

ZORANA ARSENIJEVIĆ¹
GORDAN SAVČIĆ²
DRAGAN RANKOVIĆ³
BOŠKO GRBIĆ¹
NENAD RADIĆ¹
RADMILA GARIĆ-GRULOVIĆ¹
ŽELJKO GRBAVČIĆ⁴

¹IHTM – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerzitet u Beogradu, Beograd

²Galenika – Fitofarmacija a.d. – Istraživačko razvojni centar, Beograd

³Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd

⁴Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd

NAUČNI RAD

547.534.2+661.183.2+541.183

INTEGRISANI SISTEM ADSORBER-DESORBER-KATALITIČKI REAKTOR ZA UKLANJANJE MALIH KONCENTRACIJA ORGANSKIH ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA

U okviru ovog rada izvršena su ispitivanja adsorpcije ksilola, kao predstavnika volatilnih organskih jedinjenja, na aktivnom uglju. Ispitivanja su vršena u cilju dobijanja parametara za određivanje efikasnosti adsorpcije realne smeše polutanata. Takođe, ispitivana je desorpcija ksilola u širokom temperaturnom intervalu u cilju određivanja optimalne temperature desorpcije i efikasnost katalitičkog sagorevanja desorbovanog ksilola na katalizatoru. Ova ispitivanja bila su osnov za razvoj integrisanog sistema adsorber-desorber-katalitički reaktor za uklanjanje malih koncentracija ksilola. Ispitivanja su obuhvatila tretiranje gasne smeše vazduh-ksilol, koja je po svom sastavu slična otpadnim gasovima iz pogona za proizvodnju tečnih pesticida. Eksperimenti su izvršeni na pilot postrojenju nominalnog kapaciteta 220 m³/h smeše vazduha sa ksilolom. U ispitivanjima je korišćen komercijalni adsorbens aktivni ugalj i katalizator sa kontrolisano dispergovanom platinom na spoljnoj površini sfere poroznog Al₂O₃ nosača.

S obzirom na sve strožije zahteve za kvalitet vazduha u radnom i životnom okruženju, povećava se i potreba za efikasnim i ekonomičnim smanjenjem emisije gasovitih polutanata iz različitih stacionarnih i mobilnih izvora [1–8]. Tehnologije koje se koriste za smanjenje emisije su: apsorpcija u tečnosti, adsorpcija na čvrstoj površini, direktno sagorevanje u plamenu, termičko i katalitičko sagorevanje [9].

Princip da se adsorpcija i desorpcija (tj. regeneracija adsorbensa) vrše u jednom uređaju sa kontinualnom cirkulacijom adsorbensa, već je poznat [10,11]. Prednosti katalitičkog sagorevanja u odnosu na termičko ogleda se u smanjenju vremena boravka gasne smeše u reaktoru i znatno nižoj temperaturi reakcije sagorevanja, a kao posledica smanjenja energije aktivacije u prisustvu katalizatora. Neophodna temperatura za egzotermnu oksidaciju organskih gasova i para može se sniziti i za 500 °C u odnosu na termičko sagorevanje, a potrebna je samo stehiometrijska količina kiseonika, što minimizira zahteve za predgrevanje reakcione smeše. Efikasnost katalitičkog sagorevanja je vrlo visoka >98% pri čemu se ostvaruje potpuno prevođenje polutanata u netoksične gasove, CO₂ i vodu u paru.

Naša prethodna istraživanja na laboratorijskom sistemu, detaljno opisana u radu [12], izvršena su u cilju određivanja osnovnih parametara za razvoj i projektovanje pilot postrojenja sa modifikovanim fontanskim slojem adsorbensa tj. aktivnog uglja sa

cevnim umetkom. Glavni zaključci ovih istraživanja su: (1) termička desorpcija organskih polutanata adsorbovanih na aktivnom uglju u pogonima za proizvodnju tečnih pesticida, omogućava zadovoljavajuću regeneraciju aktivnog uglja ispiranjem u vazдушnom toku na temperaturi od 200 °C u trajanju od 30 minuta; (2) glavna komponenta organskih polutanata je ksilol (oko 90%), a ostatak čini SOLVESSO 100 (industrijski rastvarač koji se sastoji od smeše C₉/C₁₀ dialkil i trialkil-benzena); (3) desorpcioni proizvodi su potpuno oksidovani do CO₂ i H₂O u reaktoru sa pakovanim slojem Pt/Al₂O₃ katalizatora, na temperaturama iznad 275 °C. Rezultati su ukazali na mogućnost uklanjanje volatilnih organskih jedinjenja (VOC) iz otpadnih industrijskih gasova kombinovanjem procesa adsorpcije, desorpcije i katalitičkog sagorevanja.

U ovom radu predstavljeni su rezultati eksperimentalnih ispitivanja performansi integrisanog sistema adsorber-desorber-katalitički reaktor za uklanjanje malih koncentracija ksilola u vazduhu. Dopunske inovacije u sistemu su sledeće: cirkulacija čestica adsorbensa između adsorpcionog i desorpcionog dela vrši se u modifikovanom fontanskom sloju, i katalitički reaktor u kome desorbovani gasovi sagorevaju do CO₂ i H₂O, postavljen iza desorpcione zone. Takođe, za ispitivanje adsorpciono-desorpcionih krivih i temperaturnih režima desorpcije korišćen je adsorbiciono-desorpcioni reaktor sa nepokretnim slojem aktivnog uglja.

EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

Eksperimentalna ispitivanja su izvršena na poluindustrijskom postrojenju nominalnog kapaciteta 220 m³/h smeše vazduha sa ksilolom. Šematski prikaz

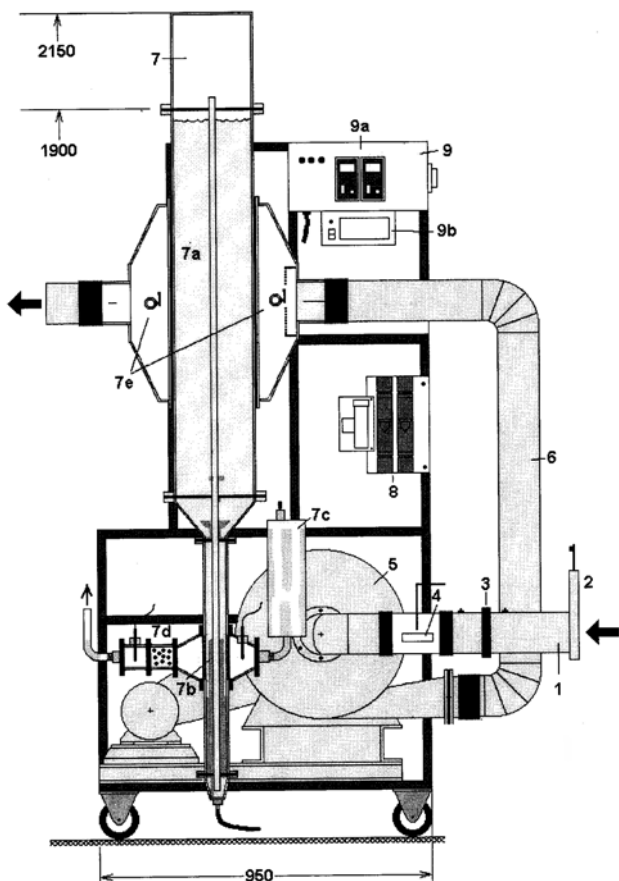
Adresa autora: Z. Arsenijević, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo Njegoševa 12, Beograd

E-mail: zorana@elab.tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Februar 6, 2008.

Rad prihvaćen: Mart 4, 2008.

integriranog sistema adsorber–desorber–katalitički reaktor dat je na slici 1. Integracija ovih pojedinačnih stupnjeva postignuta je primenom modifikovanog fontanskog sloja, koji je razvijen na Tehnološko–metalurškom fakultetu (TMF) i Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM). Detaljno je ispitana i verifikovana primena ovog sistema za uklanjanje niskih koncentracija etilen oksida, manjih od 0,1 vol.% [13,14].



Slika 1. Pilot postrojenje nominalnog kapaciteta $220 \text{ m}^3/\text{h}$ vazduha: 1 – usisni cevovod, 2 – šiber ventil za regulaciju protoka, 3 – prigušna ploča za merenje protoka vazduha, 4 – isparivač, 5 – ventilator, 6 – potisni cevovod, 7 – integrisani adsorber–katalitički reaktor (7a – adsorpciona zona, 7b – desorpciona zona, 7c – električni grejač desorpcione zone, 7d – katalitički reaktor), 8 – merači protoka vazduha desorpcione zone i pulsog pneumatskog transporta, 9 – komandni ormar (9a – merači temperature, 9b – programator pulsog uvođenja komprimovanog vazduha za pneumatski transport uglja)

Figure 1. Pilot plant, nominal capacity of $220 \text{ m}^3/\text{h}$ waste gases: 1 – suction piping, 2 – air flowrate regulation valve, 3 – orifice meter for air flow, 4 – evaporator, 5 – blower, 6 – repressing piping, 7 – integrated adsorber/desorber/catalytic reactor (7a – adsorption zone, 7b – desorption zone, 7c – electric preheater for desorption zone, 7d – catalytic reactor), 8 – air flowrate indicator in desorption zone and in pulse pneumatic transport, 9 – control panel (9a – temperature indicators, 9b – pulse mode programator for sorbent transport)

Tabela 1. Karakteristike polutanta
Table 1. Pollutant characteristics

		KSILOLI		
		orto	meta	para
Tačka ključanja, °C		144	139	138
Napon pare (20 °C), kPa		0,91	1,12	1,118
Relativna gustina para na 20 °C (vazduh=1)		3,7		
Temperatura samopaljenja		oko 500 °C		
Eksplozivne granice	donja	1 vol.%		
	gornja	7 vol.%		
Prag osetljivosti na miris		0,2 – 2 ppm (0,87 – 8,7 mg/m ³)		
Dozvoljena koncentracija (8 h radni dan)		100 ppm (435 mg/m ³)		
Dozvoljena koncentracija (4 x 15 min u toku 8 sati radnog dana)		150 ppm (655 mg/m ³)		
Smrtonosna doza (ispitivanja na životinjama)		900 ppm (3915 mg/m ³)		

Smeša vazduh–ksilol željenog sastava i koncentracije generiše se pomoću dozir pumpe koja uvodi tečni ksilol u isparivač, u kome se para ksilola meša sa usisnim vazduhom. U tabeli 1 date su karakteristike ksilola koji je korišćen u ovim eksperimentima.

Centralni deo pilot postrojenja predstavlja integrisani adsorber/desorber sa katalitičkim reaktorom (7). Adsorpciona zona (7a) ima zapreminu od $0,03 \text{ m}^3$ i površinu adsorpcije $0,15 \text{ m}^2$. U adsorpcionoj zoni se nalazi $16,9 \text{ kg}$ aktivnog uglja tipa K81/B (Trayal Korporacija), nasipne gustine $564,4 \text{ kg/m}^3$, specifičnog kapaciteta $0,3 \text{ kg}_{\text{VOC}}/\text{kg}_{\text{uglja}}$, čije su karakteristike prikazane u tabeli 2. Maksimalna količina organskih zagađujućih materija koje se mogu adsorbovati na osnovu adsorpcionog kapaciteta aktivnog uglja iznosi $5,8 \text{ kg}$. Protok smeše vazduha i para ksilola koji se prečišćava je $220 \text{ m}^3/\text{h}$, a površinska brzina gasa iznosi $0,41 \text{ m/s}$.

