

Uklanjanje plinovitih onečišćenja

- 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)
- *Biološka razgradnja*

Značajke plinova i para

- razlika između **plina** i **pare**

Sličnosti:

- sastoje se od odvojenih molekula u slobodnom kretanju
- ekspandiraju 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

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

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

\overline{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 kapljevinom)

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

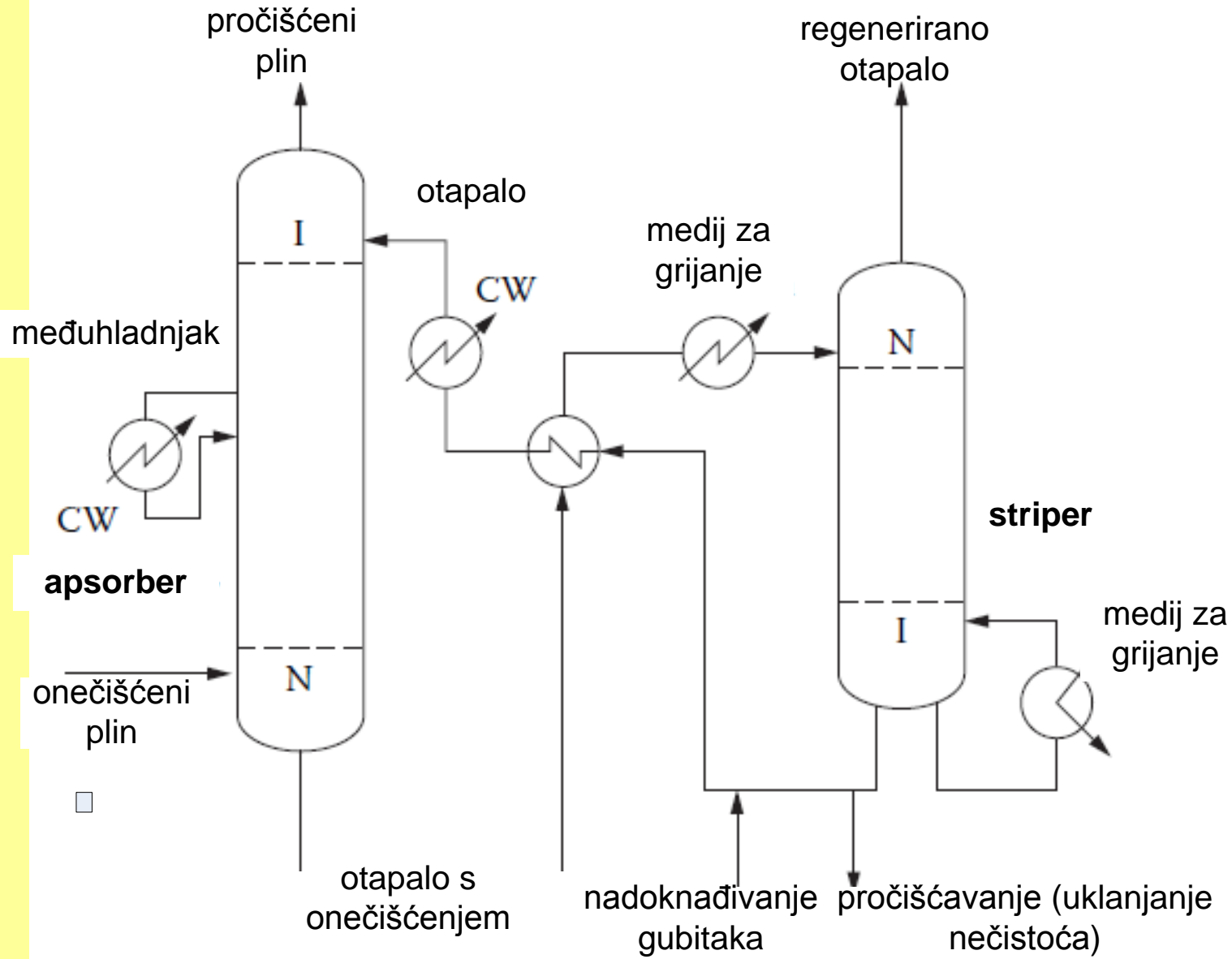
- **Apsorpcija** – prijenos onečišćenja iz plinske u vodenu fazu (ili neku drugu kapljevину) u kojoj je komponenta topljiva – ako je odgovarajuća kapljevina voda proces se najčešće naziva *skrubiranje ili ispiranje* - suprotno od toga je *stripiranje* koje je obično povezano sa spaljivanjem plina koji 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*

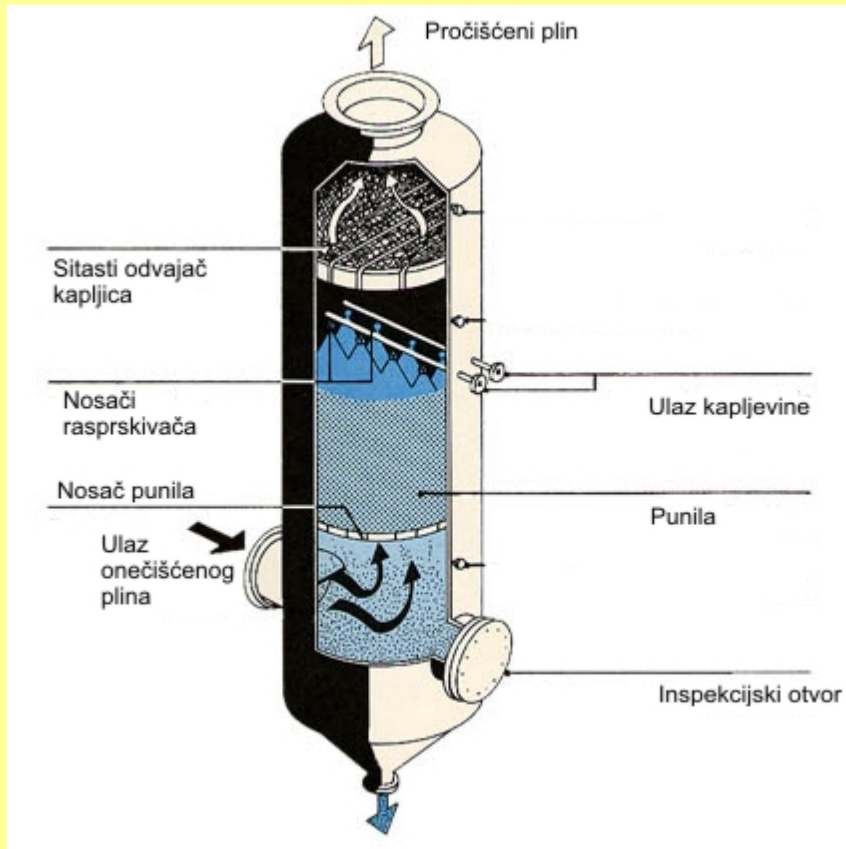
- U praksi su apsorpcija i stripiranje povezani procesi koji se provode u apsorberima i striperima.

