

Uklanjanje plinovitih onečišćenja postupcima razgradnje

Kemijske metode razgradnje

a) procesu oksidacije: izgaranja/spaljivanja (CO, VOC);

b) procesu redukcije: SNCR NO_x (NH₃, urea- NH₂CONH₂),
SCR NO_x (NH₃, HC),
NSCR NO_x (CO ili H₂);

c) napredni oksidacijski procesi (fotoliza/fotokataliza)

S obzirom na temperaturu i prisutnost katalizatora:

- *Toplinske (termičke) metode razgradnje*

(uklanjanje NO_x, CO, VOC, H₂S; spojevi koji sadrže C, H, O, N i S)

- *Katalitičke procesi razgradnje*
(NO_x, CO, VOC, N₂O, CFC)

- ***Biološke metode razgradnje***

- **Kemijska obrada** \Rightarrow konverzija onečišćenja u manje štetne ili neopasne produkte: CO_2 , H_2O
- **Podjela procesa izgaranja/spaljivanja:**
 - a) toplinski (termički) procesi: **700 – 1000°C** ili pri još višim T
 - b) katalitički procesi: **400 – 500°C**
 - c) neposredno spaljivanje u plamenu/baklji uz prisutnost vodene pare

Toplinska kemijska konverzija:

- velika potrošnja energije i pomoćnog goriva (mogućnost korištenja povratnog sustava za zagrijavanje/predgrijavanje ulaznih smjesa)
- problem nepotpunog izgaranja i nastajanja spojeva koji su opasniji od polaznih spojeva (tzv. termički NO_x , aldehidi, dioksini, furani)

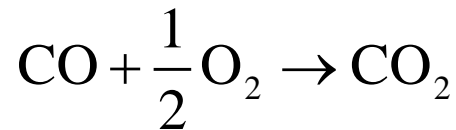
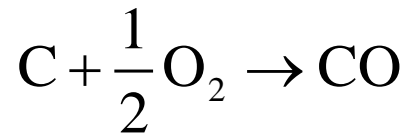
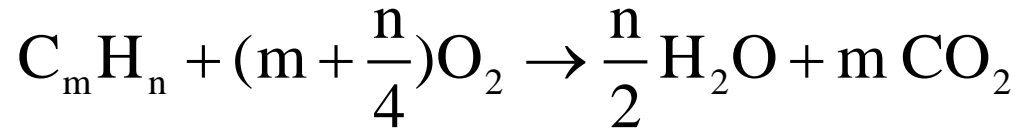
Katalitička kemijska konverzija:

- niža temperatura reakcije (ušteta pomoćnog goriva i energije)
- opasnost od katalitičkih otrova prisutnih u onečišćenom zraku koji mogu dovesti do pada aktivnosti katalizatora i ekonomičnost procesa
- kompletno uklanjanje onečišćenja uz nastajanje manje CO_2 (jer se koristi manje pomoćnog goriva) i manji intenzitet nastajanja tzv. termičkih NO_x

Značajke procesa izgaranja/spaljivanja

- reakcije izgaranja = reakcije oksidacije
- toplina izgaranja (pomoćno gorivo); nakon provedene reakcije produkte izgaranja potrebno je ohladiti, odn. ukloniti određenu količinu energije (viša toplinska vrijednost - uključuje latentnu toplinu kondenzacije; niža toplinska vrijednost - bez latentne topline kondenzacije)
- granica eksplozivnosti
- ravnoteža izgaranja
- opisivanje brzina kemijske reakcije - najčešće se koriste “globalni modeli”

Postupak oksidacije



- NO_x , H_2S , SO_2 i dr.

Dodatna energija/ toplina potrebna za spaljivanje \Rightarrow spaljivanjem pomoćnog goriva (najčešće prirodni plin)

Toplina nastala izgaranjem \Rightarrow predgrijavanje ulazne reakcijske smjese (uštete i bolja ekonomičnost)

a) *Toplinska konverzija*

- različiti procesi izgaranja/spaljivanja su općenito najznačajniji izvor onečišćenja, ali **uz pravilno vođenje procesi toplinske konverzije mogu se koristiti za pretvorbu onečišćivala (uglavnom organskih spojeva i hlapljivih organskih spojeva) i toksičnih spojeva u manje štetne spojeve**
- potpuna razgradnja/oksidacija u struji zraka ili kisika pri visokim temperaturama
- ***ključan utjecaj na učinkovitost procesa toplinske konverzije:***
3T (eng. *Time, Temperature, Turbulence*)

vrijeme zadržavanja u zoni izgaranja
temperatura
turbulencija

dostupnost (koncentracija) kisika
relativna razgradljivost onečišćenja...

Relativna razgradljivost hlapljivih organskih spojeva u procesima izgaranja/spaljivanja

VOC

relativna razgradljivost

Alkoholi

Aldehidi

Aromati

Ketoni

Acetati

Alkani

Klorirani HC

velika



mala

Toplinska konverzija

- ako su u otpadnom plinu prisutni *halogenirani HC* – poseban oprez da se spriječi nastajanje *dioksina*

vrijeme zadržavanja > 1 s

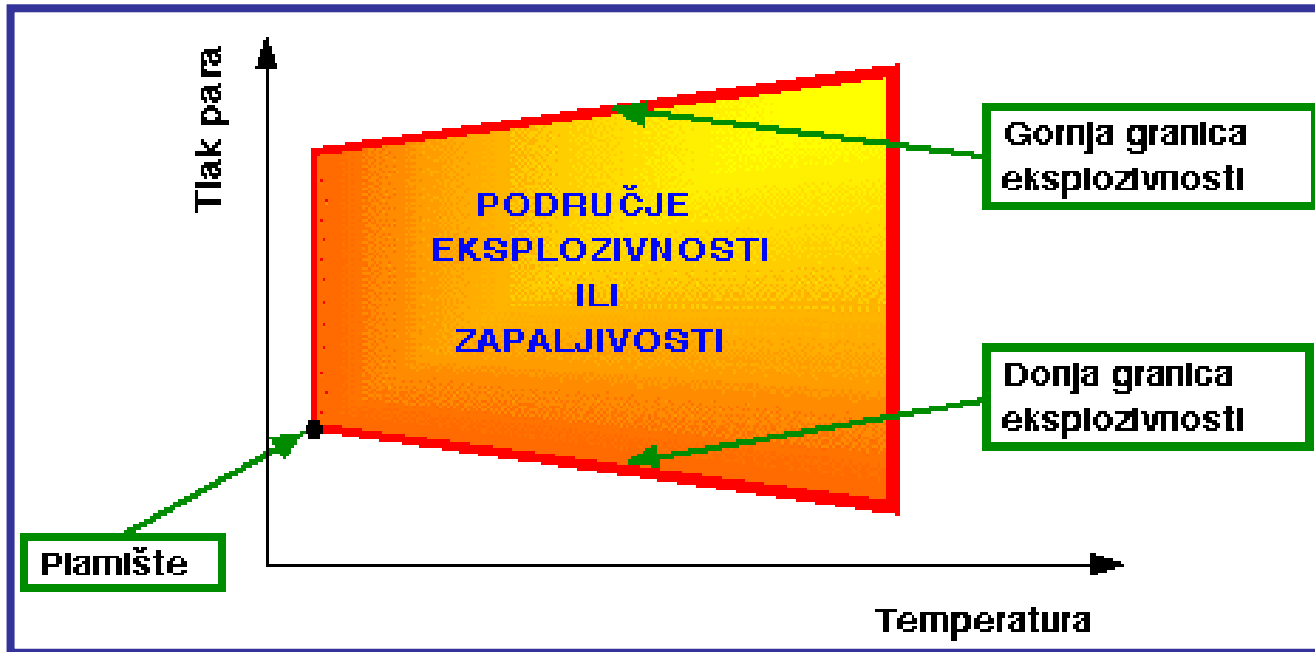
temperatura > 1100 °C

sadržaj kisika > 3 %

- u spalionicama potrebni su **dodatni uređaji** (mokra i suha obrada dimnih plinova: DeNO_x, DeSO_x; SCR NO_x s ureom, alkalni skruberi za uklanjanje termičkih NO_x, vodikovih halida i ostalih spojeva štetnih za okoliš i/ili spojeva koji uzrokuju koroziju uređaja; vrećasti filtri...)
- učinkovitost može biti > 99 % ako se proces dobro vodi