Tabela 2. Karakteristike aktivnog uglja, tip K81/B
Table 2. Activated carbon, type K81/B, characteristics

Indeks na benzol	40 – 45%	
Specifični kapacitet	$0,3 \text{ kg}_{\text{VOC}}/\text{kg}_{\text{uglja}}$	
Specifična površina	$1200 \text{ m}^2/\text{g}$	
Zapremina mikro pora	$0,45 – 0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$	
Ukupna zapremina pora	$0,8 – 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$	
Srednji prečnik čestice	$0,9 – 1,1 \text{ mm}$	
Nasipna gustina	$564,4 \text{ kg/m}^3$	
Tvrdoća	74 – 76%	
Veličine čestica (DIN 4188)	$> 1,6 \text{ mm}$	1,5 – 2,0%
	$(0,425–1,6) \text{ mm}$	97 – 98%
	$< 0,425 \text{ mm}$	0,5 – 1%
	$< 0,355 \text{ mm}$	0,1 – 0,2%

Tabela 3. Karakteristike katalizatora
Table 3. Catalyst characteristics

Srednji prečnik zrna	3,304 mm
Specifična površina	110 m ² /g
Prava gustina	3,26 g/cm ³
Prividna gustina	1,13 g/cm ³
Zapremina pora	0,68 cm ³ /g
Abrazivnost	1%
Poroznost zrna	66%
Sadržaj Pt	0,12 tež.%
Disperznost Pt	86%
Debljina sloja Pt	100 μm
Raspodela Pt	Površinska (model ljuske)

Desorpciona zona (7b) ima zapreminu od 0,000323 m³ i sadrži 0,182 kg aktivnog uglja. Površina poprečnog preseka zone za desorpciju iznosi 0,0063 m². U ovu zonu se uvodi vazduh protokom od 3,8 m³/h. Vazduh se prethodno zagreva pomoću električnog grejača (7c), a temperatura vazduha koja omogućava desorpciju iznosi 150 °C.

Smeša vazduh–desorbovane pare ksilola iz desorpcione zone dogreva se do temperature iniciranja katalitičke reakcije (oko 200 °C) i uvode se u katalitički reaktor sa pakovanim slojem katalizatora Pt/Al₂O₃ zapremine 0,00019 m³ i mase 0,169 kg, čije su karakteristike date u tabeli 3.

Cirkulaciju adsorbensa između adsorpcione i desorpcione zone omogućava bakarna transportna cev prečnika 18/16 mm i dužine 166 cm koja je smeštena u osi uređaja. Adsorbens se sa dna desorpcione zone transportuje pneumatski do vrha adsorpcione zone kroz mlaznicu na dnu kolone. U sistemu je moguće ostvariti kontinualni i pulsni transport aktivnog uglja, ali s obzirom na kapacitet uglja i očekivane ulazne koncentracije para ksilola, nema potrebe za kontinualnim transportom. Učestanost pulsa i njegovo trajanje podešava se tako da bude u skladu sa dinamikom zasićavanja aktivnog uglja u sistemu. Tipično trajanje pulsa je nekoliko minuta u toku jednog časa.

Pri pulsnom transportu aktivni ugalj periodično cirkuliše između zona pomoću elektromagnetnog ventila i programatora pulsno uvođenja komprimovanog vazduha (9b). Protok vazduha je 5 m³/s, puls traje 6 s i pri tome se prebaci 35 g aktivnog uglja. Ova masa odgovara visini sloja adsorbensa u desorpcionoj zoni od 1,72 cm. Maseni protok aktivnog uglja kroz transportnu cev iznosi 5,83 g/s. Između dva pulsa pauza iznosi 4 min.

Temperatura je kontinualno registrovana na ulazu u desorpcionu zonu i na ulazu i izlazu katalitičkog reaktora, pomoću NiCr–Ni termoparova.

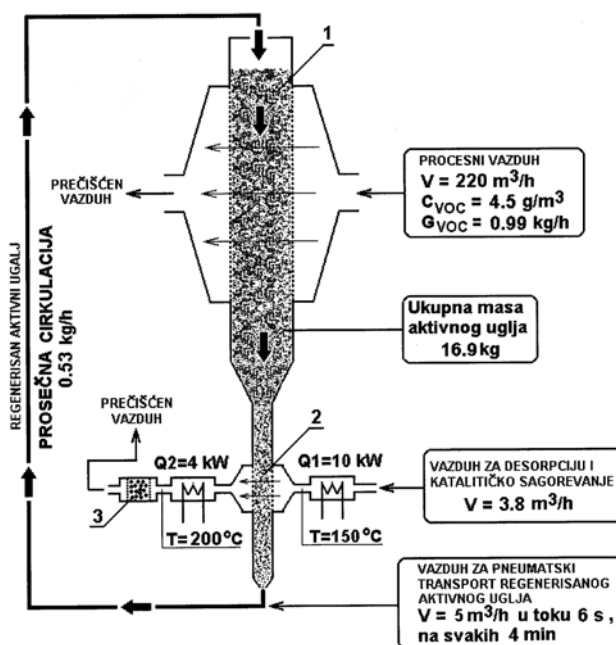
Sastav gasne smeše na ulazu i izlazu adsorpcione zone, na izlazu desorpcione zone i na izlazu iz

katalitičkog reaktora, analiziran je pomoću "on line" gasnog hromatografa PERKIN–ELMER 3920B sa plameno jonizacionim detektorom (FID). Protoci gasnih tokova su mereni i regulisani standardnim ventilima i rotametrima.