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

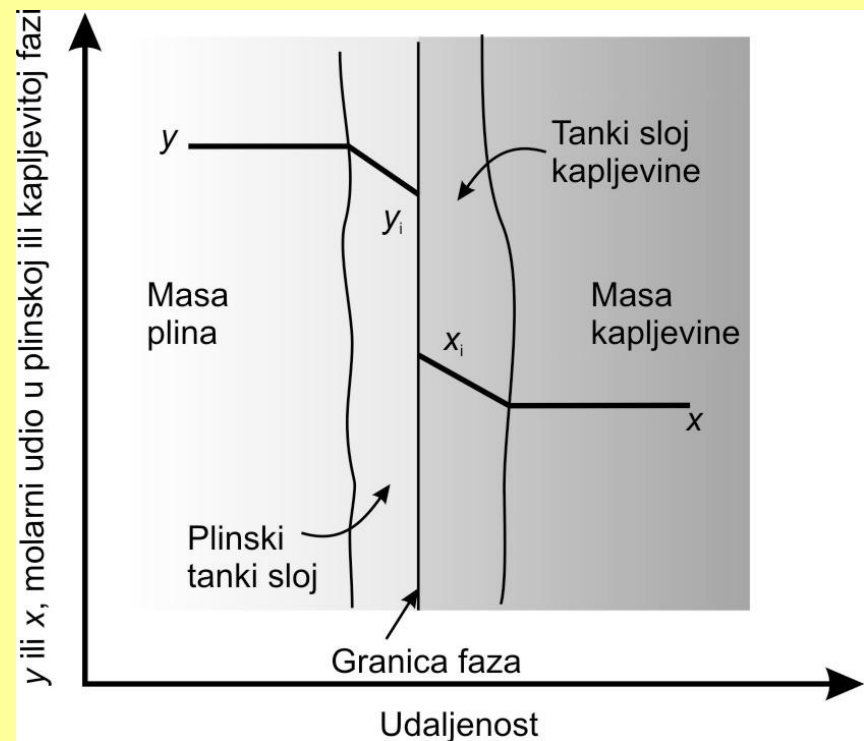
- broj idealnih stupnjeva (ili njihov ekvivalent)
 - dužina (visina) uređaja
 - površina poprečnog presjeka
 - potreba za energijom
-
- **Apsorpcija** - prijenos tvari iz plinske faze u tekuću fazu (ili obrnuto kod stripiranja) zavisi o:
 - *fizičkim značajkama plinske i tekuće faze*
(difuzivnost, viskoznost,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

⇒ **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)...

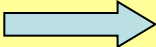
Apsorpcija


Prikladnost metode zavisi o sljedećim čimbenicima:

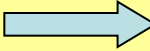
- a) dostupnosti prikladnog otapala/kapljevine (s velikom topljivosti plina u njemu, malog tlaka para i male viskoznosti),
- b) topljivosti onečišćujuće komponente u otapalu (funkcija temperature i pH otapala)
- c) stupnju učinkovitosti koji se želi postići,
- d) koncentraciji onečišćujuće tvari koja 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 CO_2 i H_2S 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**

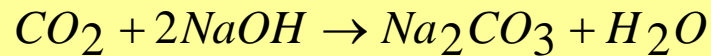
 - reverzibilnost**

Primjeri komercijalne primjene apsorpcijskih metoda s obzirom na tip apsorpcije

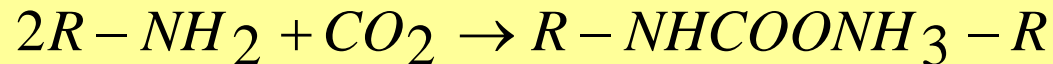
Onečišćenje	Apsorbens	Tip/vrsta apsorpcije
Aceton, akrilonitril, NH ₃ , HF, SO ₂ , SO ₃	voda	fizikalna apsorpcija
CO ₂ , HCl, HF, H ₂ S	NaOH	ireverzibilna kemijska apsorpcija
Cl ₂	voda	reverzibilna kemijska apsorpcija
CO ₂ , H ₂ S	MEA, DEA, DEG, TEG	reverzibilna kemijska apsorpcija

Kemijska apsorpcija – uklanjanje CO₂

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

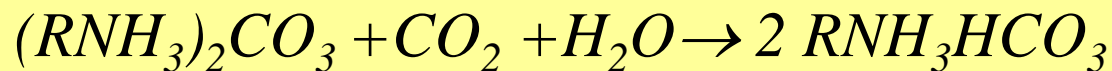
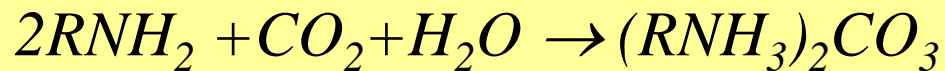


- uklanjanje CO₂ *skrubiranjem u otopini amina*



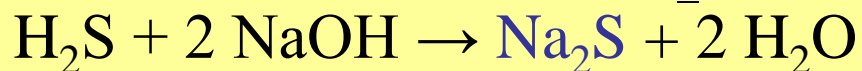
za monoetanol amin: R=HOCH₂CH₂

ili



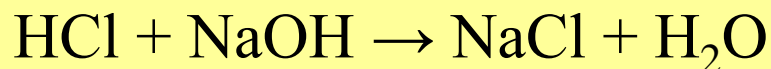
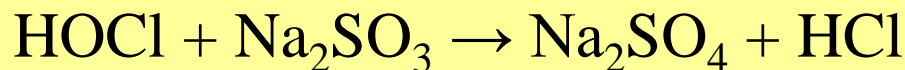
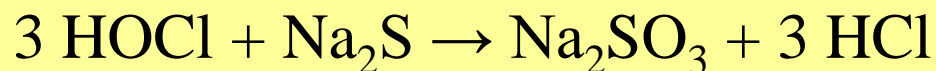
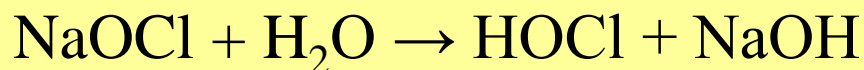
Kemijska apsorpcija - uklanjanje H₂S (0,1 % NaOH+ 0,3 % NaOCl)

1. stupanj – provođenje H₂S u topljiv oblik

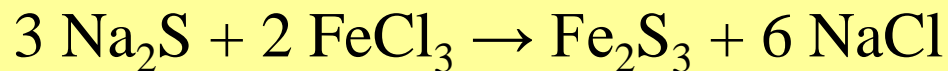


jeftiniji

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 skruberu, 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

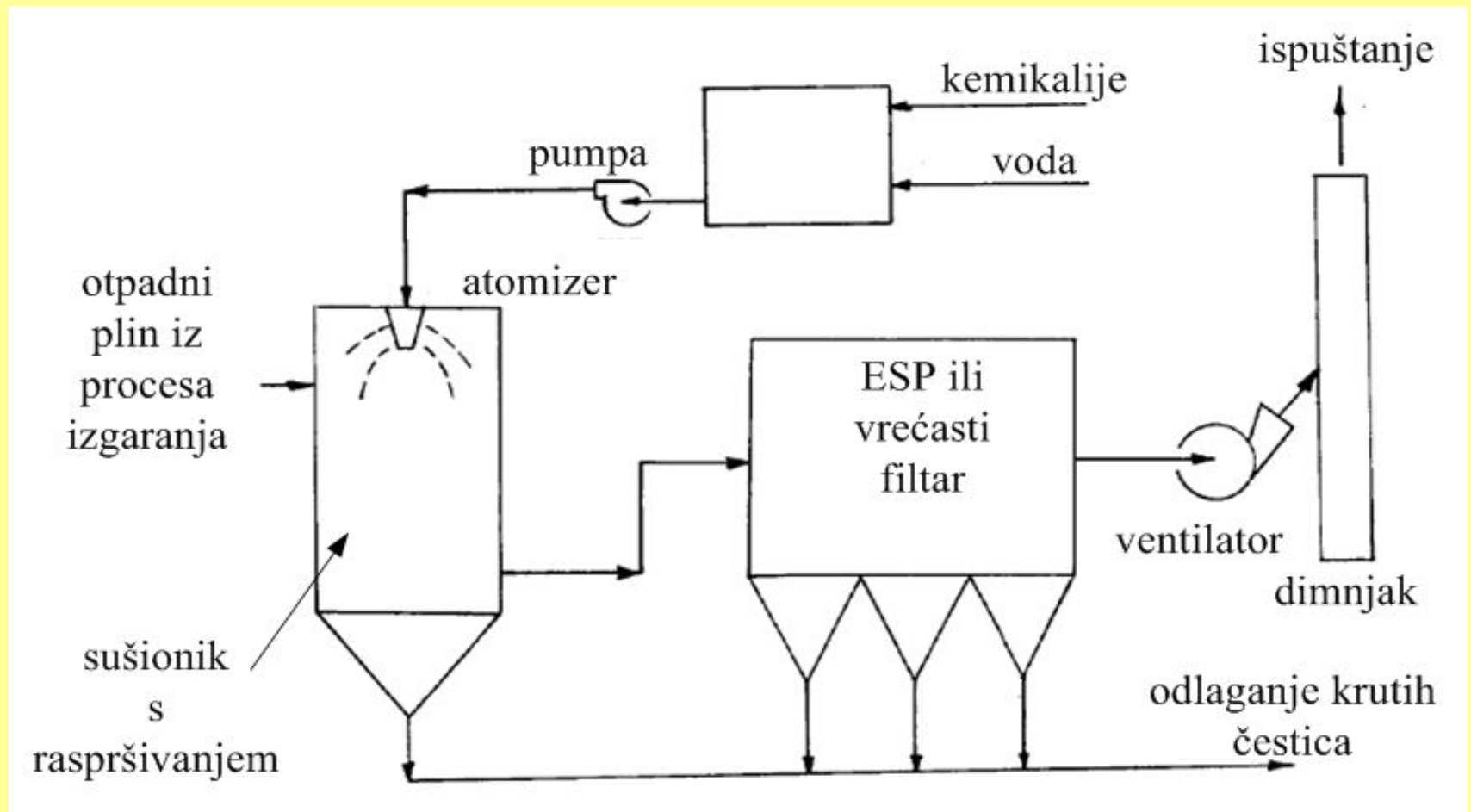
***suhi** ⇒ onečišćenja se uklanjaju u krutom obliku; mogućnost uklanjanja teških metala (što nije jednostavno kod mokrog skrubiranja); mogućnost uklanjanja kiselih plinova, tragova org. spojeva, dioksina i furana; nema zasićivanja otpadnog plina s kapljevnom ili se kod polu-suhih izvedbi skruberu vlaga 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)