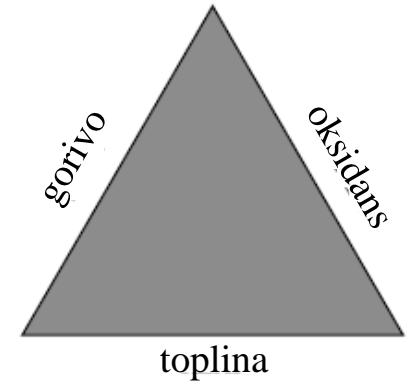
- Plinovi i pare, koji se nalaze u zraku, uslijed povećanja temperature reagiraju s kisikom iz zraka i sagorijevaju. **Ako je sagorijevanje tako naglo da je popraćeno razvijanjem velike količine topline sagorijevanja (egzotermni proces) i naglim povećanjem tlaka plinova sagorijevanja, onda to nazivamo EKSPLOZIJOM.**
- Plinovi i pare koji tako naglo sagorijevaju u zraku nazivaju se *zapaljivi plinovi/ pare*, a njihova smjesa sa zrakom naziva se *eksplozivna smjesa*.
- Eksplozivna reakcija sagorijevanja je kemijski proces koji se provodi prema uobičajenim stehiometrijskim zakonima.
- *Eksplozivna smjesa, koja sadrži upravo toliko zapaljivog plina i kisika neophodnog za potpuno izgaranje, naziva se stehiometrijska smjesa.*

- *Najniža koncentracija zapaljivih plinova i para* koja mora postojati *u smjesi sa zrakom* da može doći do sagorijevanja naziva se *donja granica eksplozivnosti ili zapaljivosti*.
- Ako je koncentracija zapaljivog plina ili pare u eksplozivnoj smjesi niža od te granice, neće doći do sagorijevanja i eksplozije.
- *Maksimalna koncentracija zapaljivih plinova i para u smjesi sa zrakom* koja može sagorjeti naziva se *gornja granica eksplozivnosti ili zapaljivosti*. Iznad te granice eksplozivna smjesa se ne može zapaliti, jer je premalo kisika u odnosu na zapaljivi plin ili paru da bi moglo doći do sagorijevanja.



Donja granica eksplozivnosti karakterizirana je velikim suviškom zraka, a **gornja granica eksplozivnosti** karakterizirana je velikim suviškom gorive tvari, dok je **pri stehiometrijskoj koncentraciji odnos gorive tvari i zraka jednak teorijskim odnosima**.

Varijable koje utječu na procese izgaranja



- *temperatura*
- *vrijeme zadržavanja* (pri većem vremenu zadržavanja toplinska konverzija može se provoditi i pri nešto nižim temperaturama i obrnuto)
- *turbulencija* (dobar kontakt faza, dobro miješanje goriva i zraka)
- *kisik* (ako ga nema dovoljno može doći do nepotpunog izgaranja i emisije crnog dima; da bi izgaranje bilo učinkovito potrebno je više od stehiometrijske količine O₂, tj. suvišak kisika)
- *granice izgaranja* (spalionici rade kod koncentracija organskih para ispod 25 % donje granice eksplozivnosti, odn. donje granice zapaljivosti)
- *toplina* $H = C_p (T - T_0)$ $q = m\Delta H = mC_p (T_2 - T_1)$

Vrste procesa oksidacije

1. **koncentracija onečišćenja iznosi ca. 25 % ispod donje granice eksplozivnosti, a koncentracija O_2 je iznad 15 % u plinskoj smjesi**
⇒ dovoljno je kisika za oksidaciju i postizanje radne temperature
2. **koncentracija onečišćenja iznosi ca. 25 % ispod donje granice eksplozivnosti, a koncentracija O_2 je manja od 15 % u plinskoj smjesi**
⇒ nema dovoljno kisika za oksidaciju i potrebno je dodatno uvođenje zraka
3. **koncentracija onečišćenja je iznad gornje granice eksplozivnosti;** ako nema dovoljno kisika proces konverzije se provodi u otvorenom plamenu, a ako ima dovoljno kisika proces se može provoditi na uobičajen način u spalionicima
4. **koncentracija onečišćenja se nalazi između donje i gornje granice eksplozivnosti;** u tom slučaju nije moguć siguran rad i potrebno je promijeniti sastav na način da se postignu uvjeti za provođenje 1. ili 2. vrste oksidacije

granica eksplozivnosti obično se izražava u volumnim postocima

Toplinska konverzija

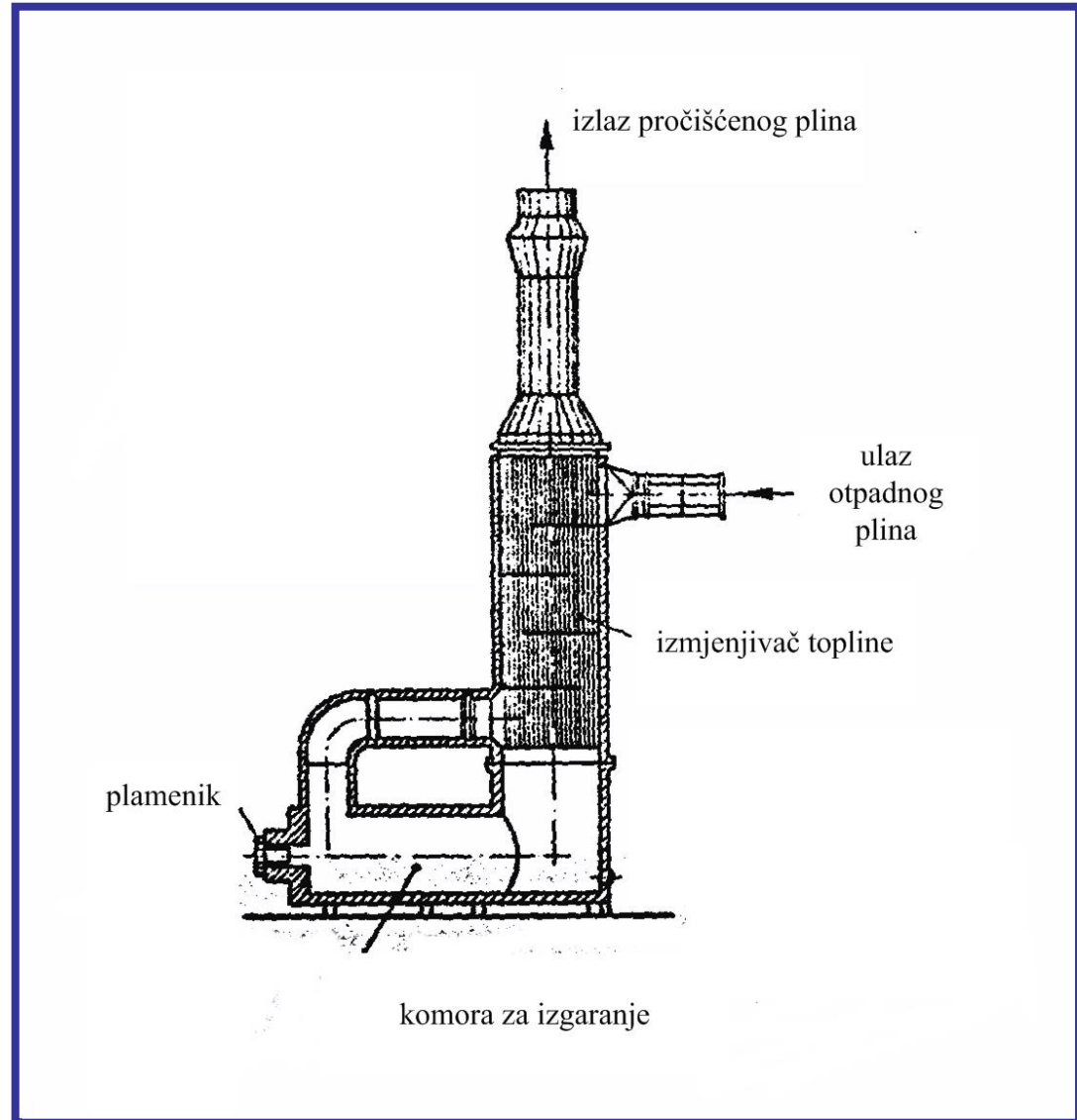
Različite izvedbe uređaja:

- a) jednostavni sustavi (sastoje se od komore za izgaranje, bez dodatnih izmjenjivača topline nastalih dimnih plinova)
- b) **rekuperativni sustavi** (sadrže izmjenjivače topline koji služe za povrat topline nastale izgaranjem i njezinu primjenu za **predgrijavanje ulaznih procesnih plinova - onečišćenog zraka**)
⇒ ***povrat topline nastale reakcijom iznosi 50-75 %***
- c) **regenerativni sustavi** (sastoje se od komore za izgaranje, te od jednog ili više keramičkih blokova koji služe kao **predgrijači i smanjuju potrebu za dodatnim gorivom**)
⇒ ***povrat topline nastale reakcijom iznosi 90-95 %***
- d) plinski motori i/ili parni bojleri

Toplinska konverzija

Dijelovi uređaja:

- komora za izgaranje
- izmjenjivač topline
- plamenik
- dimnjak
- **gorivo:** plin (ili nafta)



Toplinska konverzija

- onečišćen zrak na ulazu prolazi preko sustava izmjenjivača topline gdje se predgrijava
- nakon toga dolazi u komoru za izgaranje – konverzija (oksidacija)
- pročišćeni plin odlazi u izmjenjivač topline gdje se dio njegove topline koristi za predgrijavanje ulaznog onečišćenog plina, a zatim prolazi kroz dimnjak i odlazi u atmosferu (1. tip oksidacije - bez uvođenja dodatnog zraka)

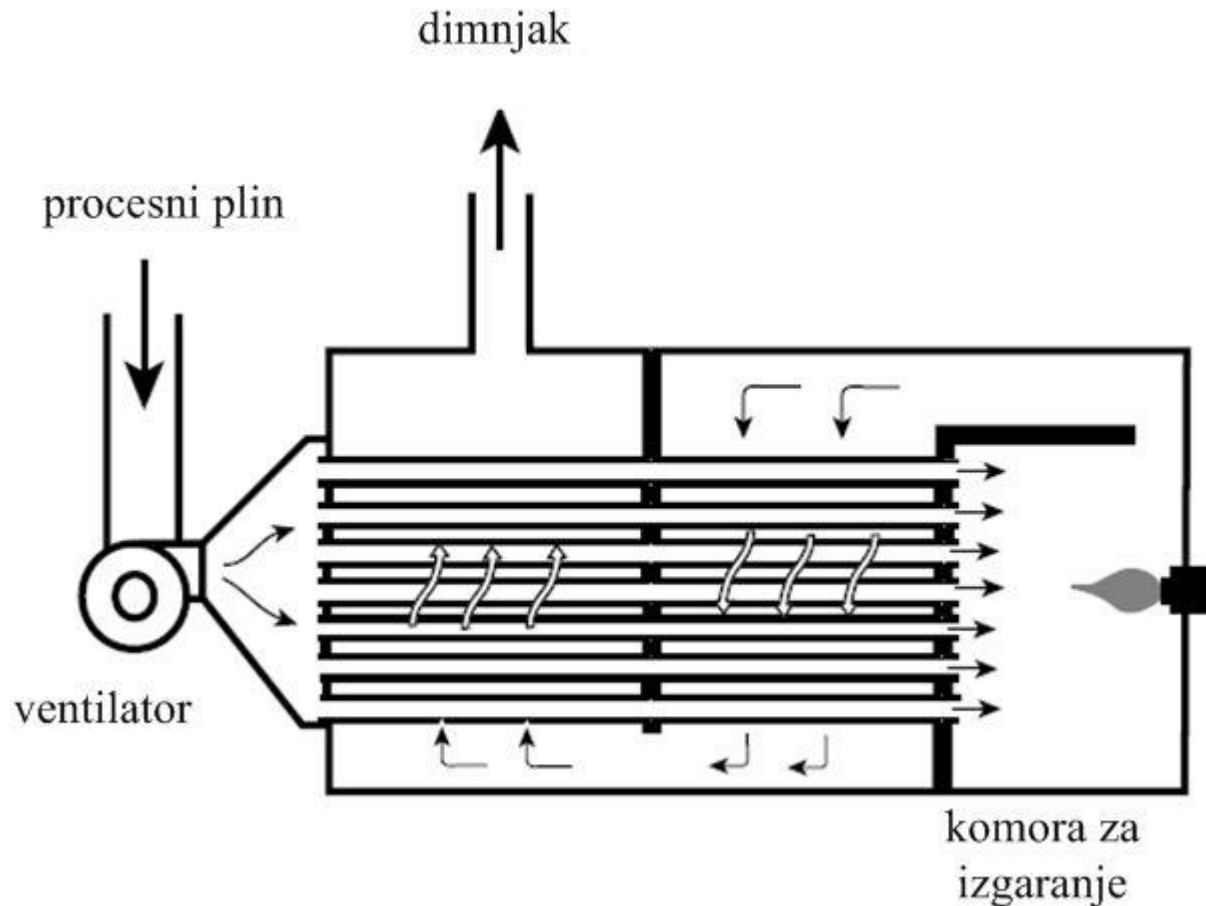
Plamenik

- namjena i funkcija da se postigne djelotvorna reakcijska zona
- kompletno miješanje onečišćenog zraka i goriva
- **dodatno gorivo je potrebno ako toplinska vrijednost onečišćenog plina nije zadovoljavajuća**
- kvaliteta miješanja – temeljni preduvjet kemijske konverzije
- **brzina reakcije – ovisna o temperaturi u zoni izgaranja i vremenu zadržavanja u zoni izgaranja**
- učinkovitost: > 98 % za ulazne koncentracije onečišćivala od ca. 2000 ppm

Komora za izgaranje

- izrađuje se **od materijala otpornog na visoke T** \Rightarrow keramički materijal (otporan na brze i nagle promjene temperature)
- oblik uvjetovan trodimenzijskim strujanjem plina
- da bi se postiglo učinkovito miješanje:
vrijeme zadržavanja – približno 1 s ili više

