim plinom i sl.)
- tijekom regeneracije nastaje vodena para s onečišćenjem \Rightarrow kondenzacija i separacija
- adsorpcija na malim kuglastim ili cilindričnim elementima koji ispunjavaju adsorpcijsku kolonu
- aktivni ugljen \Rightarrow često se koristi zbog velike unutarnje površine; može ukloniti 95 – 98 % organskih spojeva

Regeneracija adsorbensa

⇒ suprotno od procesa adsorpcije:

*smanjenjem tlaka ili povišenjem temperature
zagrijavanjem adsorbensa u struji inertnog plina ili niskotlačne pare
reakcijom s odgovarajućim reagensom (npr. kod kemisorpcije)*

Problem: odlaganje adsorbiranog materijala (mirisi i sl.)

niskotlačna para ili vruća struja dušika ⇒ za desorpciju slabo adsorbiranih organskih spojeva

⇒ koncentrirana struja VOC-a dobivena desorpcijom naknadno se obrađuje radi izdvajanja organskih komponenata

Vrste adsorbera

- adsorber s nepokretnim slojem
- adsorber s vrtložnim slojem
- adsorber s pokretnim slojem
- i dr.

- adsorpcijski sustavi se mogu primjenjivati za **širok raspon koncentracija VOC-a: od 10 ppm do 10000 ppm**
- adsorpcijske sustave ne preporuča se koristiti u slučaju prisutnosti krutih čestica i vlage, jer može doći do trovanja/začepljenja adsorbensa
- učinkovitost obično > 95 %

Pad tlaka kroz adsorber

Ergun:

$$\left(\frac{\Delta P}{x}\right)\left(\frac{g_c d_p}{\rho_g V_g^2}\right)\left(\frac{\epsilon^3}{1-\epsilon}\right) = \frac{150(1-\epsilon)}{N_{Re}} + 1.75$$

N_{re} – Reynoldsova značajka

Kondenzacija

- često se koristi u kombinaciji s drugim metodama (npr. spaljivanje, skrubiranje)
 - difuzijski proces
 - koristi se uglavnom *za uklanjanje VOC*
- ⇒ postupak se uglavnom sastoji u hlađenju plinske struje na temperaturu kod koje org. komponenta koja se želi ukloniti ima dovoljno nizak tlak para da se može kondenzirati (temperatura kapljišta)
- prilikom kondenzacije dolazi do **promjene faznog stanja onečišćenja iz plinovitog u kapljevito (hlađenje) ili kruto (zamrzavanje, kriogeni sustavi)**
 - ako je dostupno odgovarajuće rashladno sredstvo i ako su koncentracije oneč. tvari dovoljno velike – može se koristiti za oporabu tvari s velikom uporabnom vrijednošću
 - **učinkovitost:** uglavnom > 90 %

Koristi se za:

- a) uklanjanje ekonomski vrijednih spojeva, prije procesa spaljivanja ili skrubiranja (može se koristiti i samostalno za uklanjanje jako koncentriranih emisija)
- b) uklanjanje korozivnih spojeva
- c) smanjenje volumena otpadnog plina

Provodi se na različite načine:

- smanjenjem temperature kod konstantnog radnog tlaka,
- povećanjem tlaka kod konst. temperature,
- kombinacijom
-

**- u praksi: uglavnom smanjenjem temperature,
jer je povećanje tlaka skupo!**

- **Temperatura kapljišta** - temperatura na kojoj zrak postaje zasićen vodenom parom, tj. temperatura na kojoj počinje kondenzacija vodene pare.
- sa daljnjim sniženjem $T \Rightarrow$ tlak para odgovarajućeg spoja opada
- snižavanjem tlaka para - snižava se i koncentracija onečišćujućeg spoja u plinskoj struji

Različite izvedbe procesa kondenzacije zavisno o radnom temperaturnom području:

- (a) **kondenzacija hlađenjem**, do temperature kondenzacije od 25 °C;
- (b) **kondenzacija smrzavanjem**, do temperature kondenzacije od 2 °C,
- (c) **kondenzacija rashladnim sredstvom**, do temperature kondenzacije od -10 °C;
- (d) **kondenzacija amonijakom**, do temperature kondenzacije od -40 °C (jedan stupanj) ili -60 °C (više stupnjeva);
- (e) **kriogena kondenzacija**, do temperature kondenzacije od -120 °C (u praksi često između -40 i – 80 °C) i
- (f) **kondenzacija inertnim plinom u zatvorenom ciklusu**.