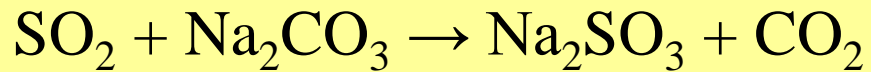
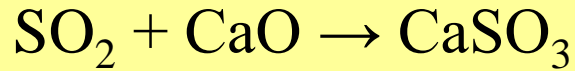
- *sloj pijeska koristi se kao sredstvo za filtriranje (uklanjanje čestica)*
- *čestice onečišćenja se zadržavaju na površini odnosno unutar sloja*
- *nakon određenog vremena čestice zadržane unutar sloja se izdvajaju iz pijeska primjenom **mehaničkog protresivanja ili pneumatskog djelovanja***
- *sloj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



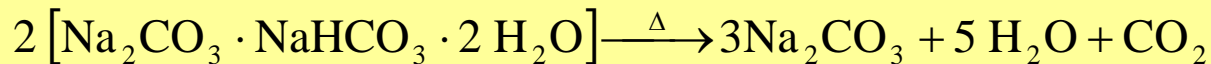
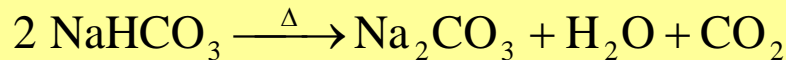
vapno: kalcijev oksid, CaO

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

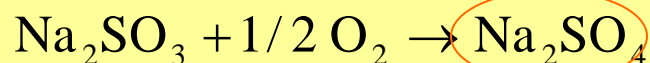
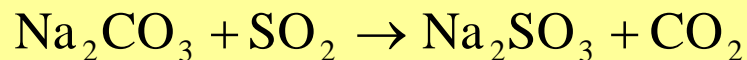
c.3. Skruberi za uklanjanje kiselih plinova injektiranjem suhog sorbenta

- 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
- protoci plina i kapljevine
- brzina strujanja plina u koloni (apsorberu)
- površina kontakta plin/kapljevina potrebna za željeni stupanj separacije

Obično je poznato:

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

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

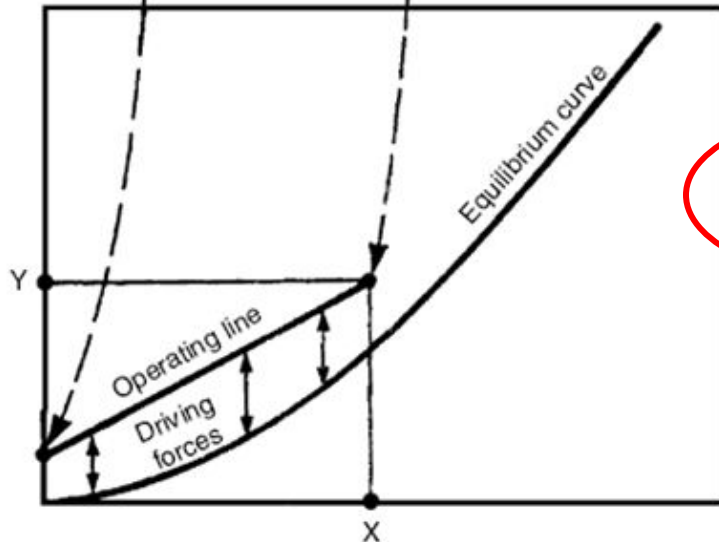
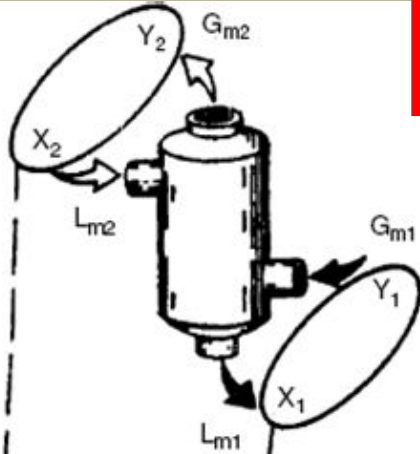
⇒ apsorberi rade gotovo *izotermno* zbog vrlo razrijeđenih otpadnih plinova (dovoljna je samo bilanca tvari)

Dimenzioniranje \Rightarrow bilanca tvari

-koncentracijski gradijent- pokretačka sila, a topljivost 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:

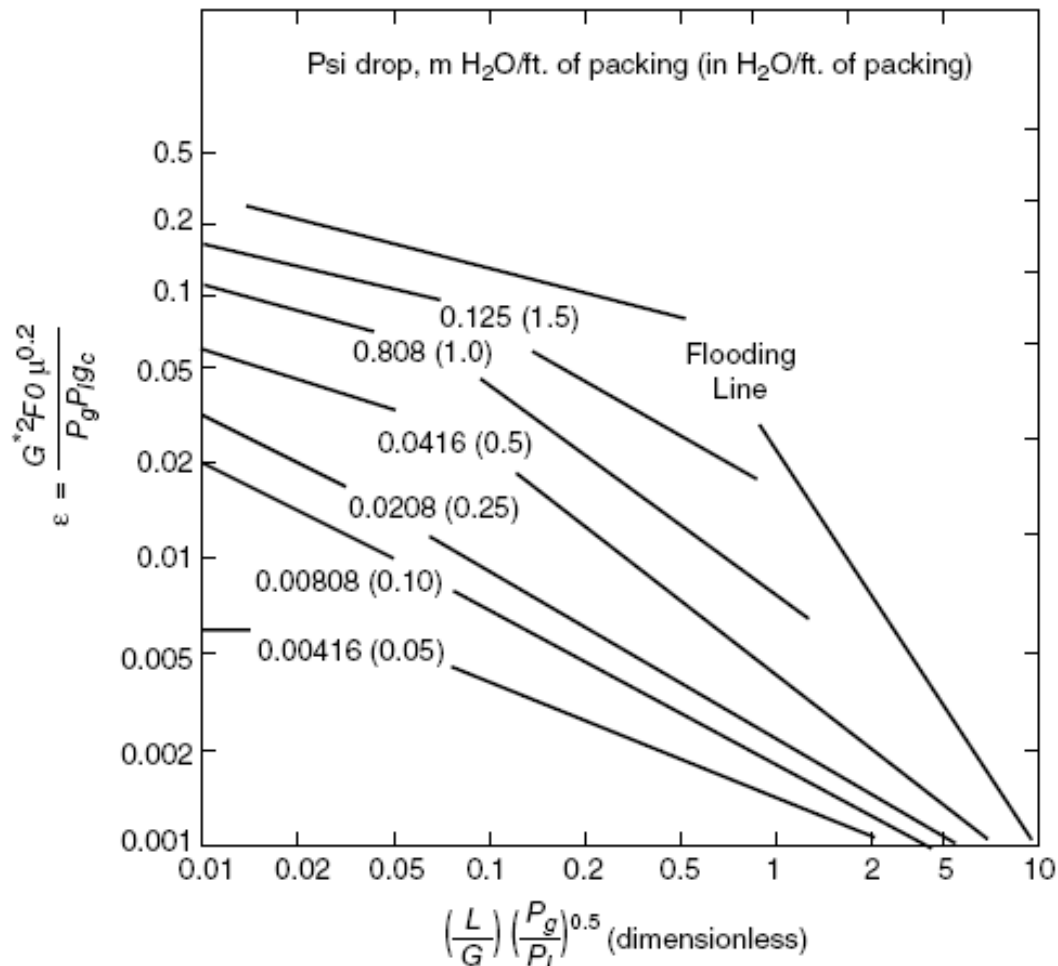
$$FP = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho G}{\rho L}}$$