Rekuperativno termičko izgaranje

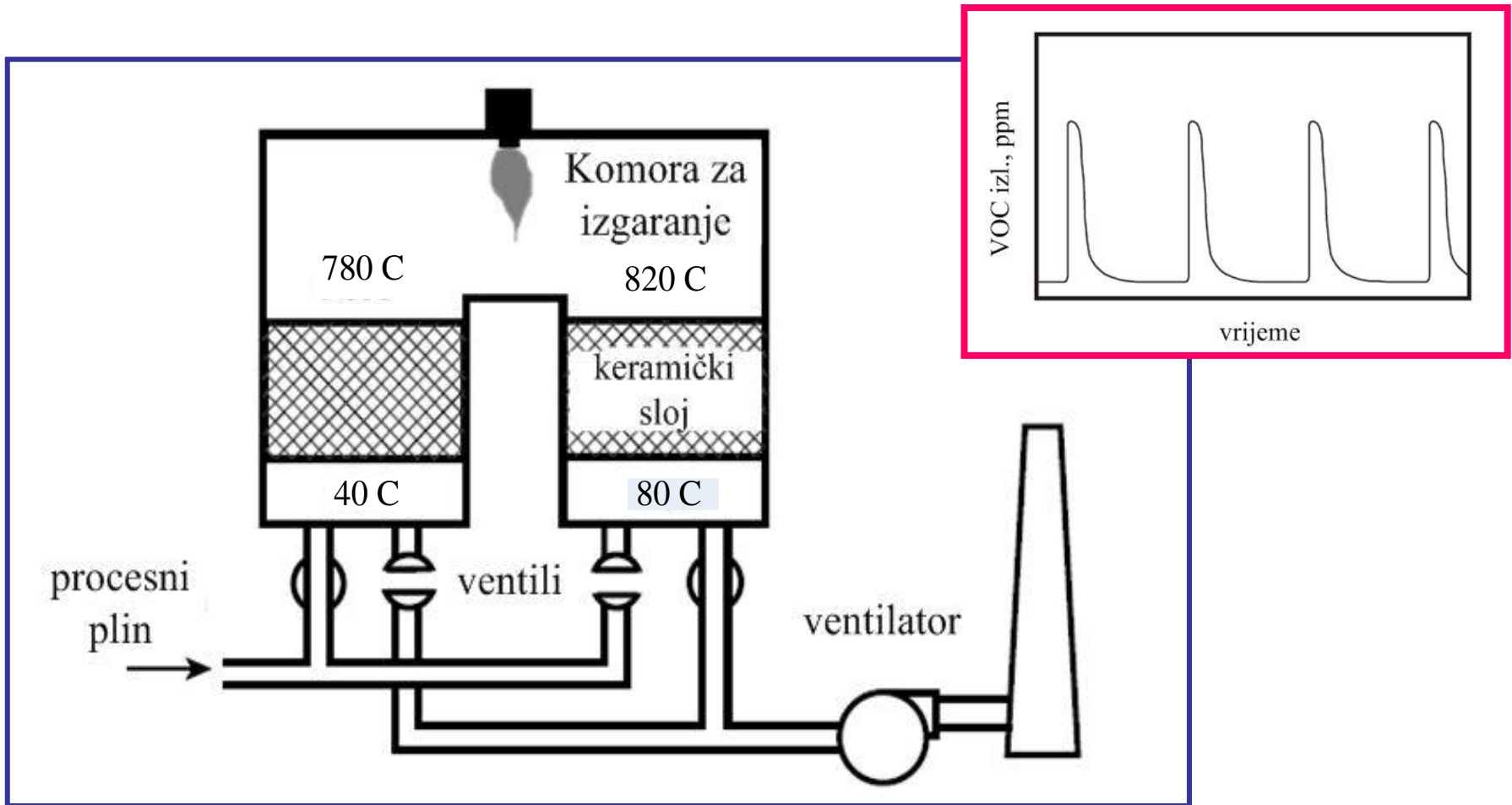


Izmjenjivač topline – otpadna toplina nastala izgaranjem (oksidacija - egzotermna reakcija) koristi se **za predgrijavanje ulaznog onečišćenog zraka**

Regenerativno termičko izgaranje

- **keramički sloj (jedan ili više) apsorbira otpadnu toplinu izgaranja koja se koristi za pregrijavanje ulaznog procesnog plina (gotovo na temperaturu koja postoji u komori izgaranja)**
- predajući toplinu keramičkom bloku temperatura izlaznih plinova nakon izgaranja neznatno je viša od temperature plinova na ulazu u komoru

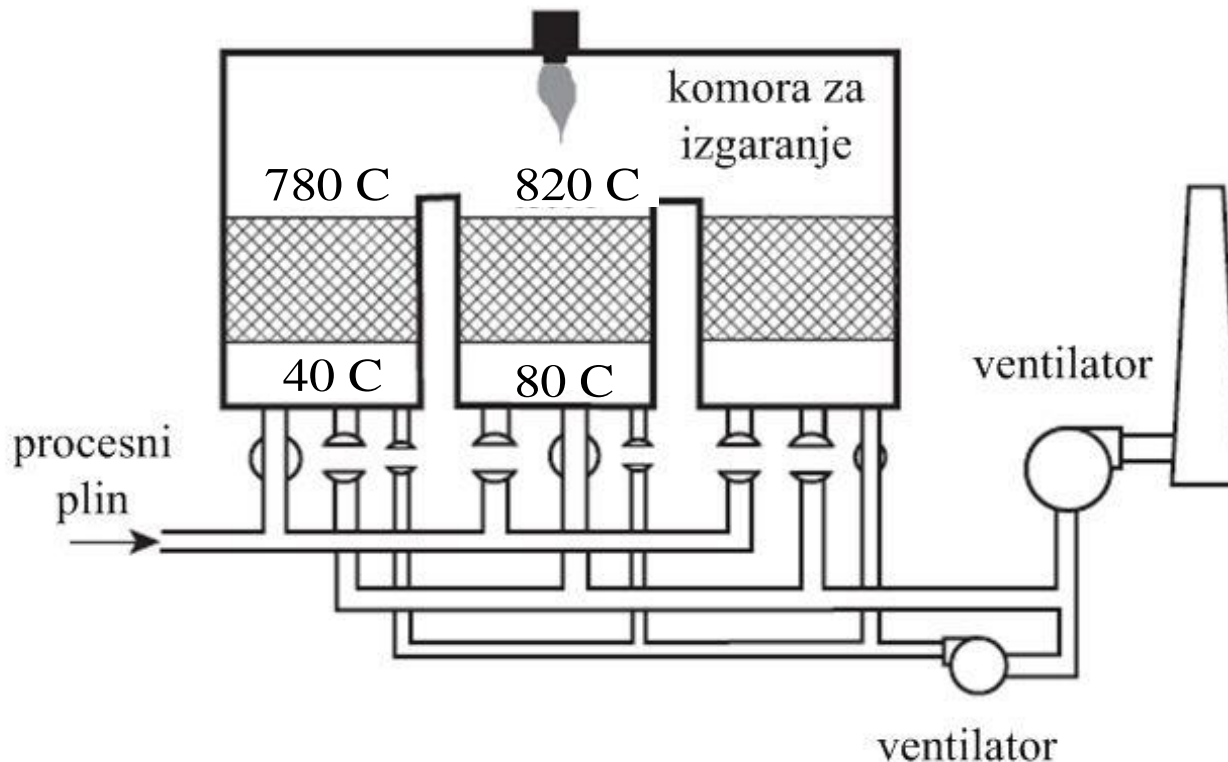
Regenerativno izgaranje s dvije komore izgaranja



Periodična izmjena topline između plinova i keramičkih blokova

Regenerativno izgaranje s tri komore izgaranja

- izbjegavanje problema vezanih uz promjenu koncentracije VOC-a u sustavima s 2 komore