2 načina provođenja kondenzacije

- **pomoću neposrednog ili izravnog hlađenja u kontaktnim skruberima** (npr. raspršivanjem rashladnog sredstva u komoru s plinom)
- **pomoću posrednog hlađenja** (npr. hlađenje pomoću izmjenjivača topline)

⇒ posredno hlađenje je prihvatljivije, jer sam proces ne zahtijeva dodatne separacijske stupnjeve (uklanjanje rashladnog sredstva)

Način provođenja kondenzacije

Kondenzacija hlađenjem i zamrzavanjem

- obično se primjenjuje *za obradu otpadnih plinova čije su značajke visoke koncentracije VOC i mali protoci* (npr. obradu plinova na izlazu iz kemijskih reaktora, na terminalima za utovar nafte i dr.).

Kriogena kondenzacija

- zasniva se na isparavanju *tekućeg dušika kao rashladnog sredstva* da bi se kondenzirale pare VOC na površini kondenzatora

- kriogenom kondenzacijom mogu se ukloniti *gotovo svi VOC spojevi i hlapljiva anorganska onečišćenja*, međutim ovaj *postupak nije prikladan za obradu otpadnih plinova koji sadrže vodenu paru* (zbog mogućnosti nastajanja leda koji otežava rad izmjenjivača topline).

Konvencionalni kondenzatori

- koriste zrak ili vodu za smanjenje temperature plina do ca. 4,4 °C
- dijele se na:

kondenzatore s neposrednim hlađenjem (kontaktni kondenzatori)
površinske kondenzatore

Kondenzatori s neposrednim hlađenjem (kontaktni kondenzatori ili kontaktni skruberi)

U osnovi slični uređajima za mokro skrubiranje (kolone s raspršivanjem ili s punilima ili pliticama)

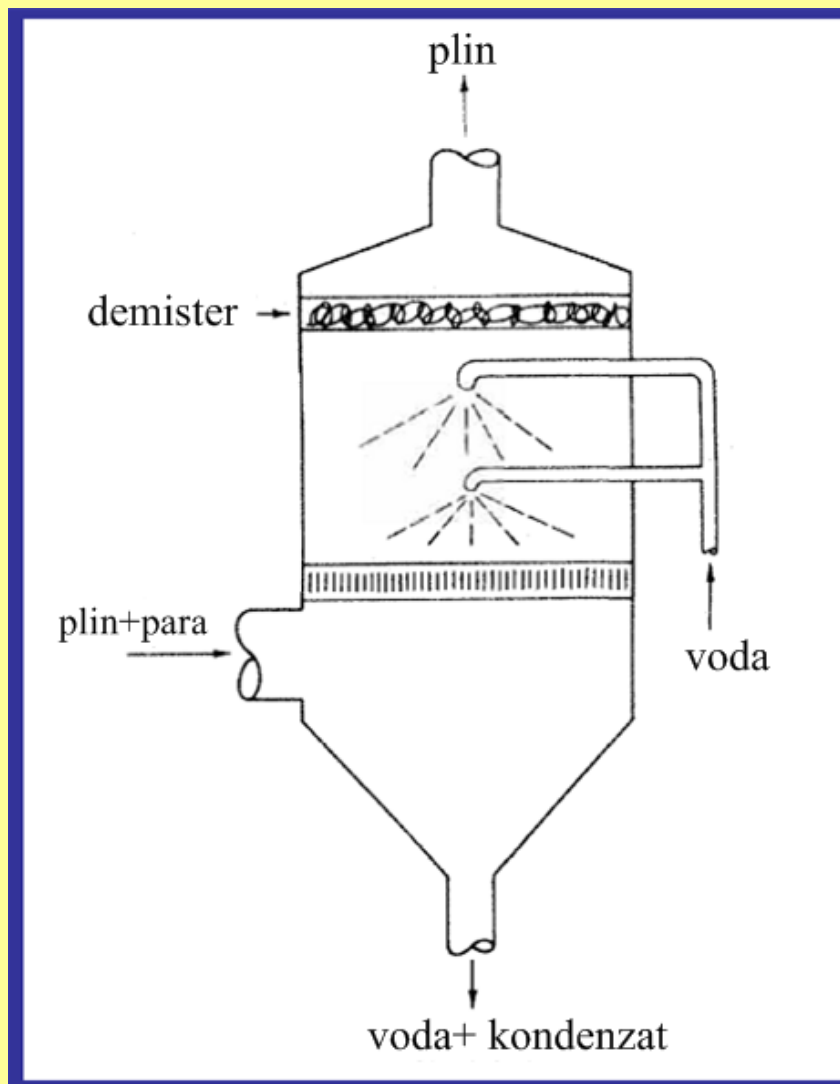
– *neposredni kontakt plina s hladnom kapljevnom* (najčešće voda); cilj je maksimizirati površinu i vrijeme kontaktiranja (ili proizvesti vakuum pri velikim brzinama strujanja)