Veličina adsorpcione zone, odnosno velike količine aktivnog uglja u njoj, ne dozvoljava određivanje adsorpciono–desorpcionih karakteristika aktivnog uglja u prihvatljivom vremenskom intervalu. Stoga je za ispitivanje adsorpciono–desorpcionih krivih i temperaturnih režima desorpcije korišćen znatno manji adsorber–desorber kapaciteta oko 10 g aktivnog uglja sa nepokretnim (pakovanim) slojem čestica. Efikasnost katalizatora je sagledavana u katalitičkom reaktoru koji je redno vezan za adsorber–desorber i koji je sadržao 5 g katalizatora. U ovom sistemu ksilol se dozira pomoću saturatora (umesto dozir pumpe) i meša sa vazduhom iz boce pod pritiskom (umesto ventilatora).

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 2 prikazana je principijelna šema aparature sa naznačenim procesnim parametrima za reprezentativni ogled. U toku ispitivanja na pilot postrojenju merene su koncentracije ksilola na ulazu u adsorpcionu zonu (ulazna koncentracija), na izlazu iz adsorpcione zone i na izlazu iz katalitičkog reaktora, u cilju određivanja efikasnosti uređaja. Ispitivanja



Slika 2. Principijelna šema aparature sa naznačenim radnim uslovima reprezentativnog ogleada (1 – adsorber, 2 – desorber, 3 – katalitički reaktor).

Figure 2. Principle scheme of apparatus with indicated operating conditions for representative experiment (1 – desorber, 2 – desorber, 3 – catalytic reactor)

su obuhvatila tretiranje gasne smeše vazduh–ksilol koja je po svom sastavu tipična za pogon tečnih pesticida.

Adsorpcioni deo predstavlja najveći deo sistema. Kroz adsorpcionu zonu struji u unakrsnom toku vazduh sa malom koncentracijom ksilola gde dolazi do adsorpcije. aktivni ugalj postepeno adsorbuje ksilol i istovremeno klizi naniže, dospevajući u desorpcionu zonu. Desorpciona zona je neuporedivo manja da bi se minimizirala količina vazduha i toplote potrebne za desorpciju ksilola. Protok zagrejanog vazduha koji struji kroz desorpcionu zonu je nekoliko procenata u odnosu na protok glavnog toka koji se prečišćava. Desorbovani gasovi koji su već zagrejani

na 200 °C uvode se u katalitički reaktor gde sagorevaju do CO₂ i H₂O. Regenerisani aktivni ugalj struji na niže, a sa dna kolone se pneumatski transportuje na vrh kolone gde ponovo ulazi u adsorpcionu zonu. Odnos masa aktivnog uglja u adsorpcionoj i desorpcionoj zoni je oko 95:5. S obzirom na to da se deo aktivnog uglja nalazi izvan obe zone, to se, posmatrano na ukupnu količinu aktivnog uglja, u adsorpcionoj zoni nalazi oko 73% ukupne mase.

Koncentracije ksilola u odgovarajućim tačkama pilot postrojenja određivane su gasno hromatografskom metodom. Na slici 3 dati su primeri hromatograma za ove eksperimente.

Na ulazu u adsorpcionu zonu registrovan je pik koji odgovara koncentraciji od 4,5 g/m³ ksilola (1037 ppm), slika 3A. Na izlazu iz adsorpcione zone ne registruje se pojava pika na hromatogramu, što ukazuje da je koncentracija ksilola ispod granice detekcije hromatografa, odnosno efikasnost adsorpcije je preko 99%.

Posle uspostavljanja stacionarnog stanja u sistemu (oko 200 časova rada i doziranja ksilola), pokrenut je proces desorpcije. Na izlazu iz desorpcione zone, na hromatogramu je registrovana pojava pika, slika 3B. Površina ispod ovog pika odgovara koncentracija ksilola od 28,1 g/m³ (6475 ppm). Temperatura vazduha na ulazu u desorpcionu zonu održavana je na vrednosti oko 150 °C (optimalna temperatura za desorpciju ksilola). Desorbovani ksilol se uvodi u katalitički reaktor i na izlazu iz katalitičkog reaktora detektovan je pik na hromatogramu kojem odgovara koncentracija ksilola od 0,09 g/m³ (20 ppm), slika 3C.

Na osnovu ovih podataka može se konstatovati da je efikasnost katalitičkog reaktora 99,7%. Temperatura smeše vazduh–desorbovani ksilol na ulazu u katalitički reaktor je održavana na oko 200 °C (temperatura potrebna za iniciranje katalitičkog sagorevanja ksilola). U katalitičkom reaktoru je detektovan porast temperature od prosečno 200 °C, kao posledica oslobođene toplote usled katalitičkog sagorevanja desorbovanog ksilola.

Postignut je isti stepen efikasnosti uklanjanja organskih zagađujućih materija kao i u konvencionalnom reaktoru sa pakovanim slojem. U poređenju sa konvencionalnim sistemom postiže se značajna ušteda energije, s obzirom na to da se mnogo manje količine vazduha zagrevaju na temperature potrebne za desorpciju i katalitičko sagorevanje.

Dimenzije postrojenja direktno zavise od ulaznog protoka gasne smeše vazduh–ksilol. Koncentracija ksilola ne utiče na dimenzije postrojenja, ali utiče na brzinu cirkulacije aktivnog uglja. U toku eksperimentalnog rada nije zapaženo smanjenje efikasnosti katalizatora.