- *keramički strukturirani elementi* \Rightarrow isti kao kod skrubera s punjenim slojem (osiguranje velike površine i malog pada tlaka, manje potrošnje energije i boljeg iskorištenja otpadne topline)



Rekuperativna vs regenerativna termička oksidacija

- rekuperativna izvedba oksidacije je manje učinkovita, ali manji su i troškovi instaliranja \Rightarrow ekonomičnija za uporabu u malim sustavima s koncentriranim strujama VOC koje imaju veliku toplinsku vrijednost

Pri donošenju odluke o načinu iskorištenja topline nastale izgaranjem otpadnih plinova treba voditi računa o sljedećem:

- kapitalni troškovi uređaja
- troškovi instaliranja
- troškovi dodatnog goriva
- troškovi energije za pogon ventilatora (vezani uz pad tlaka i protok plina)
- troškovi održavanja (ventili, začepljenje izmjenjivača topline ili punjenja)

Primjena i značajke procesa izgaranja/spaljivanja plinova

- smanjenje emisija iz gotovo svih izvora
- smanjenje emisija VOC iz razl. ind. procesa (naftna ind., procesni plinovi iz org. kem. proc. ind., proizvod. boja, guma i polimernih proizvoda, opasan otpad, itd.)
- pri izgaranju merkaptana, akrilata i benzena potrebno je proces izgaranja provoditi pri vrlo visokim temperaturama
- **može se primijeniti bez obzira na stupanj onečišćenja zraka, te za bilo koju smjesu HC i ostalih komponenata; pri različitim protocima**
- ponekad velika potrošnja goriva
- mogu raditi i pri malim promjenama protoka

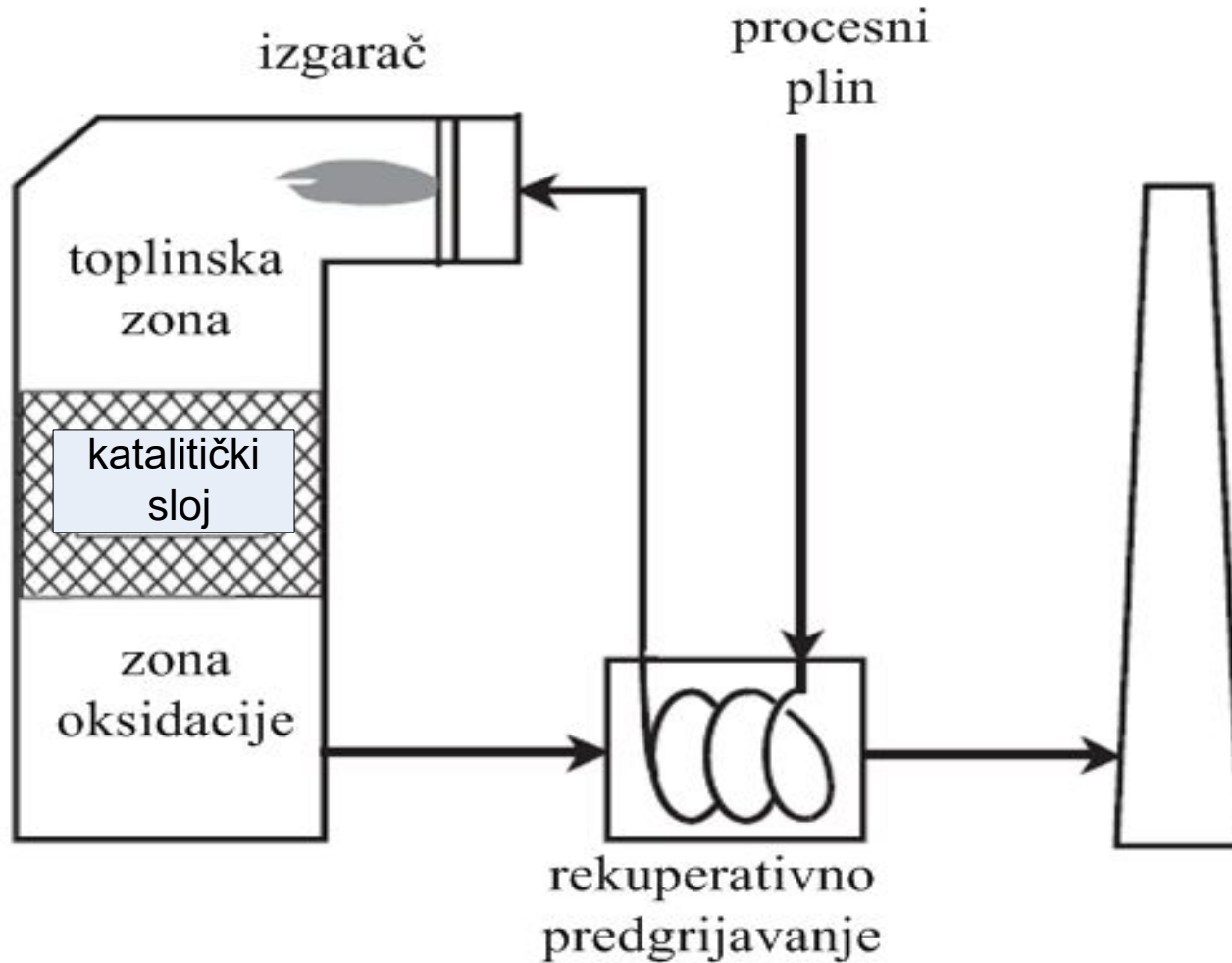
Prednosti

- intenzivan i kontinuiran rad
- jednostavan princip rada i pouzdanost rada
- rekuperativna i regenerativna oksidacija – velika toplinska učinkovitost \Rightarrow utjecaj na nižu potrošnju goriva i manju emisiju CO_2
- moguća procesna integracija otpadne topline procesa i proizvodnja vodene pare

Nedostaci

- moguće emisije CO, CO₂, SO₂, NO_x i dr.
- mogućnost nastajanja dioksina pri spaljivanju kloriranih spojeva
- nužna dodatna obrada procesnih plinova prije ispuštanja u okoliš ako VOC sadrže S i/ili halide (npr. skrubiranje vodom ili alkalnim otopinama) ili nekog drugog postupka
- nužna uporaba dodatnog goriva što utječe na ekonomičnost procesa

b) Katalitička konverzija



- zahtjevi za prostorom; izbjegavanje nastajanja NO_x, dioksina i dr. spojeva; skuplji zbog katalizatora!

Katalitička konverzija

- oksidacija na površini katalizatora i provođenje reakcije pri znatno nižim temperaturama
- temperatura **400 – 500°C** \Rightarrow ušteda na pomoćnom gorivu (potrošnja goriva smanjena za 60 -100 %)
- manje emisije CO, CO₂ i NO_x
- ako se u reakcijskoj smjesi koja se spaljuje nalaze spojevi koji sadrže **S** ili **Cl** \Rightarrow produkti spaljivanja sadrže i kisele spojeve (HCl, Cl₂, SO₂); **zbog toga ih treba ukloniti (najčešće skrubiranjem)**
- **potreba za uklanjanjem prašine iz otpadnog plina, jer dovodi do smanjenja katalitičke aktivnosti (začepljenje kat. (monolitnog) sloja)**