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^*

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

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

- 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,
koncentracije i topljivosti onečišćenja,
svojstava 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

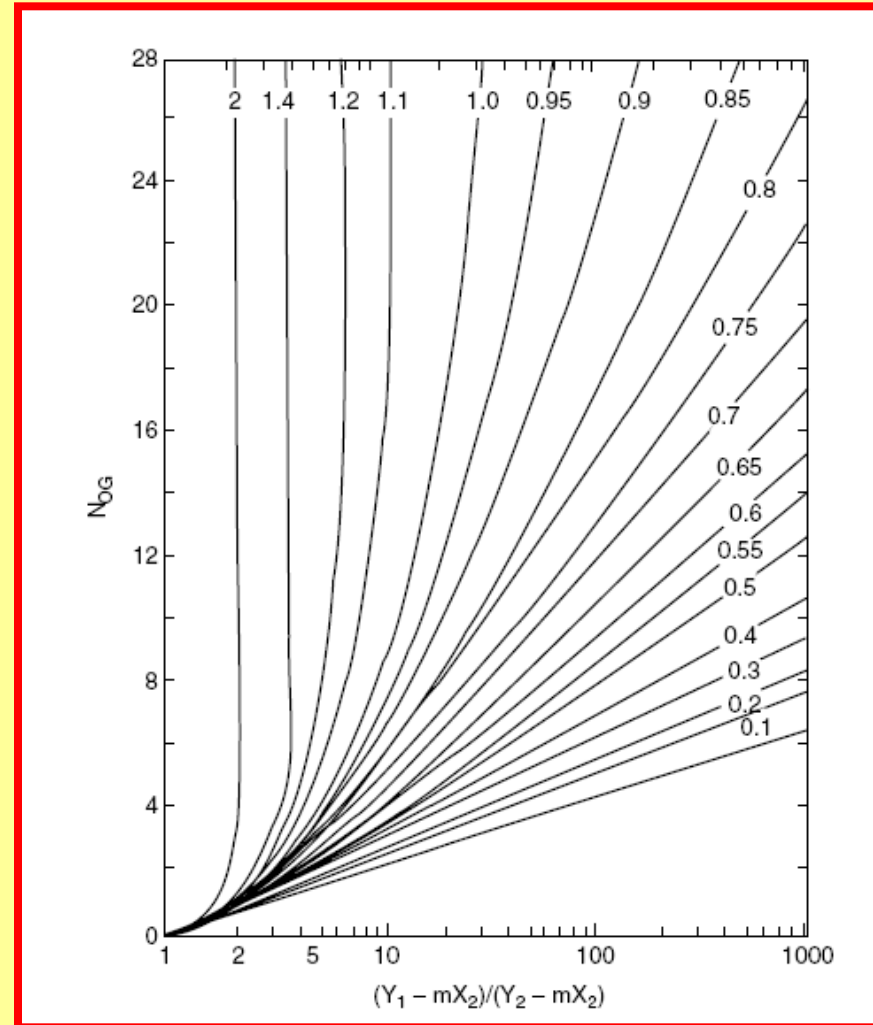
X_2 - molni udjel onečišćenja koje ulazi u apsorber s kaplj. fazom

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 (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 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 odgovarajućeg adsorbensa

3 ključne operacije 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,
- uklanjanje hlapljivih otapala (benzen, etanol, trikloroetilen, freoni, itd.)
- sušenje procesnih plinova,
- oporabu korisnih sastojaka, itd.

Adsorpcija kao metoda obrade 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 %

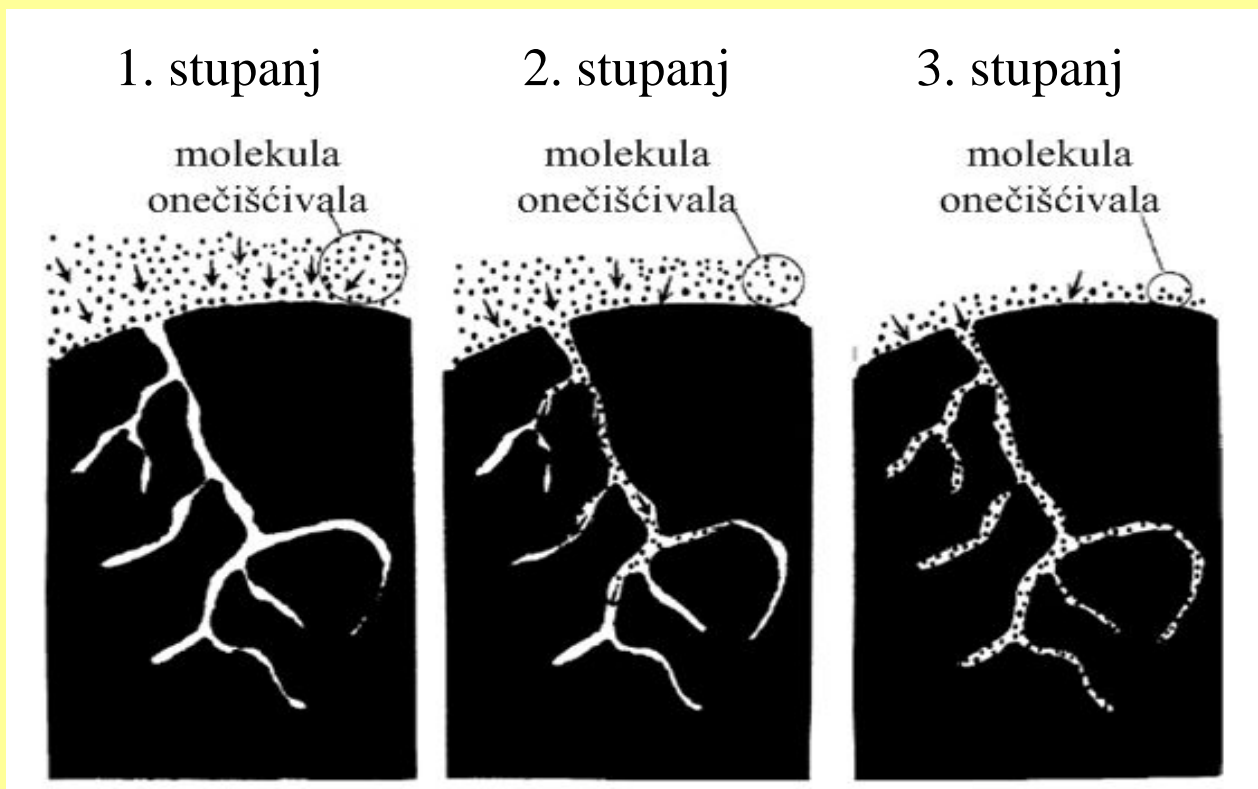
maksimalna ulazna koncentracija onečišćenja do 10000 ppm_v,
a uobičajena izlazna koncentracija iznosi oko 50 ppm_v

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 kapljevinu)
- 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) povišenjem temperature ili
- b) 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 monosloja ($\Delta H_{\text{ads}} > 3 \Delta H_{\text{isp.}}$)
- nastajanje samo jednog sloja adsorbata
- 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)	Aktivirani ugljen	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-oksidi 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....).

