



Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

MM900

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ

3^η ΕΝΟΤΗΤΑ, Μέρος 1
VOC και Μονάδες καύσης

Νίκος Ανδρίτσος
Καθ. Τμ. Μηχ. Μηχ. Π.Θ.





Εισαγωγή - τάση ατμών

- **Οργανικές Πτητικές Ουσίες** (Volatile organic compounds): υγρά ή στερεά που περιέχουν οργανικό C - Θα πρέπει να θεωρήσουμε την έννοια της τάσης ατμών.
- **Σημείο ζέσεως:** η θερμοκρασία όπου η τάση ατμών ισούται με την ατμοσφαιρική πίεση και έχουμε μετατροπή στην αέρια φάση (για το νερό 100°C)
- Σε συνθήκες περιβάλλοντος (T=20°C), το νερό δε βράζει, αλλά εξατμίζεται εάν η ατμόσφαιρα δεν είναι κορεσμένη με νερό (p=0,023 atm)

Τάση ατμών	Συμπεριφορά σε δοχείο ανοικτό στην ατμόσφαιρα	Συμπεριφορά σε κλειστό δοχείο	Συμπεριφορά σε κλειστό, αεριζόμενο δοχείο
$p > P_{atm}$	Βράζει έντονα και ψύχεται μέχρι $p = P_{atm}$	Η εσωτερική πίεση του δοχείου = p	Βράζει έντονα βγάζοντας ατμό από το άνοιγμα
$p = P_{atm}$	Βράζει, με ρυθμό εξάτμισης που εξαρτάται από τη ροή θερμότητας	Η εσωτερική πίεση του δοχείου = P_{atm}	Βράζει, με ρυθμό εξάτμισης που εξαρτάται από τη ροή θερμότητας, βγάζοντας ατμό από το άνοιγμα
$p < P_{atm}$	Εξατμίζεται αργά στον αέρα	Η εσωτερική πίεση του δοχείου μικρότερη από την P_{atm} , εκτός και αν υπάρχει άλλο αέριο	Η αέρια φάση είναι κυρίως αέρας κορεσμένος με ατμό



Εισαγωγή - τάση ατμών

Αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο, υδράργυρος:

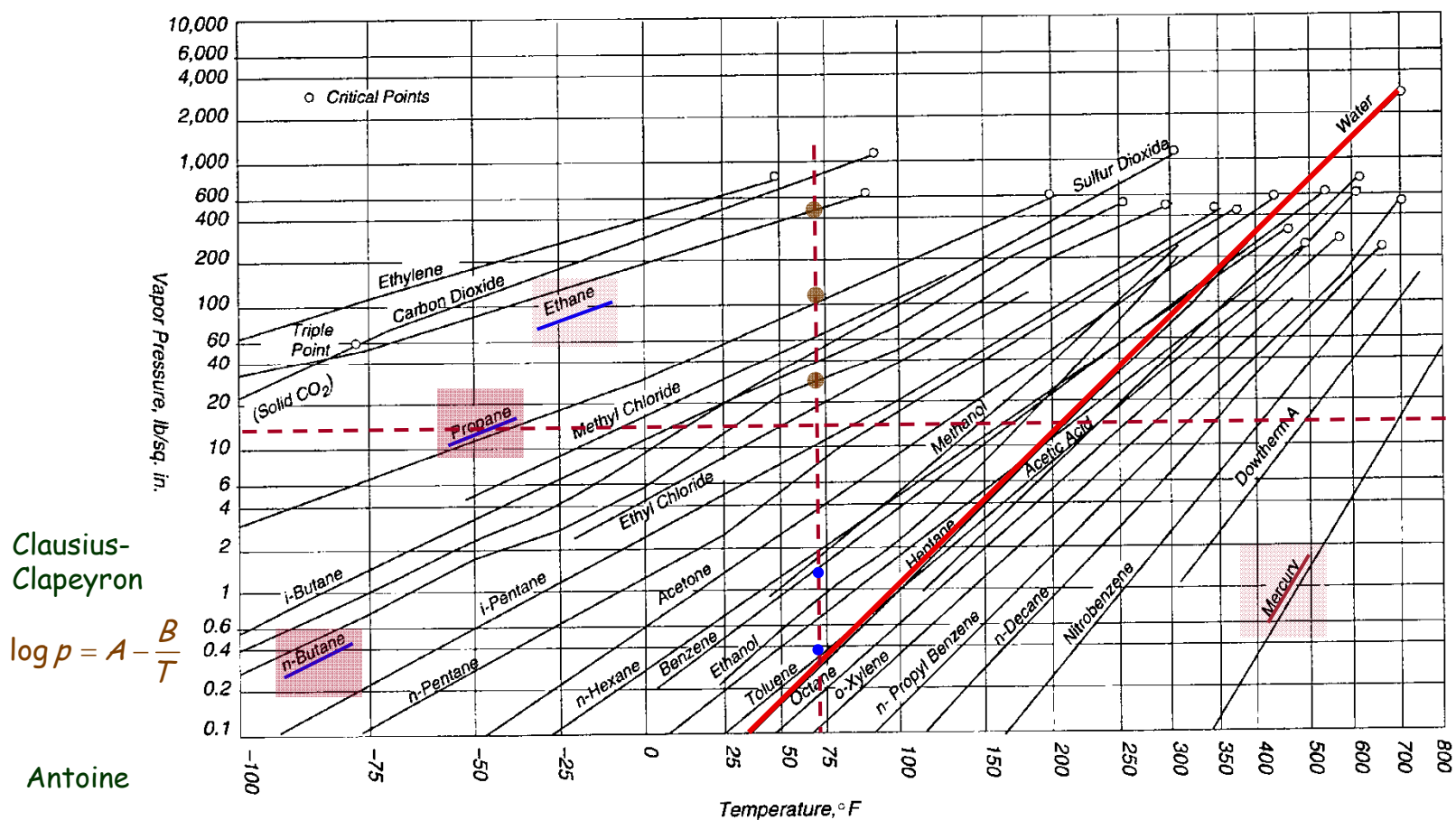


Figure 9.1
Vapor Pressures of VOCs as a Function of Temperature

Clausius-Clapeyron

$$\log p = A - \frac{B}{T}$$

Antoine

$$\log p = A - \frac{B}{T - C}$$

Νόμος του Raoult $\gamma_i = x_i \frac{p_i}{p}$



Εισαγωγή - τάση ατμών

- Να εκτιμηθεί το κλάσμα νερού στον αέρα (σε κλειστό δοχείο) σε ισορροπία με καθαρό νερό στους 68 F=20°C.

Από την προηγούμενη σελίδα: $p_i=(0.33/14,7) \text{ atm}= 0,023 \text{ atm}$

Από εξ. Antoine (T σε °C, p σε mmHg)

$$\log p = 8.0713 - \frac{1730.63}{20 + 233.426} \Rightarrow p = 17,5 \text{ mmHg} = 0,023 \text{ atm}$$

	A	B	C
Water	8.07131	1730.63	233.426

Χρησιμοποιώντας το νόμο του Raoult:

(x_i γραμμομοριακό κλάσμα του i στο υγρό,
 p_i τάση ατμών του καθαρού συστατικού i ,
 P ολική πίεση)

$$y_i = x_i \frac{p_i}{P} = 1,0 \times \frac{0,013 \text{ atm}}{1,0 \text{ atm}} = 0,023$$

- Το ίδιο για υγρό διάλυμα 50% mol/mol βενζόλιο και 50% τολουόλιο (68 F=20°C)

Από την προηγούμενη σελίδα: $p_b \approx 1,5 \text{ psia}$ (για την ακρίβεια 1,45) και $p_t \approx 0,4 \text{ psia}$ (=0,42), οπότε:

$$y_b = 0,5 \times \frac{1,45 \text{ atm}}{1,0 \text{ atm}} = 0,049$$

$$y_t = 0,5 \times \frac{0,042 \text{ psia}}{14,7 \text{ psia}} = 0,014$$



Εισαγωγή - VOC

- **Οργανικές Πτητικές Ουσίες -Volatile organic compounds (VOC)** είναι πτητικές οργανικές ουσίες που συμμετέχουν στις **φωτοχημικές αντιδράσεις**. Κύρια πηγή ρύπων (τοξικές ή καρκινογόνες, φαινόμενο του θερμοκηπίου)
- **Πτητική οργανική ένωση (ΠΟΕ)**: κάθε οργανική ένωση της οποίας το αρχικό σημείο βρασμού, μετρούμενο σε σταθερή πίεση 101,3 kPa, είναι μικρότερο ή ίσο των 250 °C (οδηγία 2004/42/CE)
- **ΗΠΑ**: Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η τάση ατμών τους είναι <0,0007 atm με σημείο ζέσεως μέχρι 260°C. [C<12]
- Η πλειονότητα των ανθρωπογενών VOC απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από τις μεταφορές και τις βιομηχανικές δραστηριότητες που χρησιμοποιούν διαλύτες και την πετροχημική βιομηχανία. [HC, αλδεΐδες, κετόνες, οργανικές με S κτλ.]
- Πολλές μικρές πηγές (ακόμη και φυσικές).
- Σχεδόν όλοι οι διαλύτες είναι VOC.
- Ρυθμός εξάτμισης: ~ τάση ατμών