Eksperimentalna određivanja pada pritiska za različite protoke vazduha, vršena su za pakovani sloj čestica aktivnog uglja. Jedan set eksperimentalnih

A - ULAZNA KONCENTRACIJA

START



PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1.037	2591677			100	
TOTAL		2591677			100	

B - KONCENTRACIJA NA IZLAZU IZ DESORPCIONE ZONE (STACIONARNO STANJE)

START



PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.922	16015609			100	
TOTAL		16015609			100	

C - KONCENTRACIJA NA IZLAZU KATALITIČKOG REAKTORA

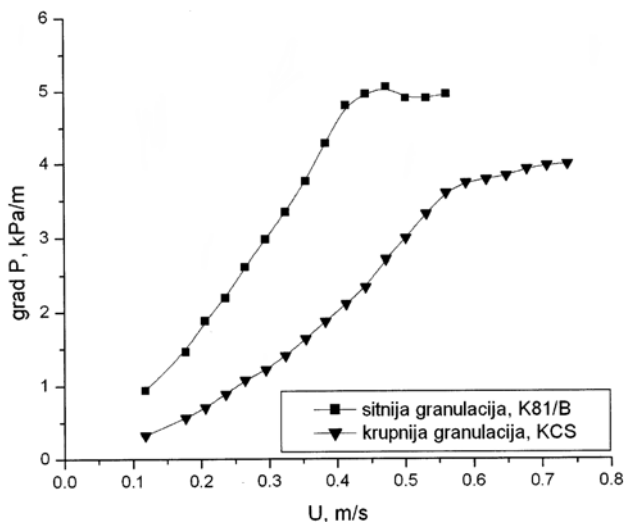
START



PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1.23	51388			100	
TOTAL		51388			100	
TOTAL		2591677			100	

Slika 3. Gasno–hromatogramska analiza ksilola u odgovarajućim tačkama pilot postrojenja (A – ulazna koncentracija, B – koncentracija na izlazu iz desorpcione zone (stacionarno stanje), C – koncentracija na izlazu iz katalitičkog reaktora)

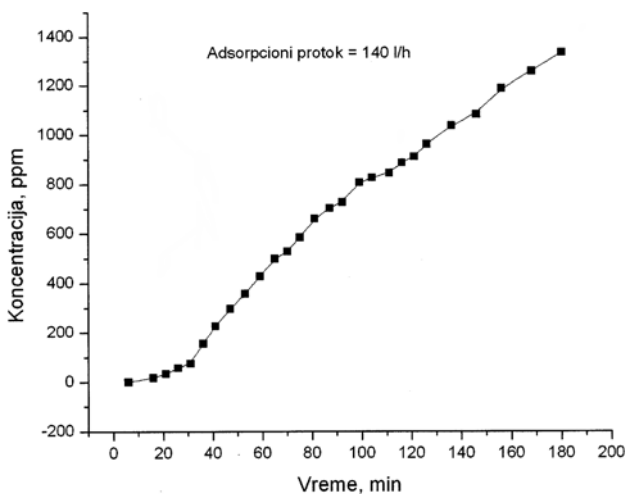
Figure 3. Gas–chromatographic analysis of xylene in corresponding pilot plant points (A – inlet concentration, B – outlet concentration from desorption zone (steady–state condition), C – outlet concentration from catalytic reactor)



Slika 4. Pad pritiska u pakovanom sloju aktivnog uglja (U – površinska brzina (m/s))
Figure 4. Pressure drop in packed bed of active carbon (U – superficial velocity (m/s))

podataka odnosi se na pakovani sloj aktivnog uglja KCS (krupnije čestice) koji ima visinu od 210 mm, a drugi set se odnosi na aktivni uglj K81/B (sitnije čestice) u pakovanom sloju visine 188 mm. Eksperimentalni rezultati su grafički predstavljeni na slici 4.

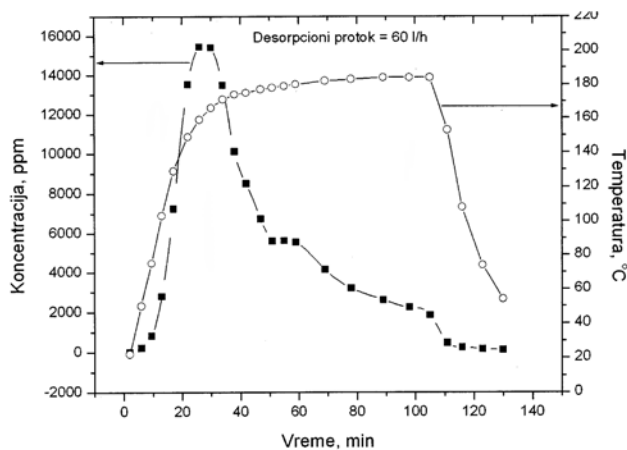
Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se konstatovati da minimalna brzina fluidizacije za sloj sa krupnijim česticama iznosi 0,74 m/s, a za sloj sa sitnijim česticama iznosi 0,53 m/s. Pad pritiska u sistemu i otiranje krupnijih čestica aktivnog uglja je manje nego u sistemu sa sitnijim česticama, pa je u uslovima industrijske primene integrisanog sistema bolje koristiti krupnije čestice aktivnog uglja.