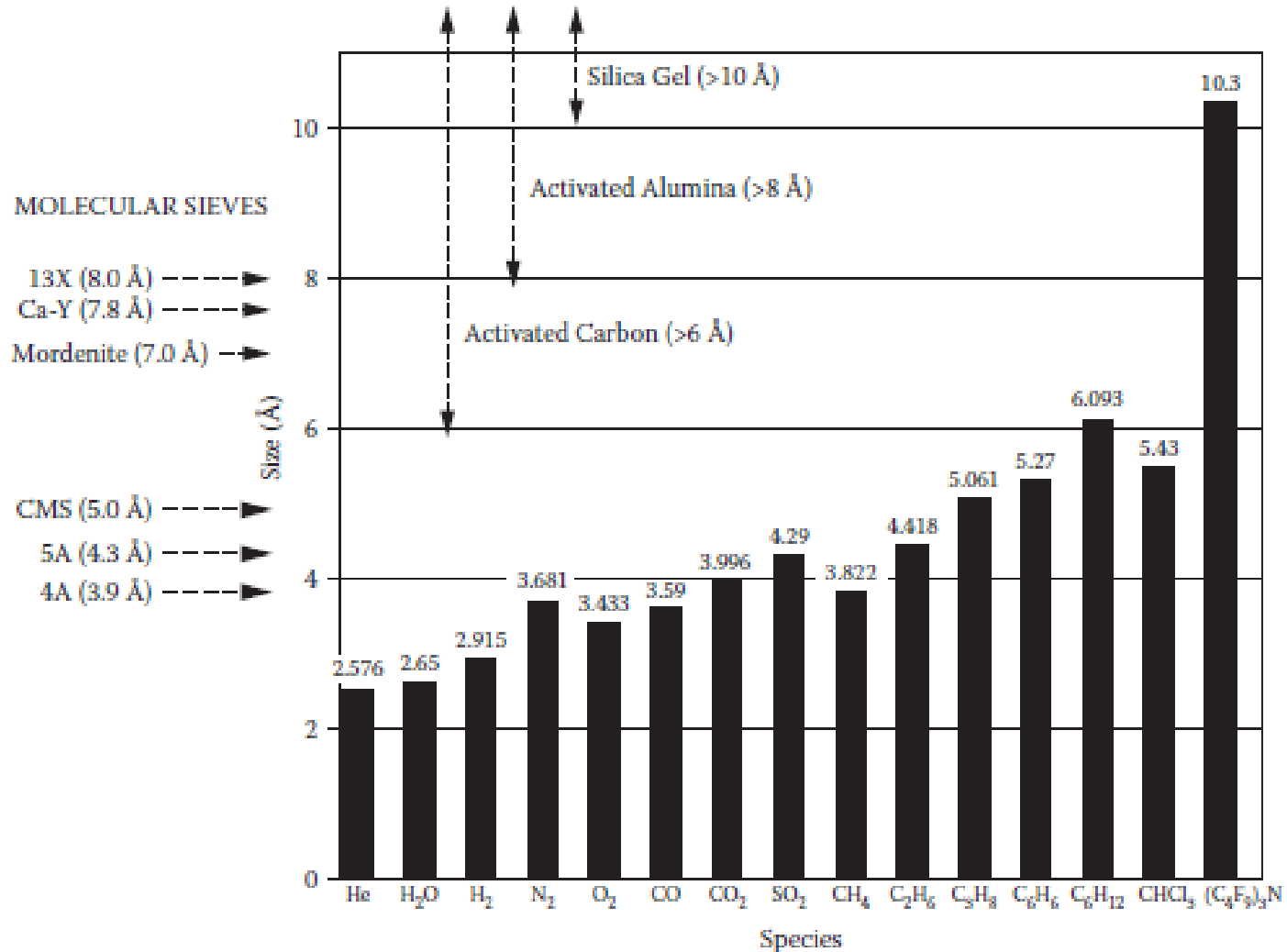
Struktura pora zavisi o: veličini, obliku i povezanosti pora

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

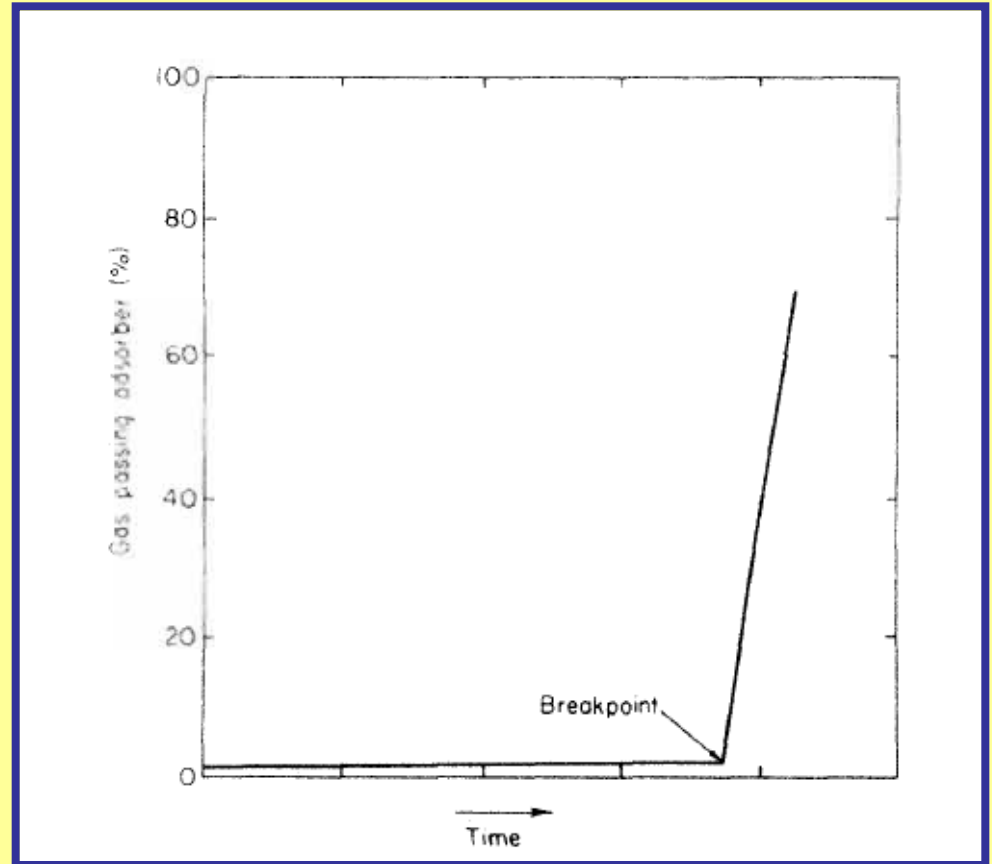
Za uspješnu adsorpciju:

- 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”)