Εισαγωγή - VOC

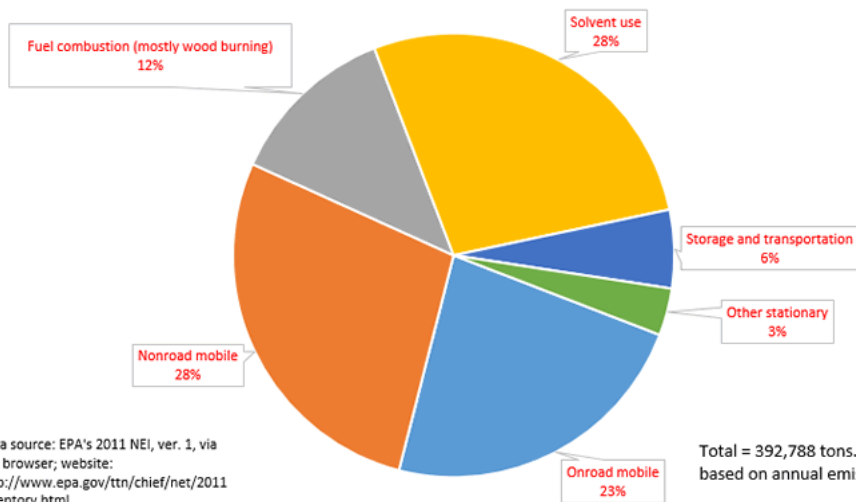
Classification of Organic Pollutants (adapted from WHO)

Description	Abbreviation	Boiling Point Range (°C)	Example Compounds
Very volatile (gaseous) organic compounds	VVOC	<0 to 50-100	Propane, butane, methyl chloride
Volatile organic compounds	VOC	50-100 to 240-260	Formaldehyde, d-Limonene, toluene, acetone, ethanol (ethyl alcohol) 2-propanol (isopropyl alcohol), hexanal
Semi volatile organic compounds	SVOC	240-260 to 380-400	Pesticides (DDT, chlordan, plasticizers (phthalates), fire retardants (PCBs, PBB))



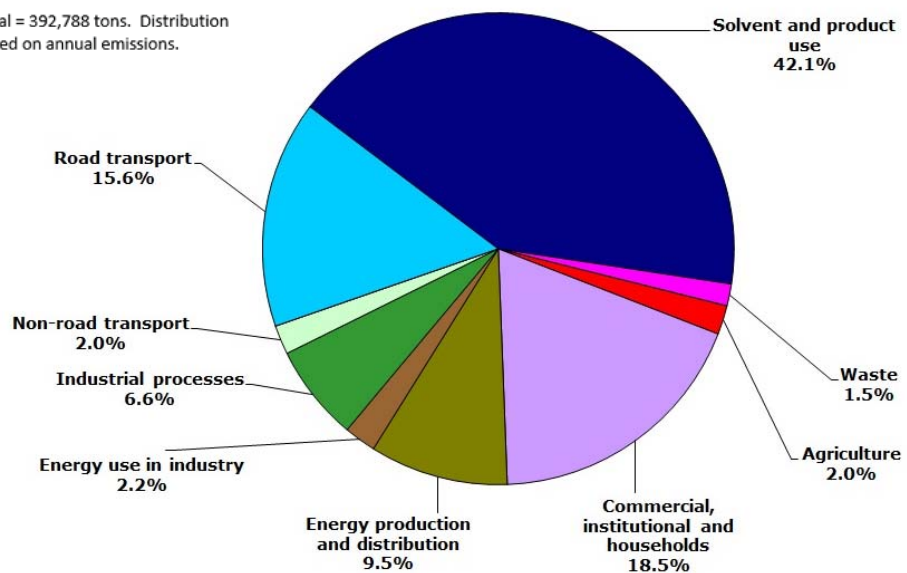
Εισαγωγή - Εκπομπές VOC

VOC Emissions in New England, 2011



Total = 392,788 tons. Distribution based on annual emissions.

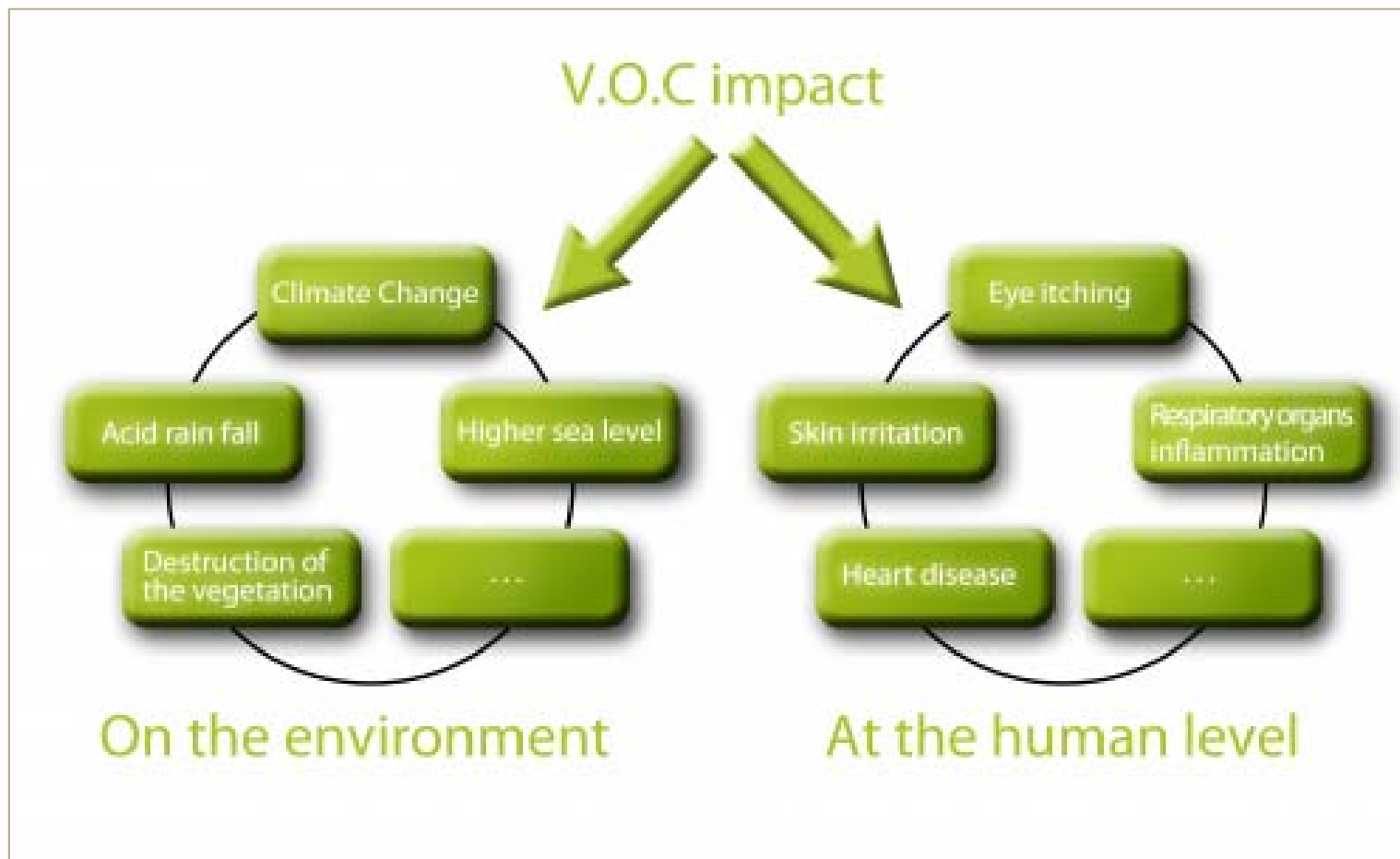
<http://www.epa.gov/region1/airquality/voc.html>