Slika 5. Adsorpciona kriva za ulaznu koncentraciju ksilola od 5400 ppm
Figure 5. Adsorption curve for xylene inlet concentration of 5400 ppm

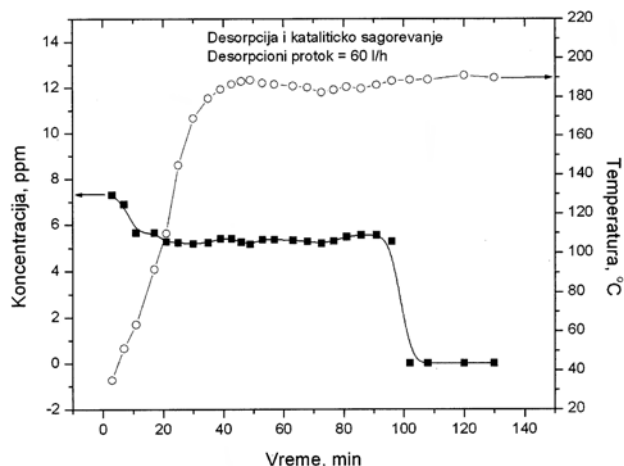
Na slici 5 prikazana je adsorpciona kriva za laboratorijski adsorber sa nepokretnim slojem katalizatora. Prikazan je eksperiment u kome je ulazna koncentracija ksilola iznosila 5400 ppm tokom tri sata. Sa slike 5 uočava se da se ksilol na izlazu iz adsorbera detektuje nakon 16 minuta rada i nakon toga, njegova koncentracija stalno raste. Međutim, čak i nakon tri sata rada, koncentracija ksilola na izlazu iz adsorpcione zone dostiže samo oko četvrtinu ulazne koncentracije (oko 1350 ppm) što ukazuje da aktivni uglj nije potpuno zasićen. Sadržaj adsorbovanog ksilola od 0,14 g ksilola po gramu aktivnog uglja je određen na osnovu merenja mase uzorka pre i posle adsorpcije. Ovaj rezultat je potvrđen metodom ekstrakcije ksilola sa aktivnog uglja ugljen–disulfidom i gasnohromatografskom analizom.

Na slici 6 prikazana je desorpciona kriva za isti uzorak aktivnog uglja. Desorpcija je rađena 130 minuta uz postepeni porast temperature ulaznog vazduha čiji je protok iznosio 60 dm³/h. Uočava se brzi porast izlazne koncentracije ksilola do skoro 16000 ppm tokom prvih 26 minuta i temperaturi od 160 °C nakon čega izlazna koncentracija ksilola naglo opada. Pošto je ovde ksilol jedina komponenta, najveći deo se desorbujemo do temperature od 160 °C. Ukupno je desorbivano 0,09 g ksilola po 1 gramu aktivnog uglja, što pokazuje da ksilol nije potpuno desorbovan sa aktivnog uglja.



Slika 6. Desorpciona kriva za ulaznu koncentraciju ksilola od 5400 ppm
Figure 6. Desorption curve for xylene inlet concentration of 5400 ppm

Na slici 7 prikazana je katalitičko sagorevanje desorbovanog ksilola sa aktivnog uglja adsorbovanog pod uslovima prikazanim na slici 5. Uočava se da je koncentracija ksilola na izlazu iz katalitičkog reaktora vrlo niska i kreće se u intervalu od 5 do 7 ppm tokom desorpcionog ciklus. Ove izlazne koncentracije ksilola odgovaraju stepenu konverzije od oko 99,8%.

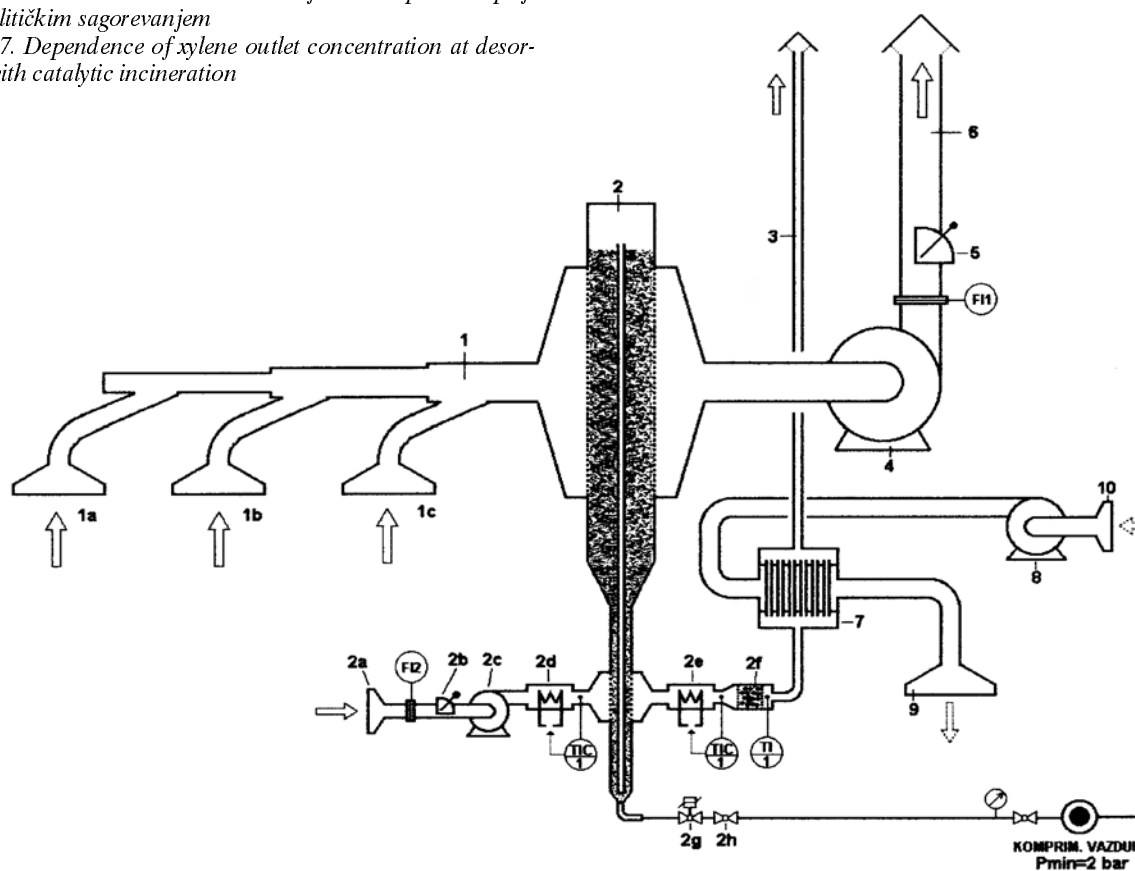


Slika 7. Zavisnost izlazne koncentracije ksilola pri desorpciji sa katalitičkim sagorevanjem