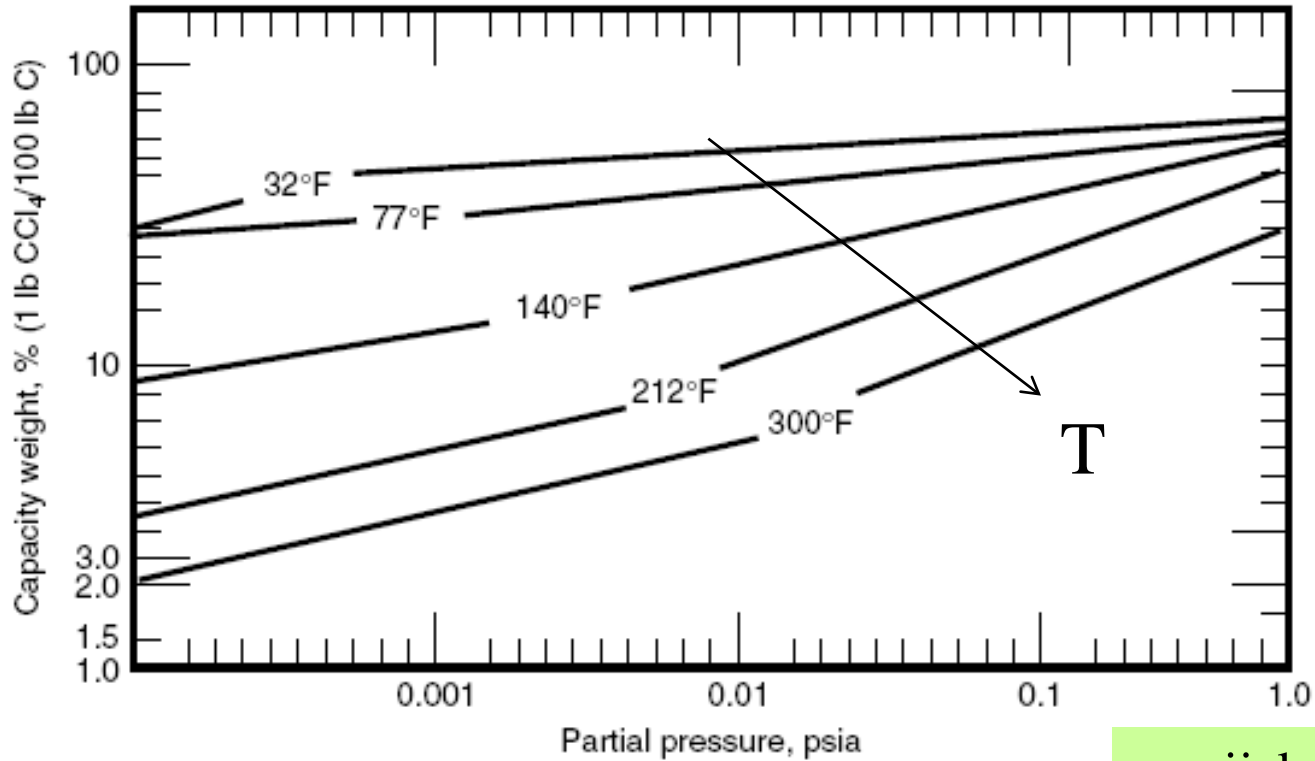
kontinuiran i diskontinuiran način rada



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

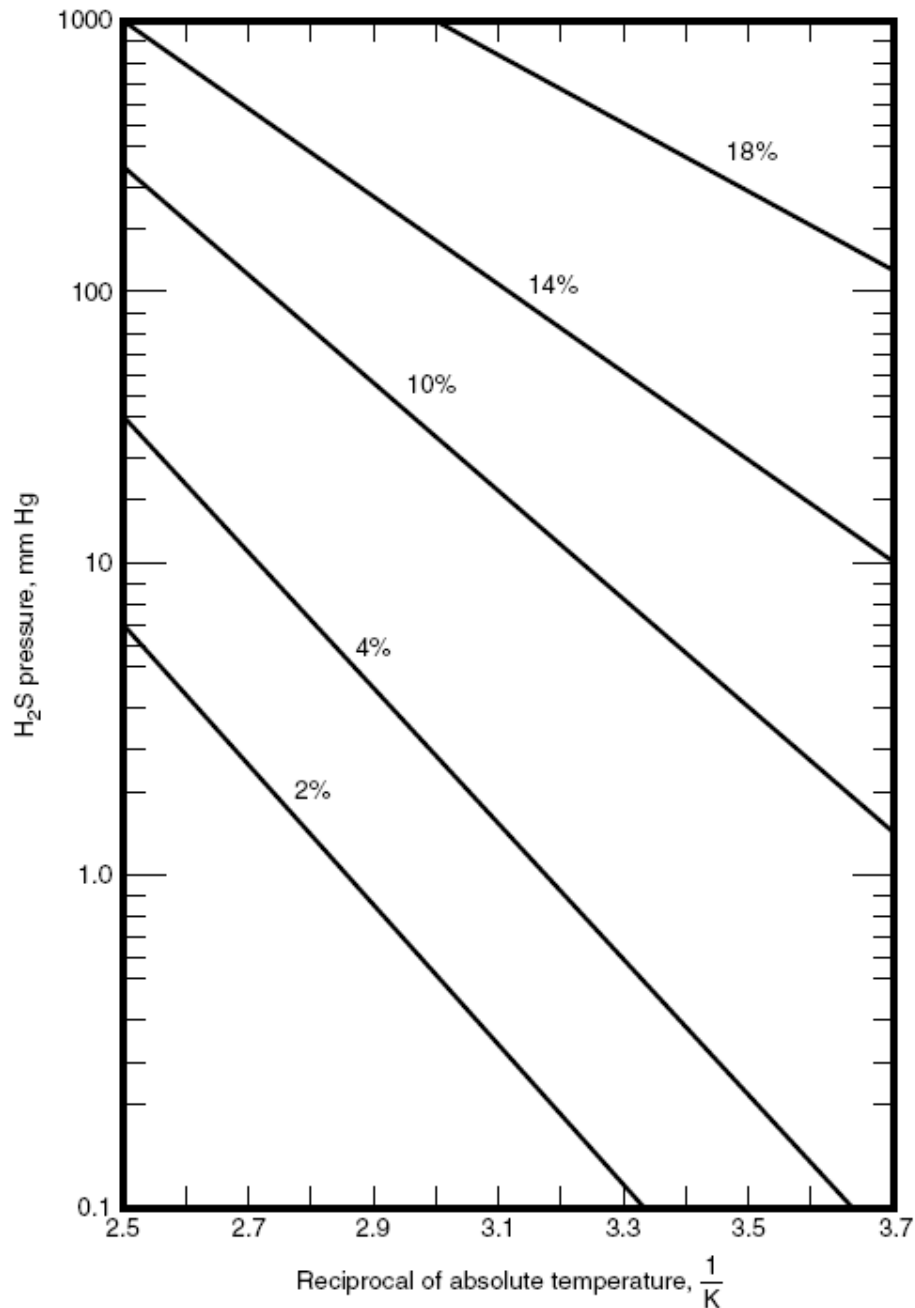
- *ravnotežni adsorpcijski kapacitet* – maksimalna količina pare koja se može adsorbirati pri određenim radnim uvjetima
- *ključne varijable koje utječu na adsorpciju:*
temperatura plinske smjese i
tlak
- *vrste ravnotežnih grafova za opisivanje adsorpcijskog kapaciteta:*
izoterme (konst. T)
izostere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