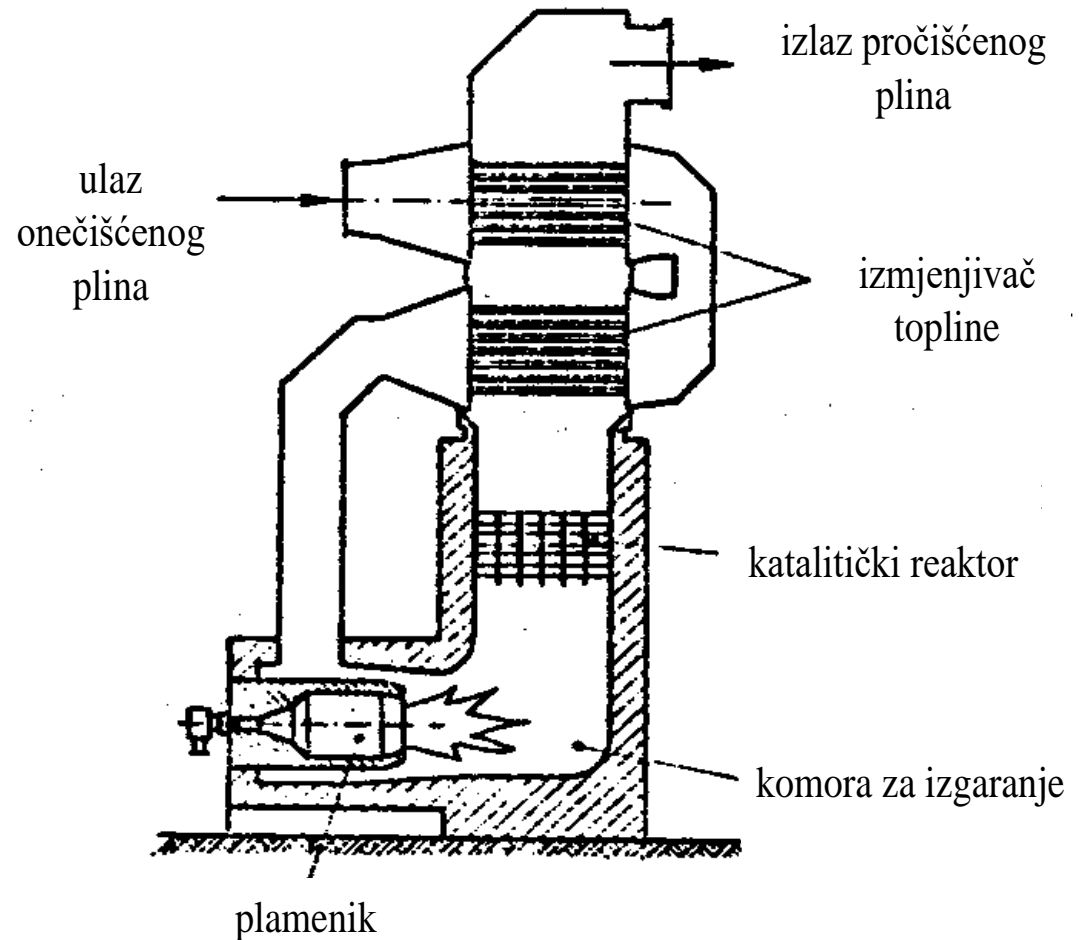
Katalitička konverzija

Stupnjevi:

- skupljanje i transport otpadnog plina
- uklanjanje prašine iz otpadnog plina
- zagrijavanje do potrebne temperature
- katalitička oksidacija
- predgrijavanje ulaznog onečišćenog plina
- izlaz plina

Katalitička konverzija

- **Dijelovi:**
plamenik,
komora za izgaranje,
katalizator,
izmjenjivač topline
- **Katalizator:**
sloj katalizatora u obliku
zrna, sedla i sl.
keramički nosači (monolit
koji sadrže katalitički
materijal)



Katalitička konverzija

- troškovi energije znatno manji nego kod toplinske konverzije (niže temperature), ali kapitalni troškovi su znatno veći (zbog prisutnosti katalizatora!)
- velika brzina reakcije pri znatno nižim temperaturama
- ekonomičnost procesa ovisi o temperaturi na kojoj se odvija reakcija; uspješnost oksidacije raste u nizu:

parafini → aromati → olefini → oksigenati

Katalizator

- **najčešće se sastoji od monolitnog nosača koji sadrži katalitički aktivnu komponentu**
- ***nosač katalizatora:***
keramika (kordijerit= $2 \text{ MgO} \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$; mulit= $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$),
metalni nosači (nerđajući čelik, legure metala i sl.); aluminijev oksid, silikat i dr.
- ***aktivna komponenta:*** metal (Pt, Pd, Rh) ili oksidi baznih metala (Mn, Cu, Co, Cr, Fe, Ni i dr.); CuO ili $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, smjese metalnih oksida i dr.
- ako onečišćen zrak sadrži veće količine **S**: koriste se manje reaktivni nosači (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 i dr.)
- ako onečišćen zrak sadrži veće količine **Cl**: Cr_2O_3 , Pt/ $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ i dr.
- **DEAKTIVACIJA KATALIZATORA** \Rightarrow trovanje, prljanje, sinteriranje i sl. (zbog prisutnosti: Ni, Pb, Sb, Sn, Fe, Cr, Zn, P, As, Si, S, prašina i krute čestice, itd.) \Rightarrow ekonomičnost procesa

Zahtjevi koje katalizator treba ispuniti:

- velika aktivnost – brzina reakcije po jedinici volumena
- velika selektivnost – ubrzava određenu reakciju
- stabilnost na visokim temperaturama
- stabilnost na adsorpciju plinovitih komponenata na kat. površinu (katalitički otrovi)
- velika mehanička čvrstoća – na lom i abraziju
- dugi vijek trajanja
- mali pad tlaka (monolitna struktura)

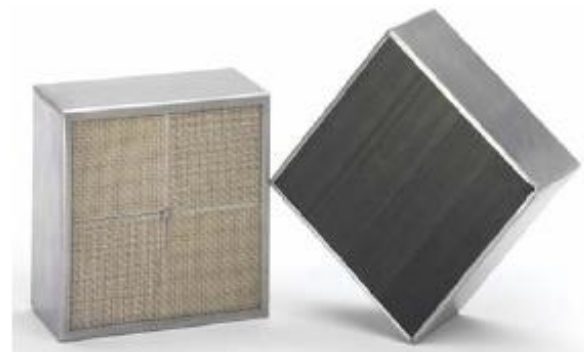
Uobičajene izvedbe katalizatora



- u obliku zrna i ekstrudata



- keramički i metalni monoliti



- Mn_3O_4 u ekstrudiranom obliku
- različiti oblici prstenova i cilindara
- velika stabilnost
- otporni na halogene spojeve

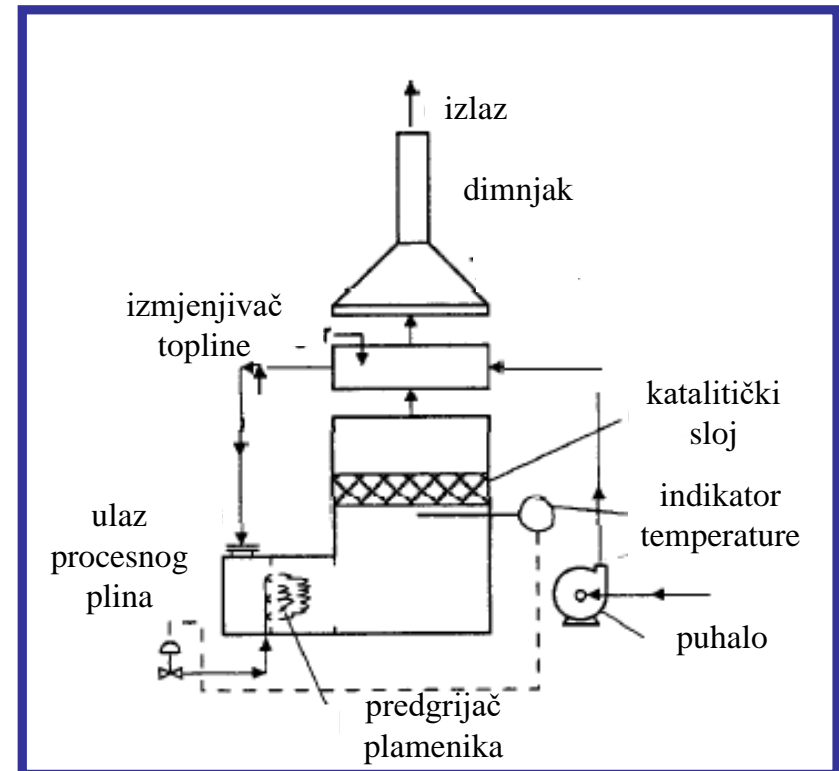
Izvedbe reaktora za oksidaciju

a) reaktor s nepokretnim slojem katalizatora

- katalizatori u obliku granula ili sedla
- keramički ili metalni monolitni katalizatori