<http://www.eea.europa.eu>



Εισαγωγή - Επιπτώσεις VOC

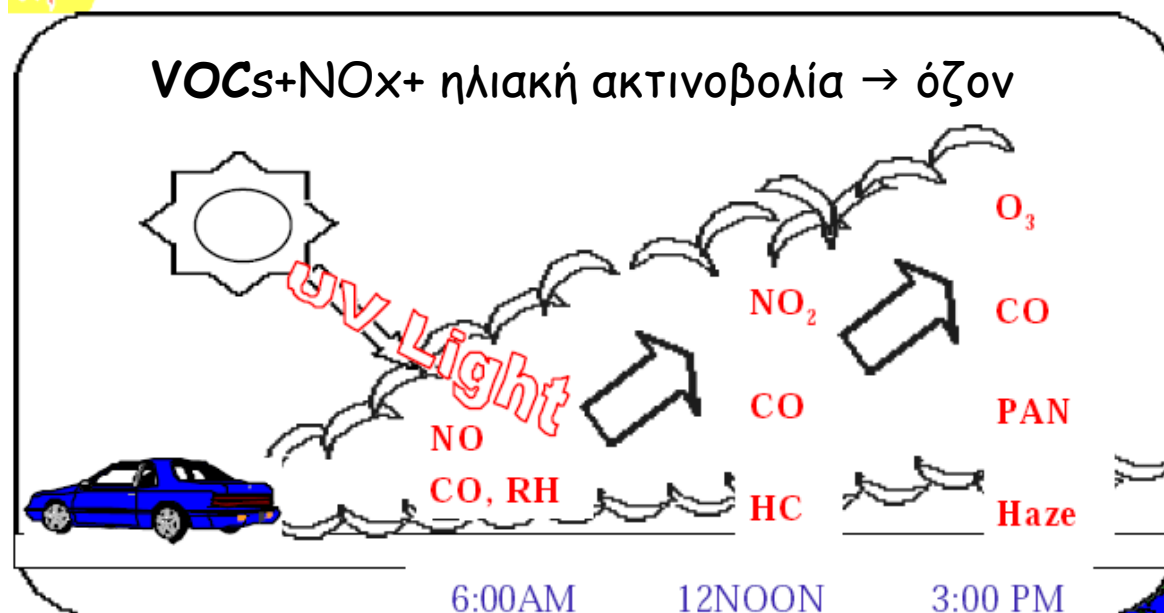




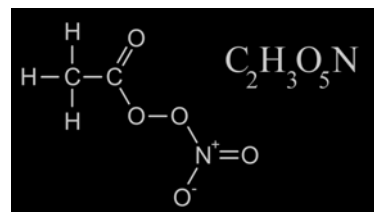
Φωτοχημική ομίχλη/νέφος



Photochemical Smog



PAN: peroxyacetyl nitrate





Εισαγωγή - VOC

VOC ≠ υδρογονάνθρακες

Οργανικές ουσίες που δεν θεωρούνται VOC γιατί δεν συμμετέχουν στη δημιουργία φωτοχημικού νέφους:

Μεθάνιο
Αιθάνιο
CFC
HFC
.....



VOC:

- Υγρά καύσιμα
- Διαλύτες, χρώματα
- Προστατευτικά ξύλου
- Φορμαλδεύδη
- Χλωροφοράνθρακες
-

Table 1. Organic Compounds That Are Not VOCs

Methane
Ethane
Methylene chloride (dichloromethane)
1,1,1-trichloroethane (methyl chloroform)
Trichlorofluoromethane (CFC-11)
Dichlorodifluoromethane (CFC-12)
Chlorodifluoromethane (CFC-22)
Trifluoromethane (FC-23)
1,2-dichloro 1,1,2,2-tetrafluoroethane (CFC-114)
Chloropentafluoroethane (CFC-115)
1,1,1-trifluoro 2,2-difluoroethane (HCFC-123)
1,1,1,2-tetrafluoroethane (HCFC-134a)
1,1-dichlorofluoroethane (HCFC-141b)
1-chloro 1,1-difluoroethane (HCFC-142b)
2-chloro 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HCFC-124)
Pentafluoroethane (HFC-125)
1,1,2,2-tetrafluoroethane (HFC-134)
1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a)
1,1-difluoroethane (HFC-152a)
Cyclic, branched or linear completely fluorinated alkanes
Cyclic, branched, or linear completely fluorinated ethers with no unsaturations
Cyclic, branched, or linear completely fluorinated tertiary amines with no unsaturations
Sulfur containing perfluorocarbons with no unsaturations and with sulfur bonds only to carbon and fluorine
Perchloroethylene (tetrachloroethylene)
Parachlorobenzotrifluoride (PCBTF)
Volatile Methyl Siloxanes (VMS)
Acetone



Εισαγωγή - VOC: Πολυκυκλικές οργανικές ουσίες

Examples of PAH Πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις



Benzo[a]pyrene



Naphthalene

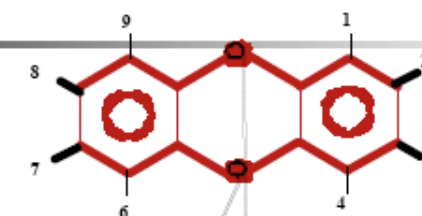


Benzo[ghi]perylene

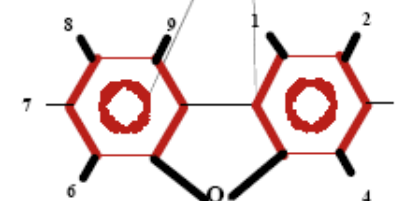


Acenaphthylene

Dioxins and Furans



Dibenzo-para-dioxin

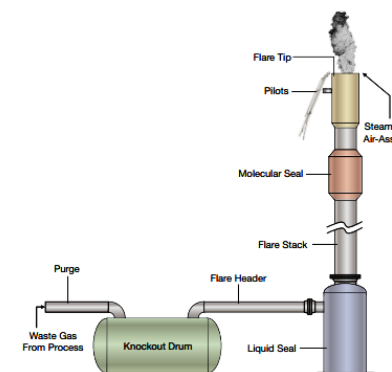


Dibenzofuran



Εισαγωγή - VOC: μέθοδοι ελέγχου

- Υποκατάσταση του υλικού με ένα άλλο - πολλές φορές δυνατό (υδατοδιαλυτές μπογιές, υπερκρίσιμο CO₂ για καθάρισμα κτλ.)
- Αποφυγή διαρροών, κυρίως της βενζίνης
- **Απορρόφηση**
- **Προσρόφηση**
- Συμπύκνωση και επανάχρηση
- Τροποποίηση της διεργασίας για αποφυγή απελευθέρωσης των VOC
- **Καύση (Θερμική/καταλυτική οξείδωση και σε πυρσό - gas-flaring)**
- Οξείδωση με όζον ή UV
- Νέες τεχνολογίες: διεργασίες εκφόρτισης κορώνας, ετερογενής φωτοκατάλυση, βιοδιήθηση, τεχνολογία μεμβρανών κ.α.