Prednost:

- jednostavnost i niska cijena koštanja
- učinkovitiji za obradu zraka zbog većeg razrjeđenja kondenzata

Nedostatak:

- miješanje kondenziranih onečišćujućih tvari sa sredstvom za hlađenje ⇒ *problemi s obradom otpadnih tokova prije ponovne uporabe rashladnog sredstva (dodatni troškovi)*



**Kontaktni kondenzator
(kondenzator s neposrednim hlađenjem)**

Proračun kontaktnog kondenzatora

- T na ulazu = T na izlazu
- Toplinska bilanca: $q = mC_p(T_{G1} - T_{kaplj.}) + mH_v = LC_p(T_{L2} - T_{L1})$

q - brzina prijenosa topline

m - maseni protok pare

C_p – prosječna specifična toplotina plina ili kapljevine

T - temperatura plina ili ukapljenog rashladnog sredstva

H_v – toplotina kondenzacije ili isparavanja

L - maseni protok rashladnog sredstva

C_p , H_v i $T_{kaplj.}$ – iz tablica

m i T_{GL} – određeni uvjetima procesne struje

L i T_{L2} na izlazu se određuju!

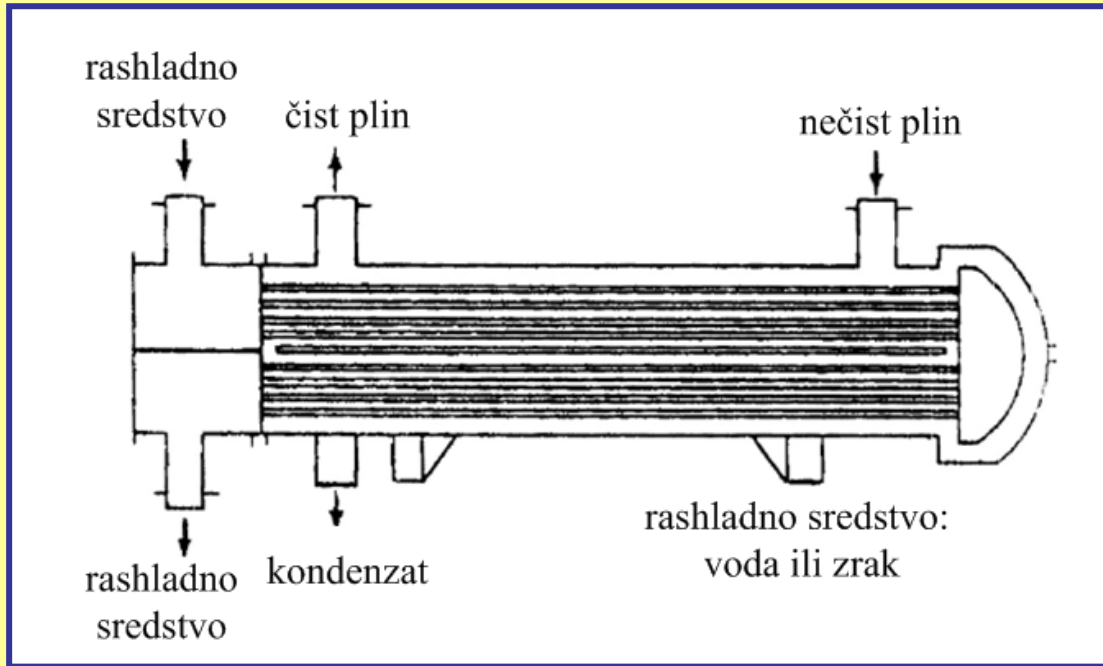
Izraz se koristi za grubu procjenu;