b) reaktori s fluidiziranim slojem katalizatora

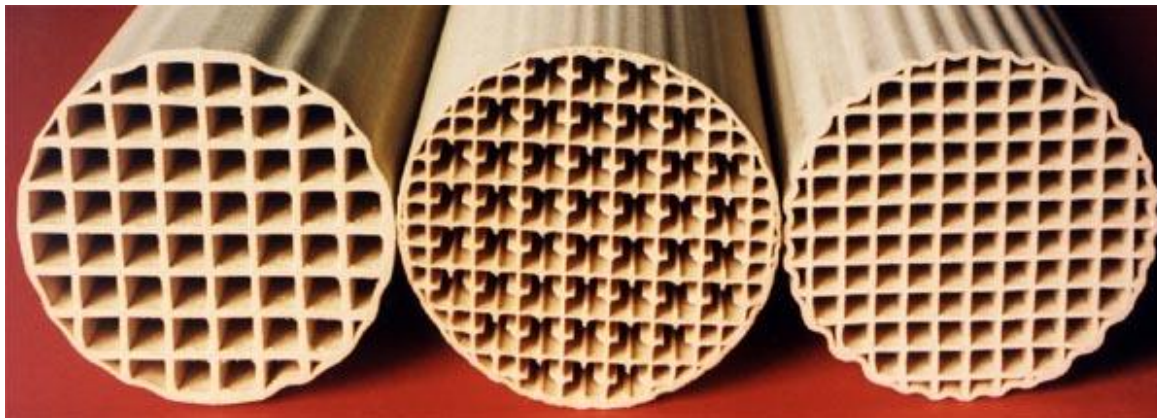
- velika brzina prijenosa tvari i topline
- može doći do abrazije katalizatora uslijed sudaranja između zrna katalizatora odnosno sudaranja sa stijenkama reaktora



Monolitni katalizatori/reaktori

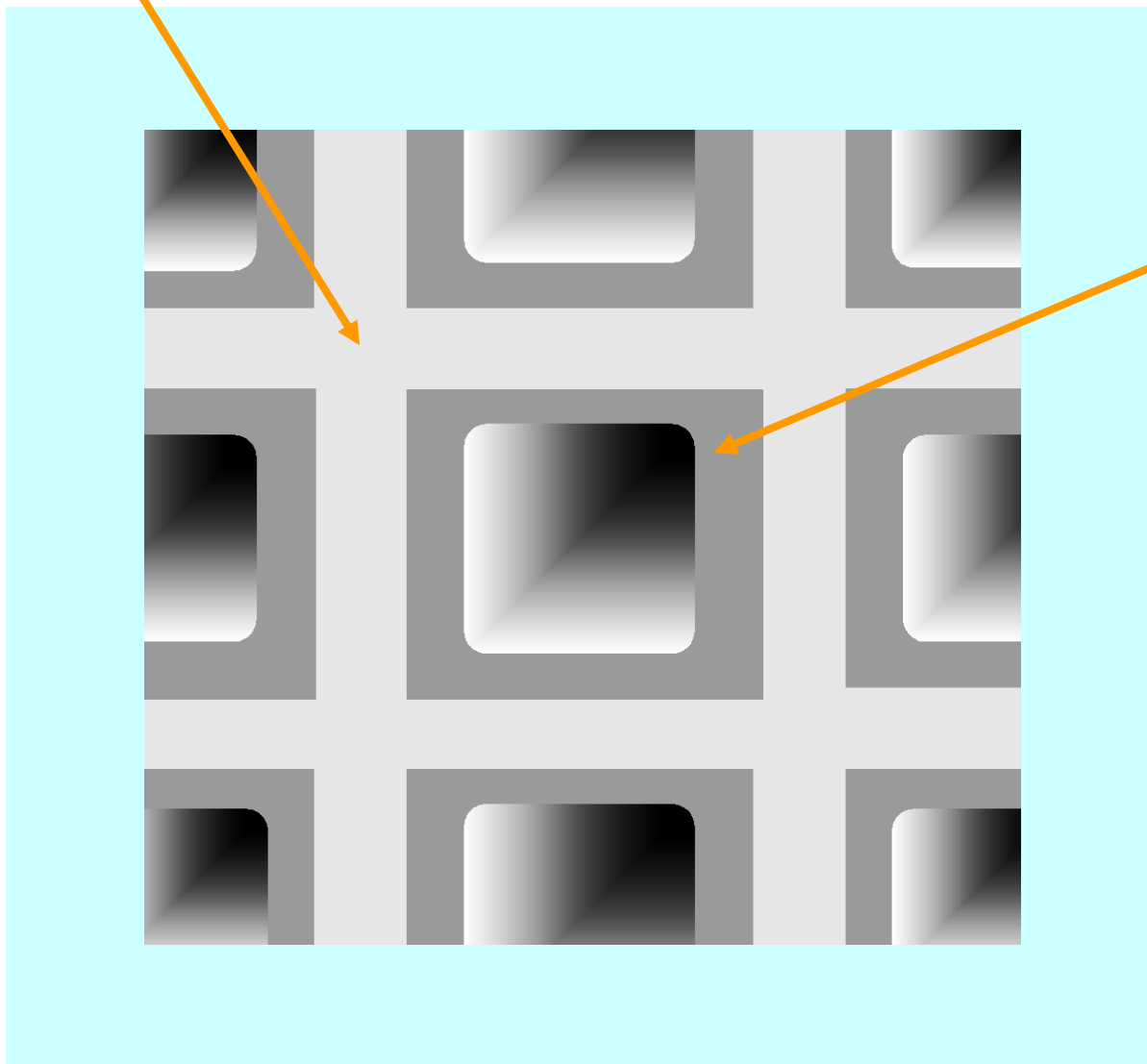
grč. MONO - jedan

grč. LITHOS - kamen



keramički monoliti

Inertna monolitna struktura



nosač
katalitički
aktivne komp.
+
kat.
aktivna
komp.