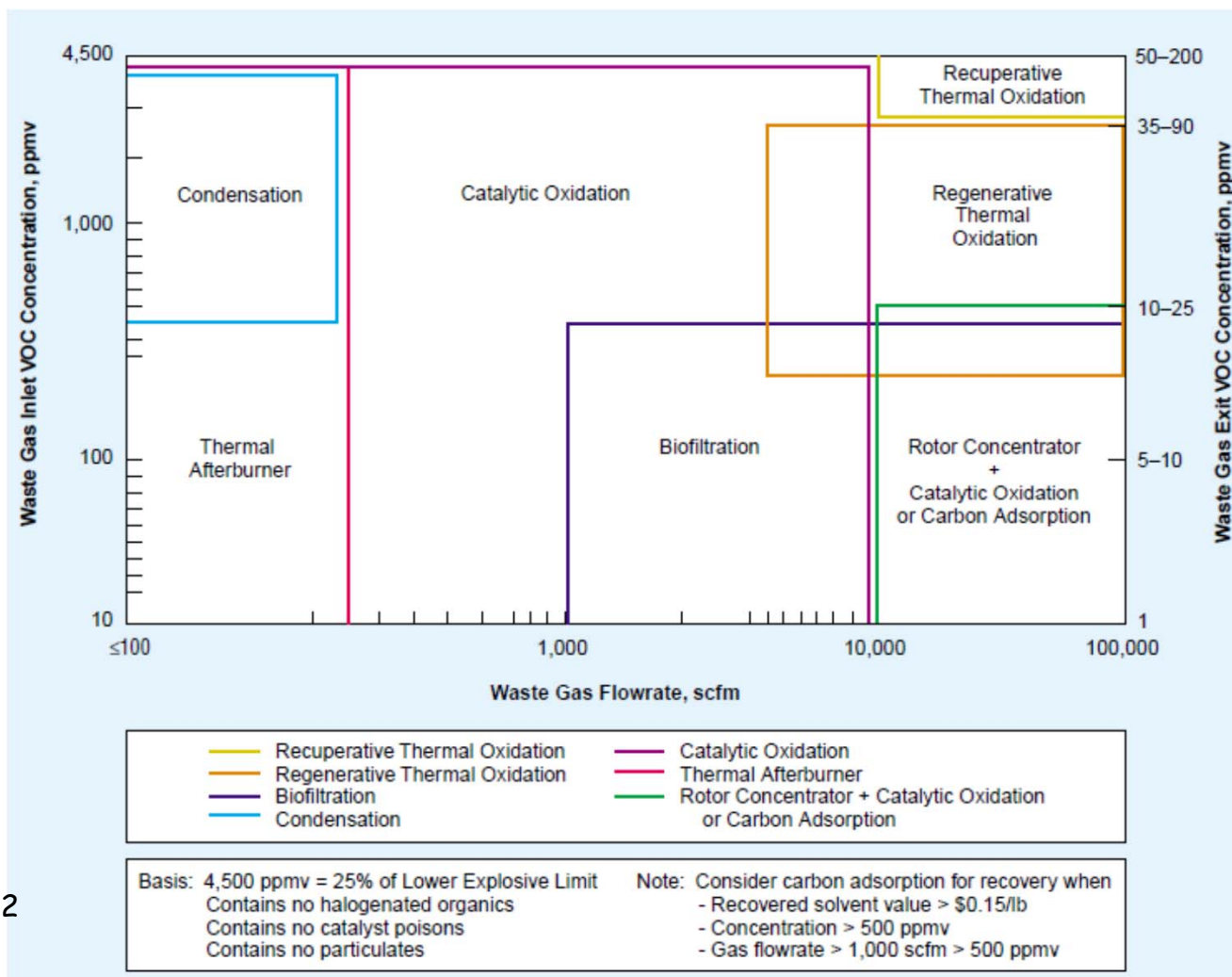
Εισαγωγή - VOC: προπεξεργασία πριν από τη μέθοδο ελέγχου

VOC/HAP Abatement Technology	Typical Pretreatment Considerations
Thermal Oxidation	Dilution Preheating
Catalytic Oxidation	Dilution Particulate Removal Preheating
Adsorption, Volume Concentrators	Cooling Dehumidification Dilution Particulate Removal
Absorption	Cooling Particulate Removal
Condensation	Dehumidification
Flaring	Liquid Knock-out
Biofiltration	Humidification Cooling Particulate Removal
Membrane Separation	Particulate Removal

Morretti, 2002



Εισαγωγή - VOC: επιλογή μεθόδου ελέγχου



Morretti, 2002

3.1.1. Καύση VOC





Εισαγωγή - καύση

- ❖ Η **καύση** (Θερμική ή καταλυτική οξείδωση - thermal / catalytic oxidation) είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη (και οικονομική) μέθοδος για τον έλεγχο των εκπομπών **VOC**.
[incinerator=αποτεφρωτήρας, afterburner=μετακαυστήρας]
* Μερικές φορές τα προϊόντα της καύσης είναι περισσότερο τοξικά!
- ❖ Σχεδόν όλα τα **VOC** μπορούν να καταστραφούν με την καύση (αλλά και οργανικά σωματίδια)
- ❖ Η καύση χρησιμοποιείται ακόμη για τοξικά και επικίνδυνα αέρια και για οσμές.
- ❖ Τύποι μετακαυστήρων: **Θερμικοί και καταλυτικοί**
- ❖ Τελικά προϊόντα: (πλήρης καύση) \Rightarrow **CO₂ και H₂O**
- ❖ Η συνολική μείωση των εκπομπών εξαρτάται και από το βαθμό απόδοσης του συστήματος συλλογής
- ❖ Άλλες μέθοδοι ελέγχου: **προσρόφηση σε στερεά προσροφητικά, συμπύκνωση, βιολογική οξείδωση.**



Εισαγωγή - καύση

Παραδείγματα αντιδράσεων:

$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + \text{Θερμότητα}$ (η ατελής καύση πρόβλημα)

$C_6H_6 + 7\frac{1}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O + \text{Θερμότητα}$

Υδρόθειο (όριο οσμής 0,0005 ppm)

$H_2S + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$

Αζωτούχες ενώσεις, π.χ. τριμεθυλαμίνη (μία από τις πλέον δύσοσμες ουσίες)

$2(CH_3)_3N + 11\frac{1}{2} H_2O \rightarrow 6CO_2 + 9H_2O + 2NO$

Το χλώριο μετατρέπεται σε HCl (απαιτείται δέσμευση)

Εξάτμιση κάποιων βαρέων μετάλλων (Zn, Hg, Cd ...)



ΟΛΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗΣ

$C_xH_y + (x/2+y/4)O_2 \rightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O$

$xCO + (x/2)O_2 \rightarrow xCO_2$

Γενικά το μηχανιστικό μοντέλο περίπλοκο

Κινητικό Μοντέλο 1^{ης} Τάξης

$r_{HC} = -k_1 [HC][O_2]$

$r_{CO} = xk_1 [HC] - k_2 [CO][O_2]$

r_i : ρυθμός σχηματισμού του συστ. i (mol/L·s)

[] = συγκέντρωση (mol/L)

HC= γενικό σύμβολο για κάθε υδρογονάνθρακα

k = σταθερά ρυθμού (s^{-1} , L/mol·s)

Παρουσία περίσσειας O_2

$r_{HC} = -k_1 [HC]$

$r_{CO} = xk_1 [HC] - k_2 [CO]$

γ_{O_2} : 0,1-0,15 γ_{HC} : ~0,001 (εξ. παραγωγής CO_2)

$r_{CO_2} = k_2 [CO]$



Παράγοντες που επηρεάζουν την καύση

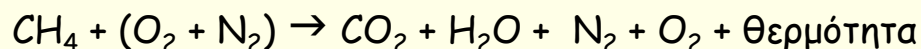
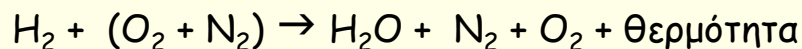
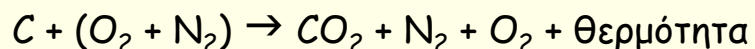
Καύσιμο+ Οξειδωτικό+ ανάφλεξη \Rightarrow προϊόντα καύσης

- (1) Οξυγόνο
- (2) Θερμοκρασία (temp.)
- (3) Χρόνος (time)
- (4) Τύρβη (turbulence)

Με τη μείωση ενός από αυτούς τους παράγοντες θα πρέπει να υπάρξει αύξηση των άλλων δύο για να εξασφαλιστεί ο ίδιος βαθμός «πληρότητας» της καύσης. Οι Θ-Χ-Τ σχετίζονται με τρεις χαρακτηριστικούς χρόνους, χρόνος αντίδρασης, χρόνος παραμονής και χρόνος ανάμιξης

Danielson (1973) για ικανοποιητική καταστροφή: $T=500-700^{\circ}\text{C}$, $t=0,3-0,5\text{ s}$, $u=7-14\text{ m/s}$
Πρόσφατα: μεγαλύτερες T , μεγαλύτερους t

Τυπικές αντιδράσεις:

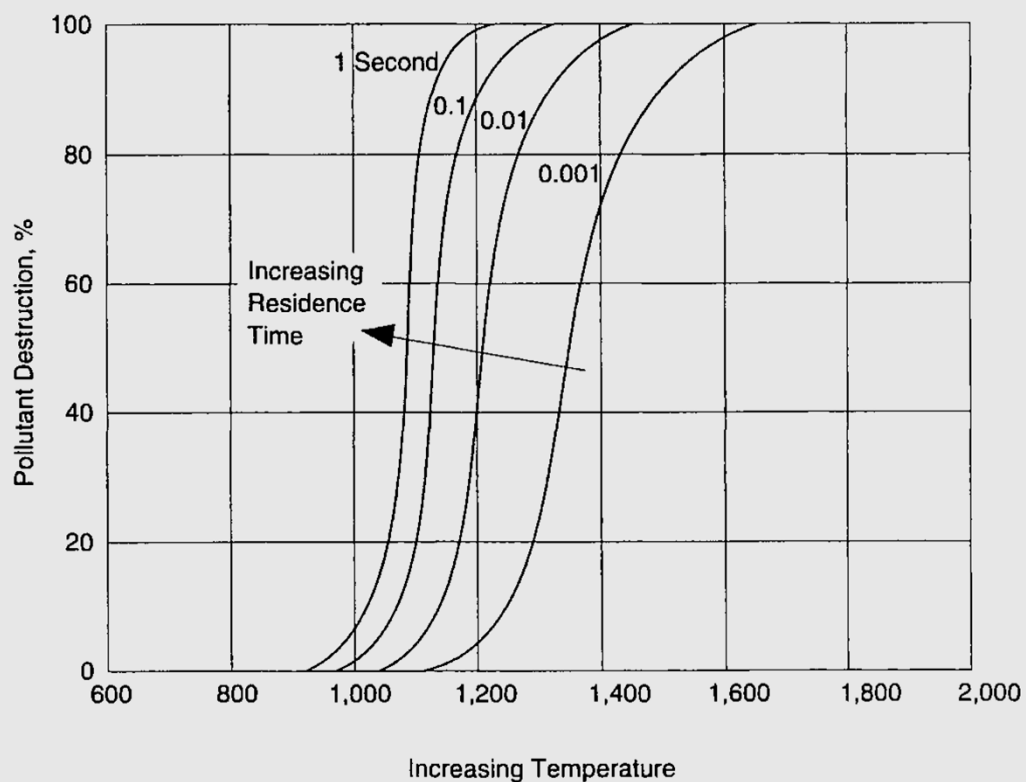


Σημειώνεται ότι η συνολική μείωση των VOC εξαρτάται και από το βαθμό απόδοσης του συστήματος συλλογής τους (απαγωγούς, διαφράγματα κτλ. - διαφεύγουσες εκπομπές)



Παράγοντες που επηρεάζουν την καύση - Θερμοκρασία + χρόνος παραμονής

Figure 11.2
Coupled Effects of Temperature and Time on Rate of Pollutant Oxidation



Source: Buonicore and Davis, *Air Pollution Engineering Manual*, 1992. Reprinted with permission of John Wiley & Sons, Inc.

Χρόνος παραμονής ή αύξηση της Θερμοκρασίας ;



Παράγοντες που επηρεάζουν την καύση - Θερμοκρασία + χρόνος παραμονής

Table 2-4. Effect of Inlet Concentration and Temperature on Destruction Efficiency for ARI System

Catalyst temperature (°F)	Space velocity (h ⁻¹)	Feed concentration ^a (ppm)	System destruction efficiency (%)
653	10,600	50.2	72
660	11,200	192	72
953	10,200	57.1	97
953	10,200	216	95

^aFeed composition in all 4 tests consists only of equimolar concentrations of the 4 chlorocarbons shown in Table 2-2 for mixtures 4 and 5.

Table 2-5. Catalytic Destruction Efficiency for Trichloroethylene Conducted at Wurtsmith AFB using ARI's Fluidized-Bed Catalytic Incinerator

Temperature (°C)	Concentration (ppm)		Destruction efficiency (%)		
	Feed	Preheater	Stack	Preheater	Overall
370	1.36	1.01	0.012	25.6	98.1
425	1.05	0.04	0.011	20.0	98.9
480	2.09	0.40	0.009	80.9	99.6

http://www.epa.gov/ttn/catc1/dir1/low_vo.pdf



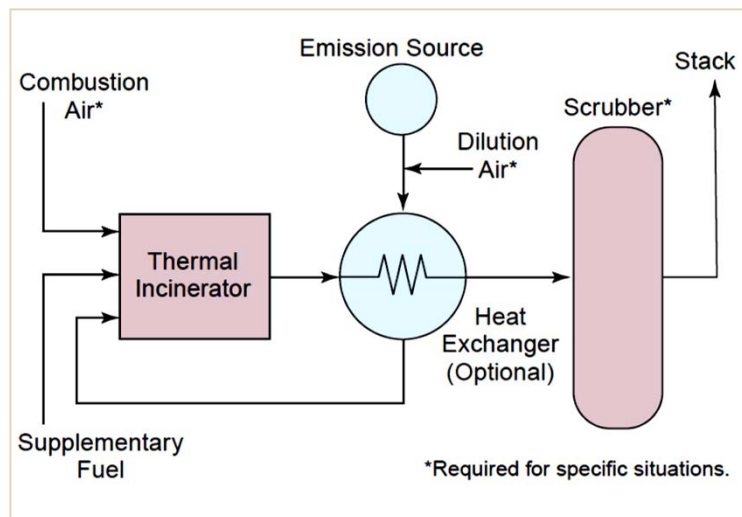
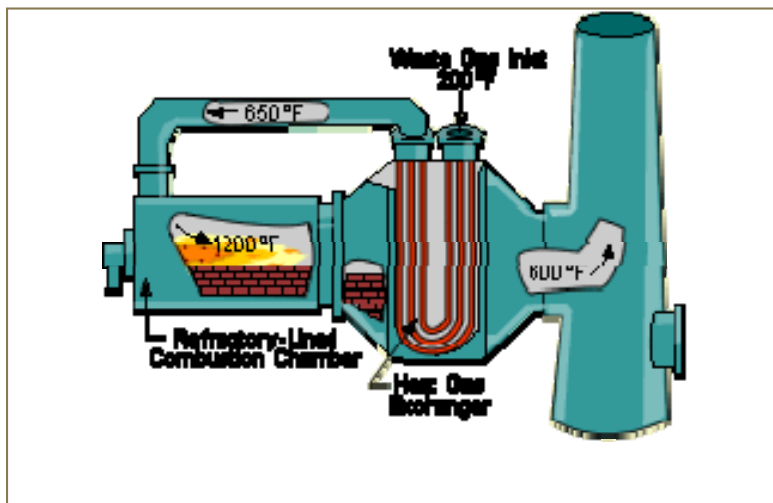
Παράγοντες που επηρεάζουν την καύση

- ▶ Απαιτείται **επάρκεια αέρα** για τον έλεγχο της θερμοκρασίας καύσης.
- ▶ **Καύσιμα**. Εκατοντάδες απορρεύματα υδρογονανθράκων με επαρκή θερμαντική αξία. Αλλιώς, βοηθητικό καύσιμο πρέπει να προστεθεί.
- ▶ Απόβλητα που περιέχουν S, N, αλογόνα και ανόργανα
 - Το S (και το H_2S) παράγει SO_2 και πιθανόν SO_3
 - Τα αλογόνα παράγουν οξέα: HCl, HF και HBr
 - Το άζωτο σχηματίζει NO_x .
 - Έτσι απαιτείται πλυντρίδα για τη δέσμευση των SO_x και των αλογόνων.
- ▶ **Μέταλλα**. Τα ανόργανα συστατικά δε μπορούν να καταστραφούν. Γενικά τα μέταλλα θα εξέλθουν από το θάλαμο καύσης ως οξειδία. Εάν εισέλθουν ως άλατα μπορεί να εξατμιστούν και να εξέλθουν με τα απαέρια. Τα περισσότερα μέταλλα θα μείνουν στην τέφρα, αλλά ορισμένα (As, Sb, Cd, Hg) μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα.

Θερμοκρασία αυτανάφλεξης: η θερμοκρασία στην οποία εύφλεκτα μίγματα VOC θα αναφλεγούν στον αέρα χωρίς εξωτερική πηγή (π.χ. σπινθήρα).