Figure 7. Dependence of xylene outlet concentration at desorption with catalytic incineration

Opisana ispitivanja su izvršena u cilju dobijanja preliminarnog tehnološkog rešenja industrijskog postrojenja za prečišćavanje emisionih gasova u pogonima proizvodnje tečnih pesticida. Tehnološka šema idejnog rešenja industrijskog postrojenja prikazana je na slici 8. Pozicije 7, 8, 9 i 10 predstavljaju opciju korišćenja vrelih gasova za predgrevanje svežeg vazduha u zimskom periodu. Dimenzije postrojenja bitno zavise od količine vazduha koja se odsisava i koncentracije VOC.

Na osnovu laboratorijskih ispitivanja i ispitivanja na pilot postrojenju i s obzirom na očekivane prosečne koncentracije organskih polutanata u pogonima za proizvodnju tečnih pesticida, proizlazi da nije potrebno da deo postrojenja za regeneraciju



Slika 8. Tehnološka šema idejnog rešenja postrojenja za uklanjanje organskih polutanata u pogonu tečnih pesticida

1 – usisni cevovod (1a, 1b, 1c, ... – usisne haube), 2 – integrirani adsorber/katalitički reaktor (2a – usisna hauba, 2b – leptir ventil za regulaciju protoka, 2c – ventilator desorpcione zone, 2d – električni predgrejač vazduha za desorpciju, 2e – katalizator), 3 – cevovod za odvod produkata katalitičkog sagorevanja, 4 – ventilator, 5 – ventil za podešavanje protoka, 6 – cevovod za odvod prečišćenog vazduha, 7 – rekuperator toplote, 8 – ventilator vazduha za dogrevanje hale u zimskom periodu, 9 – hauba dogrejanog vazduha, 10 – usisna hauba svežeg vazduha, TIC1) indikacija i kontrola temperature vazduha na ulazu u desorpcionu zonu, TII) indikacija temperature na izlazu iz sloja katalizatora, FII) prigušna ploča za merenje protoka vazduha, FI2) prigušna ploča za merenje protoka vazduha u desorpcionoj zoni.

Figure 8. Technological scheme of notional device for organic pollutant removal in liquid pesticides production plants

1 – suction piping (1a, 1b, 1c, ... – suction hoods), 2 – integrated adsorber/catalytic reactor (2a – suction hooob, 2b – air flowrate regulation valve, 2c – blower for desorption zone, 2d – electric heater for desorption zone, 2e – catalyst), 3 – piping for disposing catalytic incineration products, 4 – blower, 5 – air flowrate regulation valve, 6 – repressing piping, 7 – heat exchanger, 8 – blower for working area additional heating, 9 – preheated air hood, 10 – suction hood for fresh air, TIC1 – temperature indicator and control at desorption zone inlet, TII – temperature indication at catalytic reactor outlet, FII – orifice meter for air flow, FI2 – orifice meter for air flow in desorption zone.

(desorber i katalitički reaktor) radi kontinualno. Ukoliko bi se adsorpcija odvijala kontinualno, desorpcija i katalitičko sagorevanje bi mogli da se odvijaju periodično (npr. jednom mesečno po dva dana). Postoji mogućnost da se regeneracija aktivnog uglja odvija u posebnoj aparaturi, ukoliko tehnička izvodljivost i raspoloživi prostor to zahtevaju. Takođe, ukoliko je to ekonomski isplativije, postoji mogućnost uslužne regeneracije aktivnog uglja ili jednostavna zamena aktivnog uglja.

Opravdanost investicije izgradnje industrijskog sistema postoji jer troškovi izgradnje opterećuju cenu finalnog proizvoda sa manje od 0,2%, a postoji mogućnost šire primene sistema. Deo energije može biti iskorišćen za zagrevanje prostorija u zimskim uslovima. Takođe, moguće je modifikovati i primeniti fluidizovani sloj aktivnog uglja, koji ima principijelnu prednost što protok vazduha može biti znatno veći. Međutim, mogu se javiti problemi u smislu velikog habanja aktivnog uglja i generisanja prašine, pa bi bilo potrebno izvršiti dodatna ispitivanja.

ZAKLJUČAK

U sistemu je uspešno integrisan proces adsorpcije, desorpcije i katalitičkog sagorevanja, a ukupni stepen efikasnosti uređaja je preko 99%. Postignut je isti stepen efikasnosti uklanjanja organskih zagađujućih materija kao i u konvencionalnom reaktoru sa pakovanim slojem. U poređenju sa konvencionalnim sistemom postiže se značajna ušteda energije, s obzirom na to da se mnogo manje količine vazduha zagrevaju na temperature potrebne za desorpciju i katalitičko sagorevanje.

Fontansko–fluidizovani sloj sa cevnim umetkom i periodičnom cirkulacijom obezbeđuje optimalne radne uslove. Dimenzije sistema zavise od ulaznog protoka smeše ksilol–vazduh, dok koncentracija ksilola ne utiče na dimenzije sistema, već samo na brzinu cirkulacije aktivnog uglja. Smanjenje efikasnosti katalizatora nije zapaženo u toku eksperimentalnog rada.