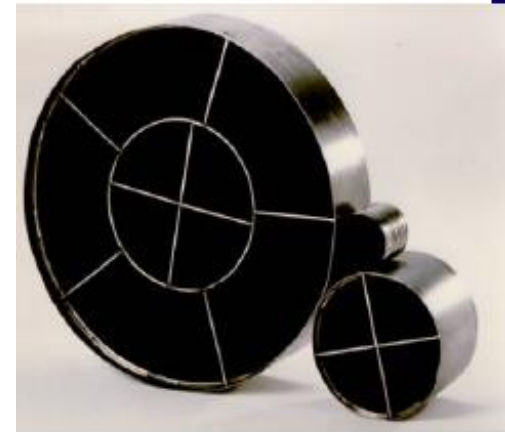
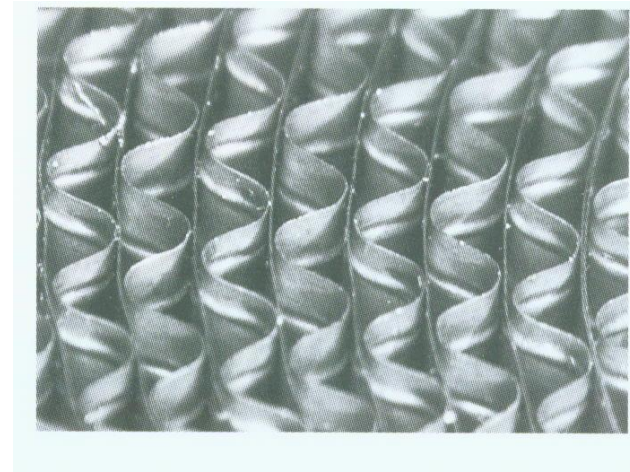
Osnovne značajke monolitnih katalizatora

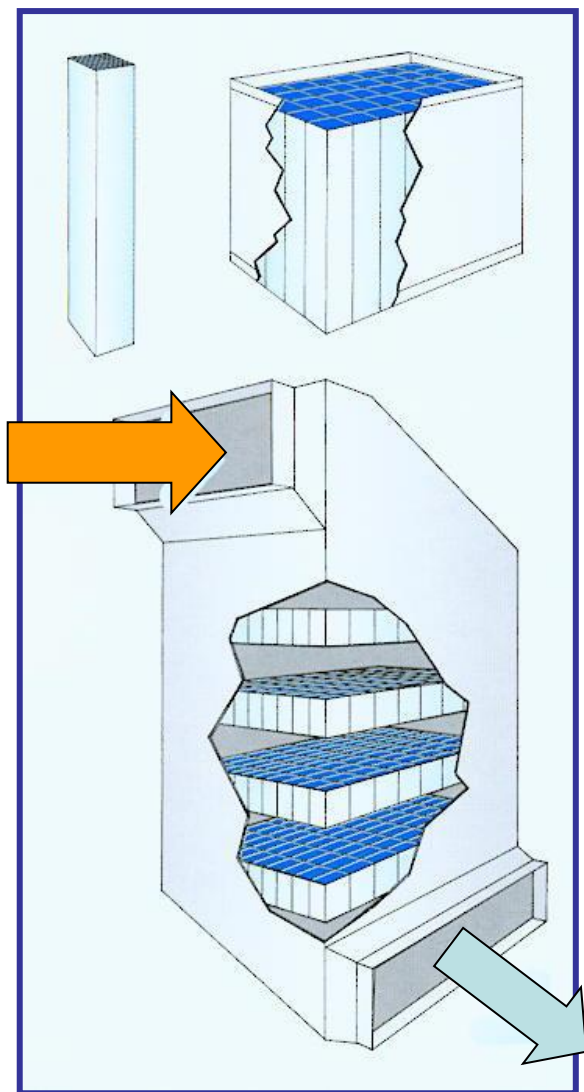
- ✓ velika specifična površina u odnosu na ukupni volumen
- ✓ malen pad tlaka
- ✓ velika toplinska stabilnost (keramički materijal)
- ✓ neznatan otpor prijenosu tvari unutar katalitičkog sloja (tanak sloj)

Osnovni uvjeti koje treba ispunjavati inertni monolitni nosač:

- ✓ velika toplinska stabilnost i stabilnost pri naglim promjenama temperature
- ✓ malen toplinski kapacitet i zadovoljavajuća toplinska vodljivost
- ✓ koeficijent toplinskog širenja monolitnog nosača treba biti jednak koeficijentu toplinskog širenja katalitičkog sloja (inače dolazi do pucanja i otkidanja katalitičkog sloja)

Metalni monoliti





- modularna izvedba koja se sastoji od više izmjenjivih elemenata!

- katalitički aktivna komponenta:
 $V_2O_5(-WO_3)-TiO_2$, Pt, zeoliti/keram. ili metalnoj monolitnoj strukturi

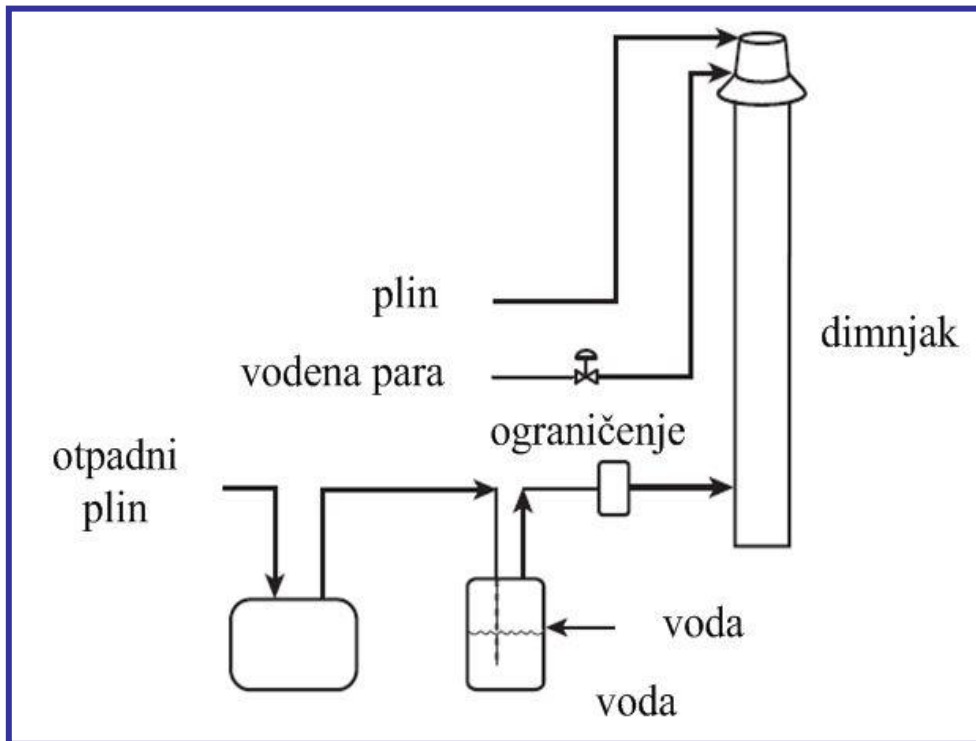
karakteristične dimenzije:

promjeri kanala: 3-8,5 mm

debljina stijenki: 0,7-1,5 mm

dužina: 1000-1300 mm

c) Neposredno izgaranje u otvorenoj baklji uz prisutnost vodene pare (“flaring”)



- razvoj sustava iz sigurnosnih razloga u slučaju otpuštanja velikih volumena VOC-a u gotovo čistom obliku; mnogo sigurnosnih ventila povezanih u jedan sabirni sustav
- vrlo veliki promjeri cijevi omogućavaju rad pri malom padu tlaka
- **vodena para koristi se za postizanje turbulentnog miješanja zraka i VOC na vrhu dimnjaka i za omogućavanje hlađenja vrha dimnjaka**
- uz odgovarajući protok vodene pare moguće je postići **bezdimni rad**



(a)

- bez prisutnosti vodene pare



(b)

- u prisutnosti vodene pare

**molekule vode razdvajaju molekule
ugljkovodika i sprječavaju polimerizaciju
i nastajanje dugolančanih oksigeniranih
spojeva koji sporo izgaraju**