ograničenja:

- C_p zavisi o T , a T se konstantno mijenja kroz kondenzator

- $T_{kaplj.}$ zavisi o koncentraciji u plinskoj fazi; kako se m (maseni protok pare) stalno mijenja i $T_{kaplj.}$ se mijenja

Površinski kondenzatori/ izmjenjivači topline



$$q = UA\Delta T_m$$

$$\Delta T_m = \Delta T_{lm} = (\Delta T_1 - \Delta T_2) / \ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)$$

$$A = q / U\Delta T_{lm}$$

q – toplinski tok, kJ/h

U – ukupni koeficijent prijenosa topline, W/m^2K

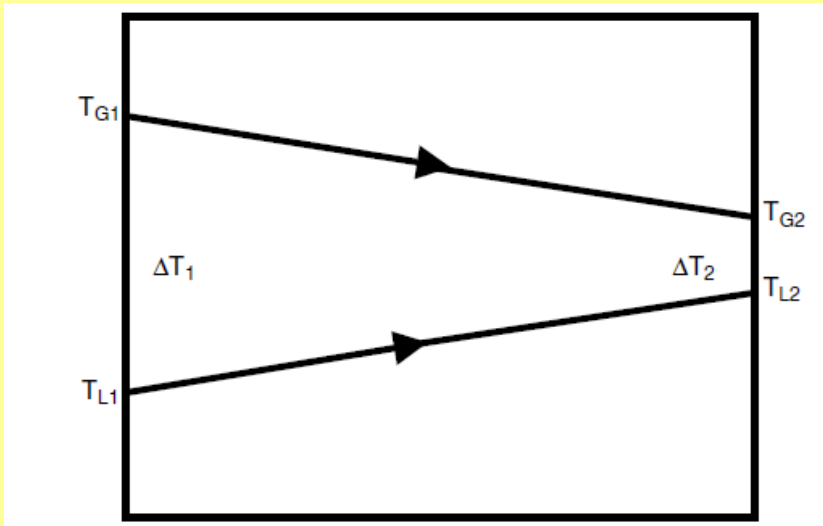
ΔT_m – srednja razlika temperature fluida