Pad pritiska u sistemu i otiranje krupnijih čestica aktivnog uglja je manje nego u sistemu sa sitnijim česticama, pa je u uslovima industrijske primene integrisanog sistema bolje korišćenje krupnijih čestica aktivnog uglja.

Postoji mogućnost primene sistema i za uklanjanje drugih organskih polutanata, kao i mogućnost modifikacije i primene fluidizovanog sloja aktivnog uglja. Fluidizovani sloj ima principijelnu prednost što protok vazduha može biti znatno veći, ali je potrebno

ispitati mehaničku stabilnost aktivnog uglja, u smislu abrazije i mogućeg generisanja prašine.

LITERATURA

- [1] K. Wark, C. Warner, *Air Pollution Its Origin And Control*, IEP–Dun–Connolly, New York, 1976.
- [2] R.A. Ayres, L.W. Ayres, *Industrial Ecology (I)*, 1997.
- [3] J.H. Perry, (ed.), *Chemical Engineers' Handbook*, 8th Edition, McGraw Hill, New York, 1997.
- [4] S.P. Parker, R.A. Corbitt, (eds.), *Encyclopedia Of Environmental Science And Engineering*, 3rd Edition, McGraw Hill, New York, 1993.
- [5] R.V. Kolluru, S.M. Bartelli, R.M. Pitbaldo, R.S. Stricoff, (eds.), *Risk Assessment And Management Handbook: For Environmental, Health And Safety Professionals*, McGraw Hill, New York, 1995.
- [6] Texte Umwelt Bundes Amt, ECE TASK FORCE VOC, Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Stationary Sources and Possibilities of their Control, Institut fur Industriebetriebslehre und Industrielle Production, Universitat Karlsruhe, Berlin, 1991.
- [7] J.G. Henry, G.W. Heinke, *Environmental Science and Engineering*, 2nd Edition, Prentice Hall, 1996.
- [8] H.C. Perkins, *Air Pollution*, McGraw Hill, New York, 1974.
- [9] B. Eklund, P. Thompson, C. Albert, B. Walker, W. Dulaney, W. Horton, R. Michna, *Control of Air Emissions from Superfund Sites, Handbook*, No. EPA/625/R–92/012, US Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information – Office of Research and Development, Cincinnati, OH, 1992.
- [10] A. Salden, G. Eigenberger, Multifunctional adsorber/reactor concept for waste–air purification, *Chem. Eng. Sci.* **56** (4) (2001) 1605–1611.
- [11] B.R. Kim, E.M. Kalis, J.A. Adams, Integrated emissions management for automotive painting operations, *Pure Appl. Chem.* **73** (8) (2001) 1277–1280.
- [12] D. Ranković, Z. Arsenijević, N. Radić, B. Grbić, Ž. Grbavčić, Removal of volatile organic compounds (VOCs) from activated carbon by thermal desorption and catalytic combustion, *Russ. J. Phys. Chem.*, **A 81** (9) (2007) 1388–1391.
- [13] Z.Lj. Arsenijević, B.V. Grbić, Ž.B. Grbavčić, N.D. Radić, A.V. Terlecki–Baričević, Ethylene oxide removal in combined sorbent/catalyst system, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 1519–1524.
- [14] Z.Lj. Arsenijević, Ž.B. Grbavčić, B.V. Grbić, Modeling of adsorber/desorber/catalytic reactor system for ethylene oxide removal, *J. Serb. Chem. Soc.* **69** (12) (2004) 1129–1144.

SUMMARY

LOW CONCENTRATION VOLATILE ORGANIC POLLUTANTS REMOVAL IN COMBINED ADSORBER-DESORBER-CATALYTIC REACTOR SYSTEM

(Scientific paper)

Zorana Arsenijević¹, Gordan Savčić², Dragan Ranković³, Boško Grbić¹, Nenad Radić¹,
Radmila Garić-Grulović¹, Željko Grbavčić⁴

¹Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade

²Galenika – Fitofarmacija – Center for Research and Development, Belgrade

³Faculty for Physical Chemistry, Belgrade

⁴Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

The removal of volatile organic compounds (VOCs) from numerous emission sources is of crucial importance due to more rigorous demands on air quality. Different technologies can be used to treat the VOCs from effluent gases: absorption, physical adsorption, open flame combustion, thermal and catalytic incineration. Their appropriateness for the specific process depends on several factors such as efficiency, energy consumption, secondary pollution, capital investments etc. The distinctive features of the catalytic combustion are high efficiency and selectivity toward benign products, low energy consumption and absence of secondary pollution. The supported noble catalysts are widely used for catalytic incineration due to their low ignition temperatures and high thermal and chemical stability.

In our combined system adsorption and desorption are applied in the spouted bed with draft tube (SBDT) unit. The annular zone, loaded with sorbent, was divided in adsorption and desorption section. Draft tube enabled sorbent recirculation between sections. Combustion of desorbed gases to CO₂ and water vapor are realized in additive catalytic reactor. This integrated device provided low concentrations VOCs removal with reduced energy consumption. Experiments were conducted on a pilot unit of 220 m³/h nominal capacity. The sorbent was activated carbon, type K81/B – Trayal Corporation, Krusevac. A sphere shaped commercial Pt/Al₂O₃ catalyst with "egg-shell" macro-distribution was used for the investigation of xylene deep oxidation. Within this paper the investigations of removal of xylene vapors, a typical pollutant in production of liquid pesticides, in combined adsorber/desorber/catalytic reactor system is presented.

Key words: VOCs removal • Spouted bed • Adsorption • Desorption • Catalytic oxidation • Integrated system •

Ključne reči: Uklanjanje VOCs • Fontanski sloj • Adsorpcija • Desorpcija • Katalitička oksidacija • Integrisani sistem •