Θερμική οξείδωση



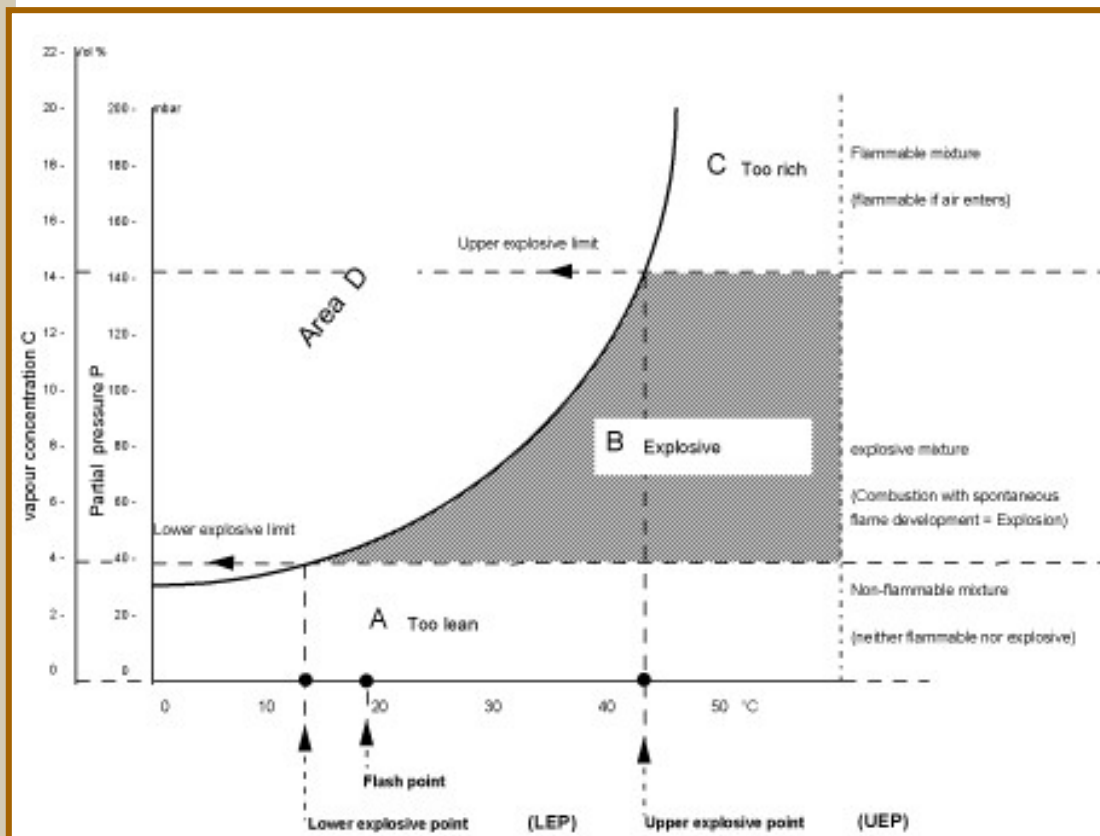
- ✗ Το αέριο ρεύμα με τα VOC παραμένει στη θερμοκρασία για κλάσμα του s ή για $>2 s$.
- ✗ Θερμοκρασία από το θάλαμο καύσης: $700-1100^{\circ}C$
- ✗ Αποδόσεις $>95\%$ και συχνά $>99\%$.
- ✗ Έχει την ευρύτερη εφαρμογή από όλες τις μεθόδους ελέγχου των VOC.
- ✗ Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κάθε VOC

Περιορισμοί:

- ✗ Απαιτήση **μεγάλων ποσοτήτων καυσίμου** για την άνοδο της θερμοκρασίας στα επιθυμητά επίπεδα. Χρήση εναλλακτών για ανάκτηση μέρους της θερμότητας (στους αναθερμαντήρες-recuperators).
- ✗ Δεν χρησιμοποιείται όταν το αέριο ρεύμα έχει συγκέντρωση VOC που υπερβαίνει το 25% του κατώτερου ορίου εκρηξιμότητας (lower explosive limit, LEL). Στην πράξη $<5\%$ LEL
- ✗ Ανάγκη για πυρίμαχες επενδύσεις.
- ✗ Τα αλογόνα απαιτούν μεγαλύτερο χρόνο παραμονής.



Κατώτερο όριο εκρηξιμότητας



Substance	LEL	UEL
Acetone	3%	13%
Acetylene	2.50%	82%
Benzene	1.20%	7.80%
Butane	1.80%	8.40%
Ethanol	3%	19%
Ethylbenzene	1.00%	7.10%
Ethylene	2.70%	36%
Diethyl ether	1.90%	36%
Diesel fuel	0.60%	7.50%
Gasoline	1.40%	7.60%
Hexane	1.10%	7.50%
Heptane	1.05%	6.70%
Hydrogen	4%	75%
Hydrogen sulfide	4.30%	46%
Kerosene	0.60%	4.90%
Methane	5.00%	15%
Octane	1%	7%
Pentane	1.50%	7.80%
Propane	2.10%	9.50%
Propylene	2.00%	11.10%
Styrene	1.10%	6.10%
Toluene	1.20%	7.10%
Xylene	1.00%	7.00%



Πρόβλεψη της κινητικής της καύσης των VOC (Cooper et al, 1982)

Ο ρυθμός της καύσης, r_A , του ρύπου A

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -kC_A^n$$

C_A = συγκέντρωση ρύπου
 k = σταθερά του ρυθμού
 n = τάξη της αντίδρασης

Εάν η συγκέντρωση του ρύπου είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση του O_2 , το n μπορεί να θεωρηθεί 1,

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-kt)$$

Η εξίσωση Arrhenius για τη σταθερά του ρυθμού

$$k = Ae^{-E_{act}/RT}$$

E_{act} : ενέργεια ενεργοποίησης (cal/mol)
 R : σταθερά αερίων (1,987 cal/mol K)
 A : προεκθετικός παράγοντας
 T : απόλυτη θερμοκρασία, K



Κινητική της καύσης των VOC

Ο προεκθετικός παράγοντας A δίνεται από:

$$A = \frac{Z' \cdot S \cdot \gamma_{O_2} \cdot P}{R'}$$

Z' = συντελεστής ρυθμού συγκρούσεων
 γ_{O_2} = μοριακό κλάσμα O_2 στο μετακαυστήρα
P = πίεση (atm)
R = σταθερά αερίων (0,08205 L atm/mol K)
S = στερεοχημικός παράγοντας

$$S = \frac{16}{MW}$$

Μοριακό βάρος HC

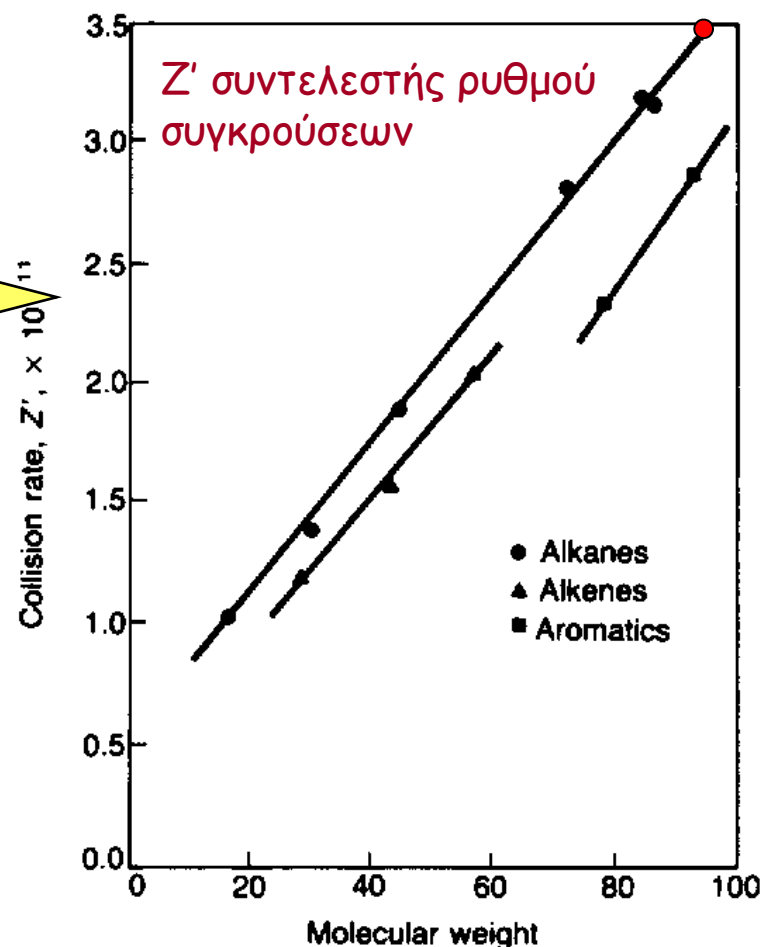
Για συγκεκριμένη συγκέντρωση O_2 μπορούμε να γράψουμε για την ενέργεια ενεργοποίησης:

$$E_{act} = -0,00966(MW) + 46,1 \text{ (kcal/mol)}$$

Απόδοση καταστροφής HC σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής:

$$n = 1 - \frac{[HC]_{out}}{[HC]_{in}} = 1 - e^{-k\tau_r}$$

τ_r = χρόνος παραμονής [=L/u]