ΔT_{lm} – logaritamska razlika temperatura

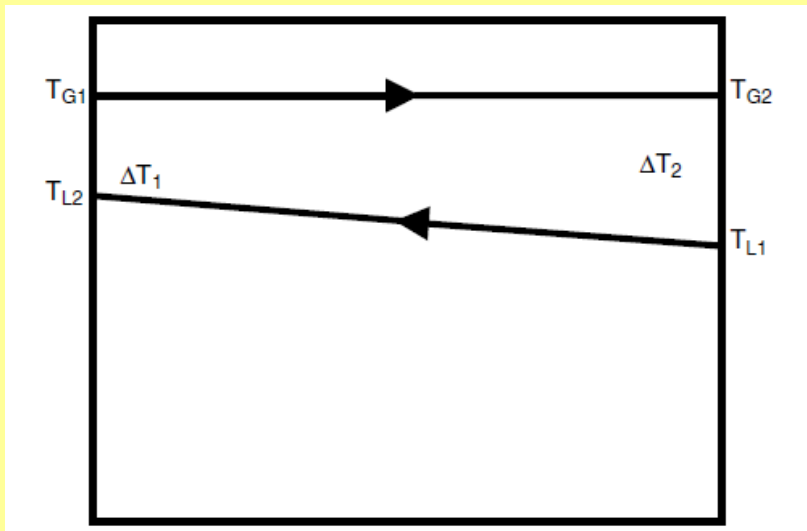
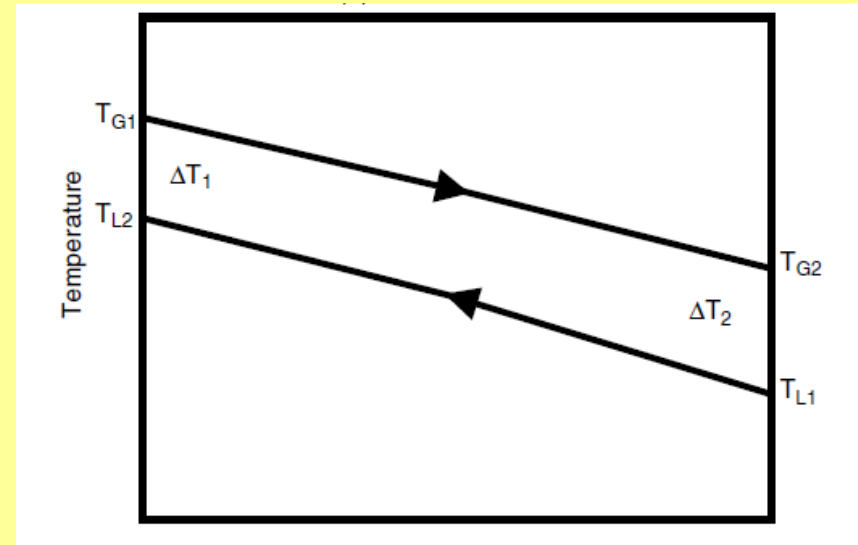
A – površina prijenosa topline, m^2

Temperaturni profili po doljini

istostrujan tok



protustrujan tok



*izotermna kondenzacija/
protustrujan tok*

Površinski kondenzatori/ izmjenjivači topline

- oblik cijevnog izmjenjivača topline
 - sadrži cilindričnu ljusku koja sadrži velik broj manjih paralelnih cijevi
 - **rashladni medij (najčešće voda) prolazi kroz cijevi**, a plin prolazi kroz ljusku izvan cijevi
 - toplina iz plinske struje prenosi se kroz cijevi na rashladni medij, pri čemu se smanjuje temperatura plina i uzrokuje kondenzacija onečišćujuće tvari u plinu
- ⇒ *skuplji i teži za održavanje od kontaktnih kondenzatora (ali nemaju njihove nedostateke!)*
- ⇒ zahtijevaju manje vode i proizvode 10–20 puta manje kondenzata od kontaktnih kondenzatora;
- ⇒ korisni za proizvodnju tržišno vrijednih produkata
- ⇒ zahtijevaju bolje održavanje zbog dodatne opreme

- kondenzacijom je moguće ukloniti 50–95% kondenzabilnih VOC-a
- učinkovitost procesa zavisi o značajkama plinske struje, koncentraciji komponenata i procesnim uvjetima
- spojevi s visokom točkom vrelišta (niža hlapljivost) učinkovitije se uklanjaju \Rightarrow temperatura kondenzacije i izbor sredstva za hlađenje zavise o tlaku para i temperaturnim podacima
- učinkovitost procesa raste sa snižavanjem temperature kondenzacije