adsorpcijski
kapacitet

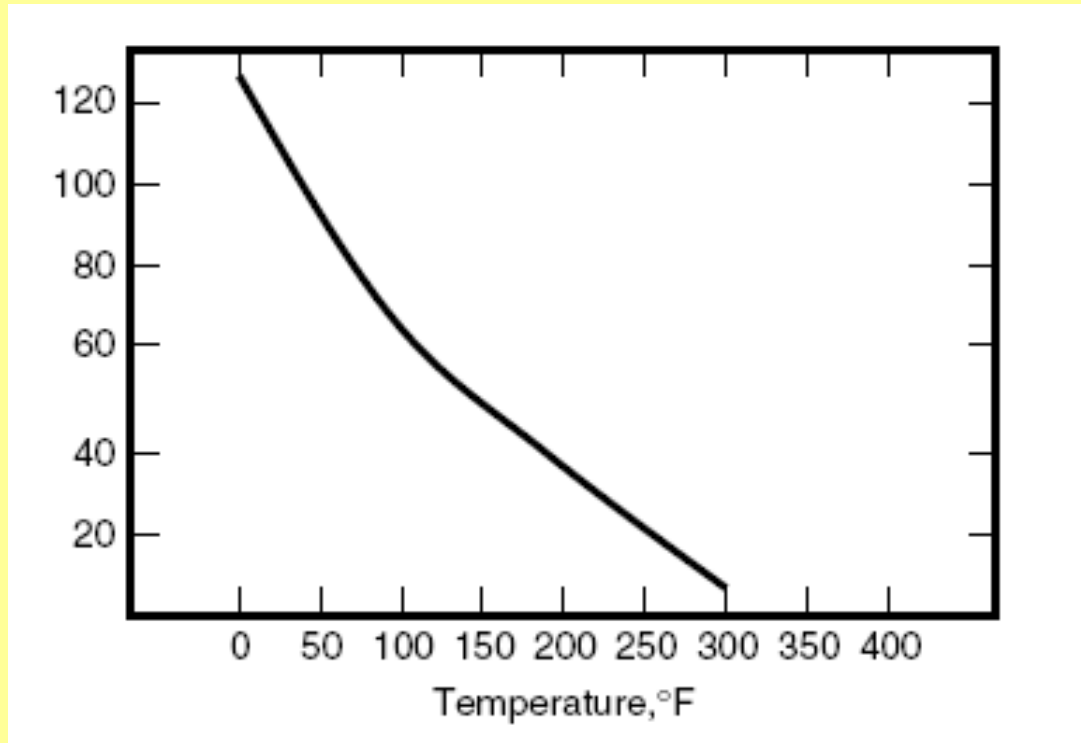


- *adsorpcijska izoterma* za CCl₄ na aktivnom ugljenu

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

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 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

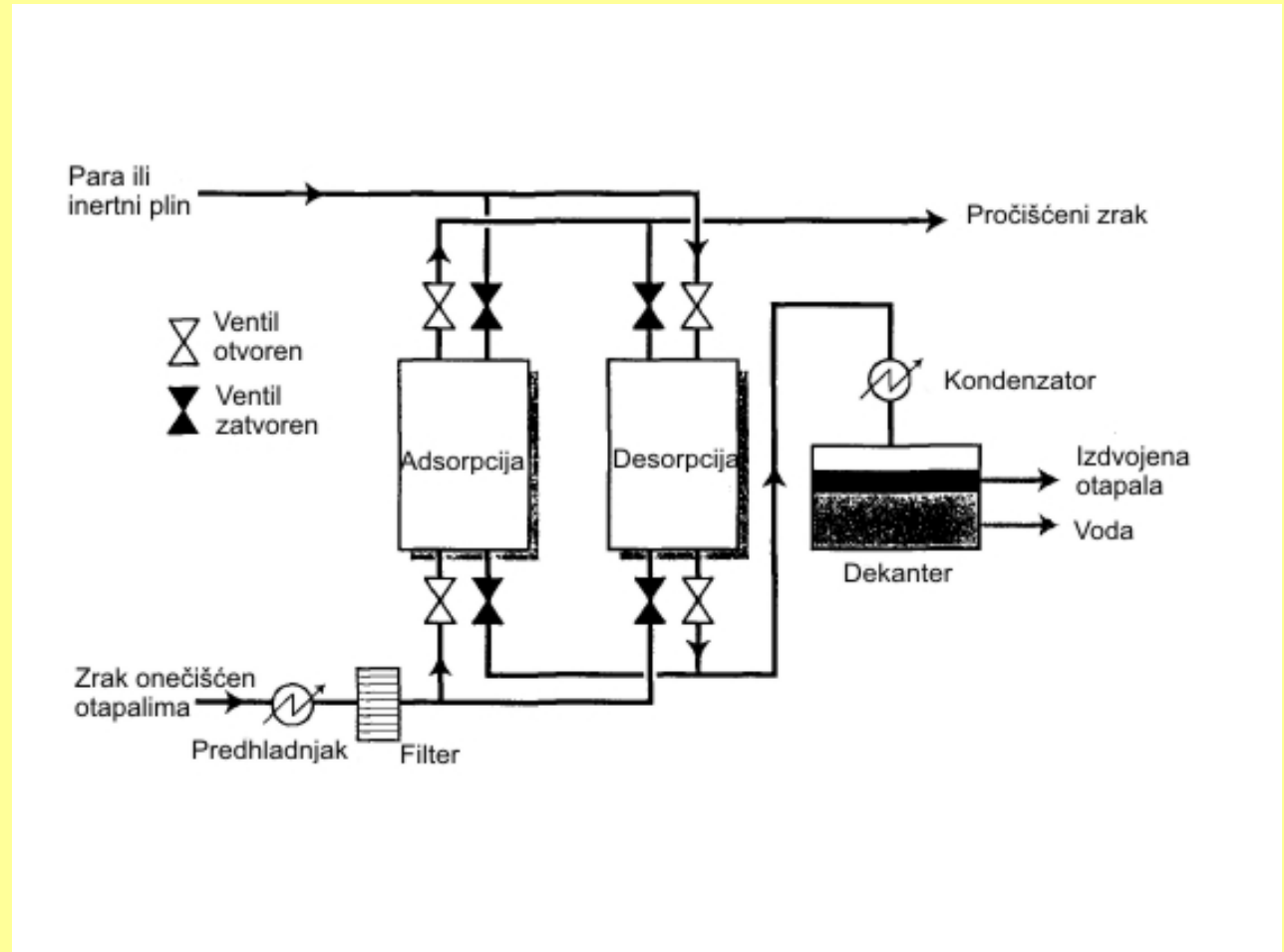
- aktivni ugljen pretežno adsorbira nepolarne HC u odnosu na polarne molekule H₂O;
- kod velike relativne vlažnosti (> 50 %) broj molekula vode raste i dolazi do kompetitivne adsorpcije na adsorpcijske centre ⇒ smanjenje kapaciteta i učinkovitosti adsorpcije
- uklanjanje suvišne vlage: hlađenjem, razrjeđivanjem 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 i sl.)
- 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 adsorbensa
- učinkovitost obično > 95 %

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

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)

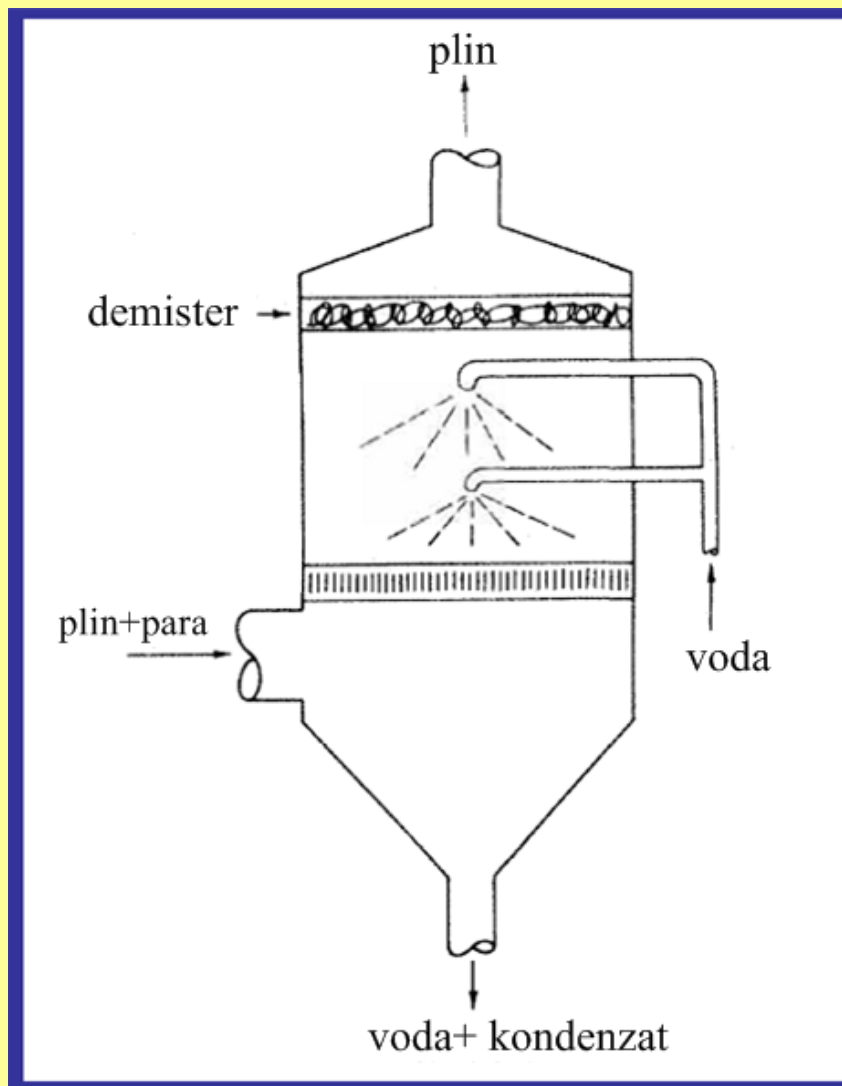
U osnovi slični uređajima za mokro skrubiranje (kolone s raspršivanjem ili s punilima ili pliticama) – *neposredni kontakt plina s hladnom kapljevinom* (najčešće voda); cilj je maksimizirati površinu i vrijeme kontaktiranja (ili proizvesti vakuum pri velikim brzinama strujanja)

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!