Κινητικές παράμετροι καταστροφής

Table 11.3
Destruction Kinetics Parameters

Compounds	Frequency Factor A, sec ⁻¹	Activation Energy, E (cal/g-mole)
Acetic anhydride	1.00 • 10 ¹²	34,500
Acrylonitrile	2.13 • 10 ¹²	52,100
Aniline	9.30 • 10 ¹⁵	71,000
Azomethane	3.50 • 10 ¹⁶	52,500
Benzene	7.42 • 10²¹	95,900
Butene	5.00 • 10 ¹²	63,000
Carbon tetrachloride	2.80 • 10 ⁵	26,000
Chloroform	2.90 • 10 ¹²	49,000
Dichlorobenzene	3.00 • 10 ⁸	39,000
Dichloromethane	3.00 • 10 ¹³	64,000
Ethyl chlorocarbonate	9.20 • 10 ⁸	29,100
Ethyle nitrite	1.40 • 10 ¹⁴	37,700
Ethyl peroxide	5.10 • 10 ¹⁴	31,500

Ethylene dibutyrate	1.80 • 10 ¹⁰	33,000
Ethylidene dichloride	1.20 • 10 ¹²	49,500
Hexachlorobenzene	1.90 • 10 ¹⁶	72,600
Hexachlorobutane	6.30 • 10 ¹²	59,000
Hexachloroethane	1.90 • 10 ⁷	29,000
Methyl iodide	3.90 • 10 ¹²	43,000
Monochlorobenzene	8.00 • 10 ⁴	23,000
Nitrobenzene	1.40 • 10 ¹⁵	64,000
Paracetaldehyde	1.30 • 10 ¹⁵	44,200
Pentachlorobiphenyl	1.10 • 10 ¹⁶	70,000
Propylene oxide	1.40 • 10 ¹⁴	58,000
Pyridine	1.10 • 10 ⁵	24,000
Tetrachlorobenzene	1.90 • 10 ⁶	30,000
Tetrachloroethylene	2.60 • 10 ⁶	33,000
Toluene	2.28 • 10 ¹³	56,500
Trichlorobenzene	2.20 • 10 ⁸	38,000
Trichloroethane	1.90 • 10 ⁸	32,000
Vinyl chloride	3.57 • 10 ¹⁴	63,300



Κινητική της καύσης των VOC

Άσκηση 1. Να υπολογιστεί η σταθερά του k για το βενζόλιο στους 1000 F.

Από τον Πίνακα: $A=7,42 \times 10^{21}$ και $E=95900$ cal/mol

$$k = A \exp\left[-\frac{E_{\text{act}}}{RT}\right] = 7,42 \times 10^{21} \exp\left[-\frac{95900 \text{ cal/mol}}{[1,987 (\text{cal / molK})][(1000 + 460)(R)][K / 1,8R]}\right] = 0,00011 \text{ s}^{-1}$$

Άσκηση 2. Να υπολογιστεί ο χρόνος που απαιτείται για την καταστροφή του 99,9% του βενζολίου στους 1000 F, 1200 F και 1400 F .

$$\text{Για } n=1, \frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-kt) \Rightarrow t = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)$$

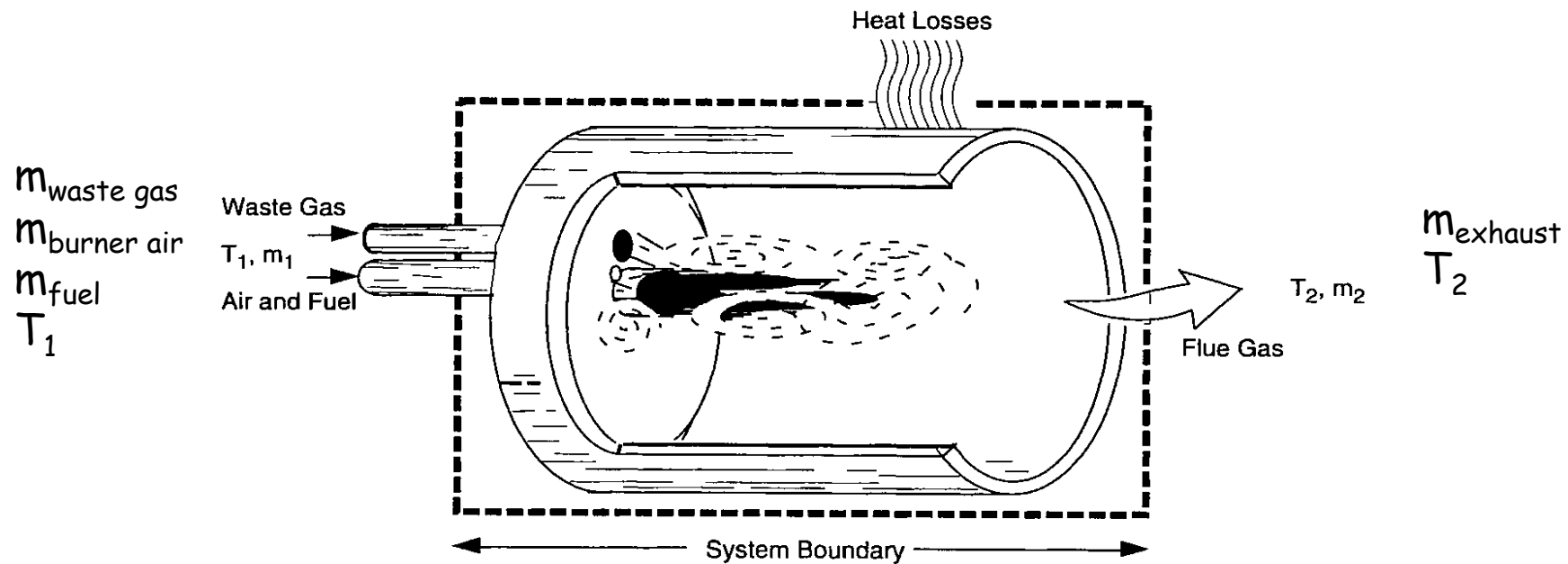
Μπορούμε να ολοκληρώσουμε αυτή τη σχέση από $t=0$ στο $t=t$

$$\text{Για τους } 1000\text{F} \Rightarrow t = \frac{1}{0,00011(\text{s}^{-1})} \ln\left(\frac{1}{0,001}\right) = 62800 \text{ s} = 17,4 \text{ hr}$$

$$\text{Για τους } 1200\text{F} \Rightarrow t = 49 \text{ s}$$

$$\text{Για τους } 1400\text{F} \Rightarrow t = 0,2 \text{ s}$$

Σχεδιασμός Θερμικού Μετακαυστήρα - Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας εμβολικής ροής



Where: T_1 = waste gas inlet temperature
 T_2 = incinerator temperature
 m_1 = mass flow rate of waste gas plus air and fuel
 m_2 = mass flow rate of flue gases



Σχεδιασμός Θερμικού Μετακαυστήρα - Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας εμβολικής ροής

Ισοζύγιο μάζας:

$$\begin{aligned} \text{Είσοδος} &= \text{Έξοδος} && \text{(στοιχειομετρία)} \\ \dot{m}_{\text{waste gas}} + \dot{m}_{\text{fuel}} + \dot{m}_{\text{burner air}} &= \dot{m}_{\text{exhaust air}} \end{aligned}$$

\dot{m}_i : μαζική παροχή (kg/min, lb_m/min)

Ισοζύγιο ενέργειας

$$\dot{q}_h = \dot{m}\Delta H = Q\rho_g\Delta H = Q\rho_g c_p (T - T_o) = \dot{m}c_p (T - T_o)$$

\dot{q}_h : απαιτούμενος ρυθμός θερμότητας

Q : ογκομετρική παροχή αερίου

ρ_g : πυκνότητα αερίου

H : ενθαλπία (βλέπε Πίνακα Β7 στο Παράρτημα)

c_p : ειδική θερμότητα

T_o : θερμοκρασία αναφοράς (25°C)

Σχεδιασμός Θερμικού Μετακαυστήρα - Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας εμβολικής ροής