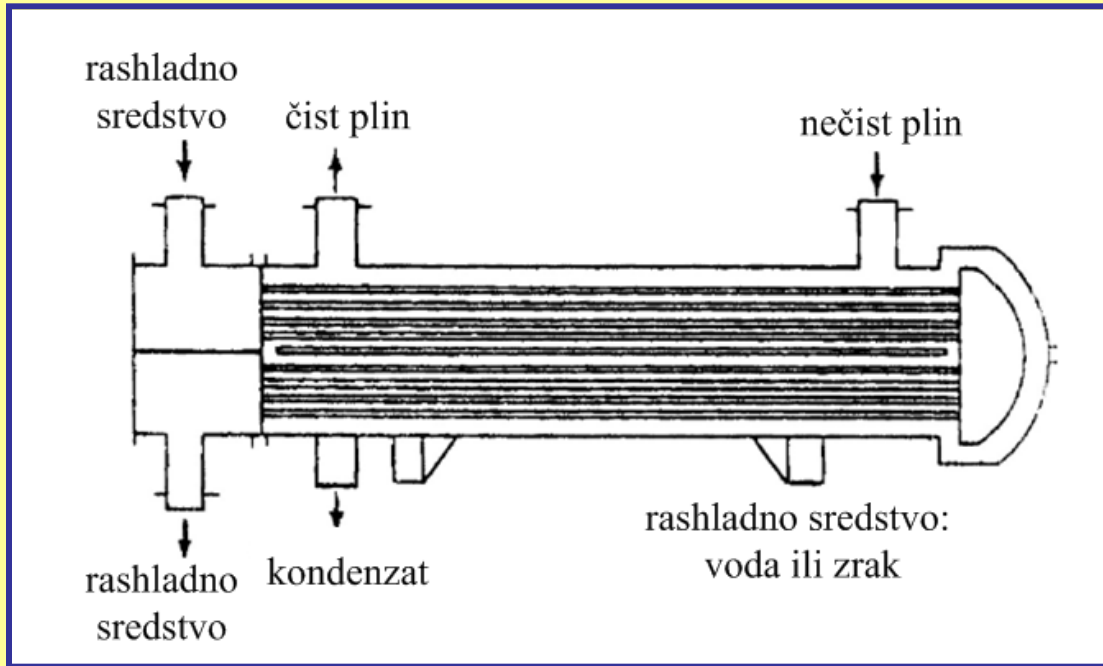
Izraz se koristi za grubu procjenu;

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

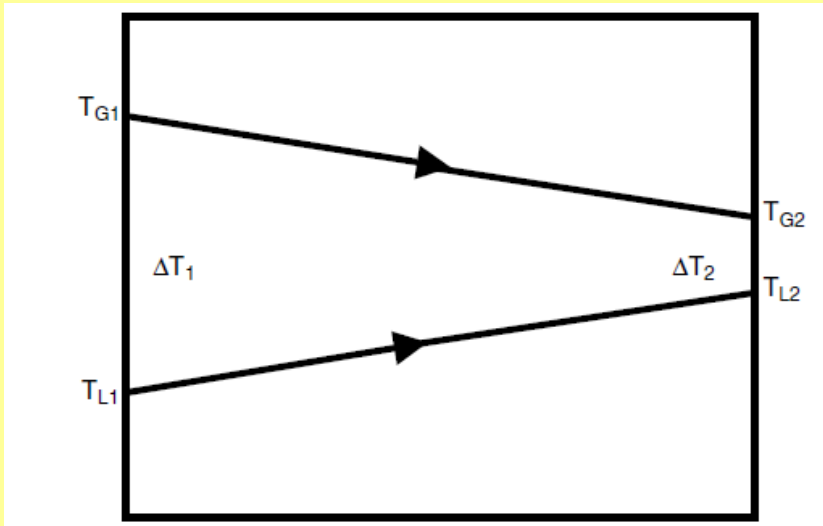
ΔT_m – srednja razlika temperature fluida

ΔT_{lm} – logaritamska razlika temperatura

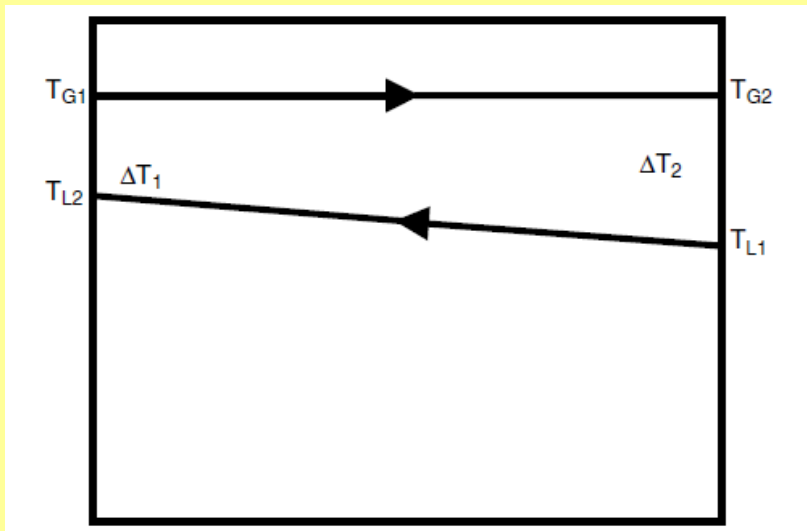
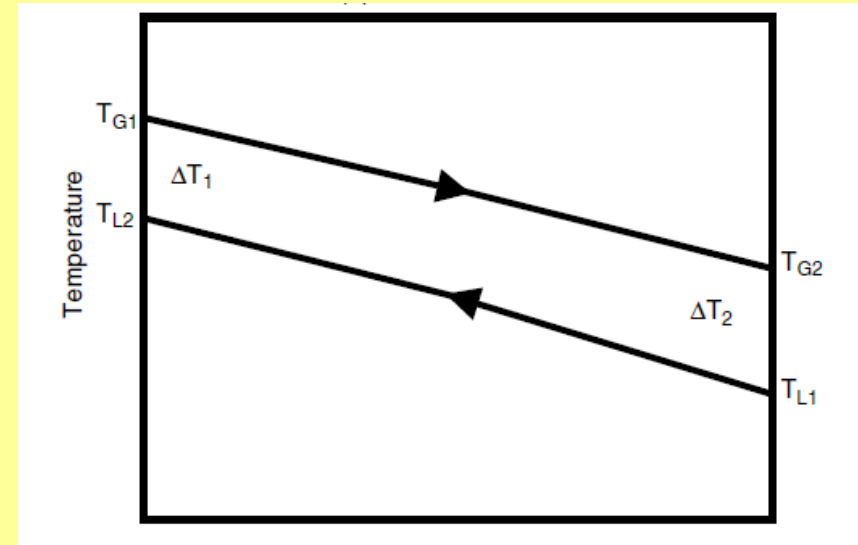
A – površina prijenosa topline, m^2

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