Ισοζύγιο ενέργειας σε μόνιμες συνθήκες

$$\dot{m}_{\text{exhaust}} \Delta H_{\text{exhaust}} = \dot{m}_{\text{waste gas}} \Delta H_{\text{waste gas}} + \dot{m}_{\text{fuel}} \Delta H_{\text{fuel}} + \dot{m}_{\text{burner air}} \Delta H_{\text{burner air}} + \dot{m}_{\text{fuel}} \Delta H_{\text{combustion}} + X_{\text{VOC}} \dot{m}_{\text{VOC}} \Delta H_{\text{VOC combustion}} - q_{\text{loss}}$$

$\Delta H_{\text{comb.}}$: κατώτερη θερμαντική ικανότητα

X: κλασματική μετατροπή των VOC

Υπόθεση: (1) οι σχέσεις ενθαλπίας όλων των ρευμάτων είναι παρόμοιες με του αέρα

$$\Delta H = C_p (T - T_0)$$

(2) οι απώλειες θερμότητας είναι συνάρτηση της εισερχόμενης θερμότητας

$$q_{\text{loss}} = \left(\dot{m}_{\text{fuel}} \Delta H_{\text{combustion}} + X_{\text{VOC}} \dot{m}_{\text{VOC}} \Delta H_{\text{VOC combustion}} \right) \times f_{\text{loss}}$$

f_{loss} =κλασματική απώλεια θερμότητας

Συνδυάζοντας τα ισοζύγια μάζας και θερμότητας





Σχεδιασμός Θερμικού Μετακαυστήρα - Ισοθερμοκρασιακός αντιδραστήρας εμβολικής ροής

$$\begin{aligned} & (\dot{m}_{waste\ gas} + \dot{m}_{fuel} + \dot{m}_{burner\ air}) \Delta H_{exhaust} \\ & = \dot{m}_{waste\ gas} \Delta H_{waste\ gas} + \dot{m}_{fuel} \Delta H_{fuel} + \dot{m}_{burner\ air} \Delta H_{burner\ air} \\ & + \dot{m}_{fuel} \Delta H_{combustion} + X_{VOC} \dot{m}_{VOC} \Delta H_{VOC\ combustion} \\ & - (\dot{m}_{fuel} \Delta H_{combustion} + X_{VOC} \dot{m}_{VOC} \Delta H_{VOC\ combustion}) f_{loss} \end{aligned}$$

Έτσι η παροχή της μάζας του καυσίμου προκύπτει:

$$\dot{m}_{fuel} = \frac{\dot{m}_{waste\ gas} (\Delta H_{exh} - \Delta H_{waste\ gas}) + \dot{m}_{bur.\ air} (\Delta H_{exh} - \Delta H_{bur.\ air}) - X_{VOC} (1 - f_{loss}) \dot{m}_{VOC} \Delta H_{VOC\ comb.}}{\Delta H_{combustion} (1 - f_{loss}) - (\Delta H_{exhaust} - \Delta H_{fuel})}$$

Θερμότητα καύσης

Ανώτερη Θερμογόνος δύναμη (HHV) =

Κατώτερη Θερμογόνος δύναμη (LHV) + Λανθάνουσα Θερμότητα νερού



Διαστασιολόγηση αποεφρωτήρα

Απαιτείται

Ταχύτητα στη μονάδα: 10-20 ft/s

Διάμετρος θαλάμου καύσης, D:

$$D = \sqrt{\frac{4Q_E}{\pi u}}$$

Q_E = ογκομετρική παροχή καυσαερίων
 u = γραμμική ταχύτητα (7-20 m/s)

$$Q_E = \frac{\dot{m}_{\text{exhaust}} R T_E}{P (MW)_E}$$

Μήκος θαλάμου καύσης, L

$$L = u \tau_r$$

Μήκος/Διάμετρος = 2 ~ 3

τ_r = χρόνος παραμονής (0,2 - 2,0 s, συνήθως 0,4-0,9 s)

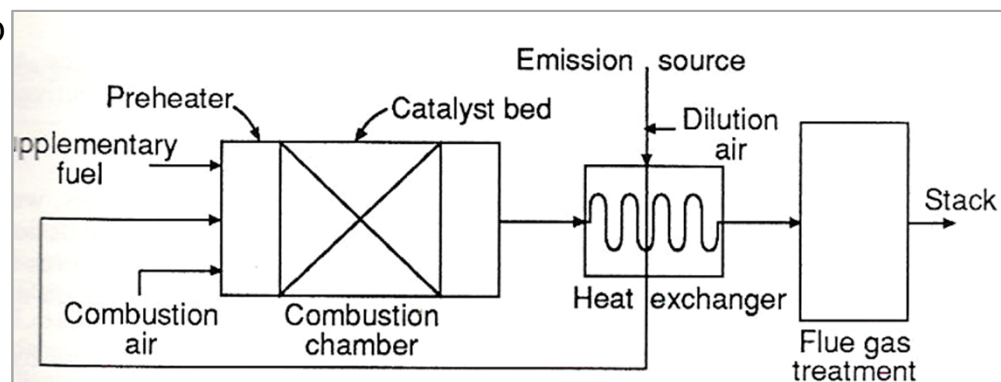
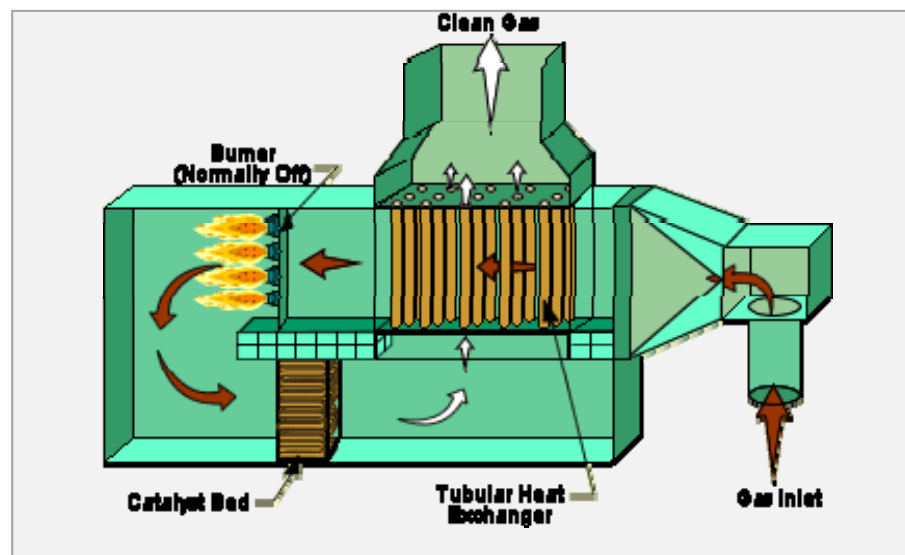


Καταλυτική οξείδωση

- Ο καταλύτης είναι μία ένωση (ή στοιχείο) που επιταχύνει μία αντίδραση χωρίς να υφίσταται ο ίδιος μόνιμες αλλαγές.
- Μειώνει την απαιτούμενη θερμοκρασία κατά εκατοντάδες βαθμούς και τον απαιτούμενο χώρο.
- Θερμοκρασία από το θάλαμο καύσης: **220-550°C**.
- Η απόδοση εξαρτάται από τις ιδιότητες του καταλύτη, τη θερμοκρασία λειτουργίας, την ταχύτητα του ρεύματος.
- Αποδόσεις **>95%** και συχνά **>99%**.
- Καταλύτης: ευγενές μέταλλο εναποτεθειμένο σε φορέα αλουμίνας ή ειδικό κεραμικό υλικό.

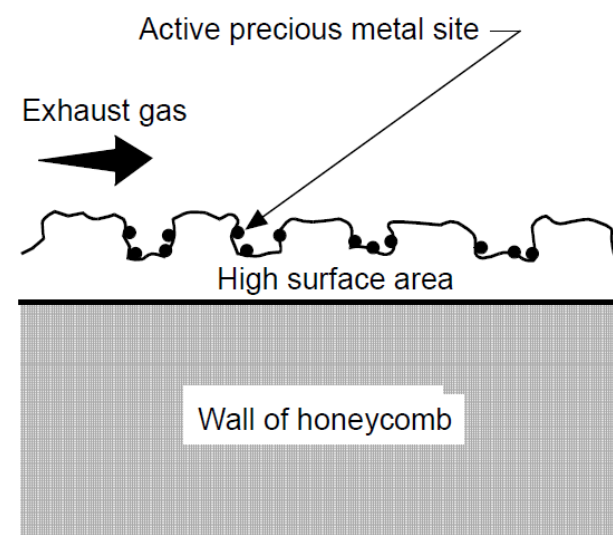
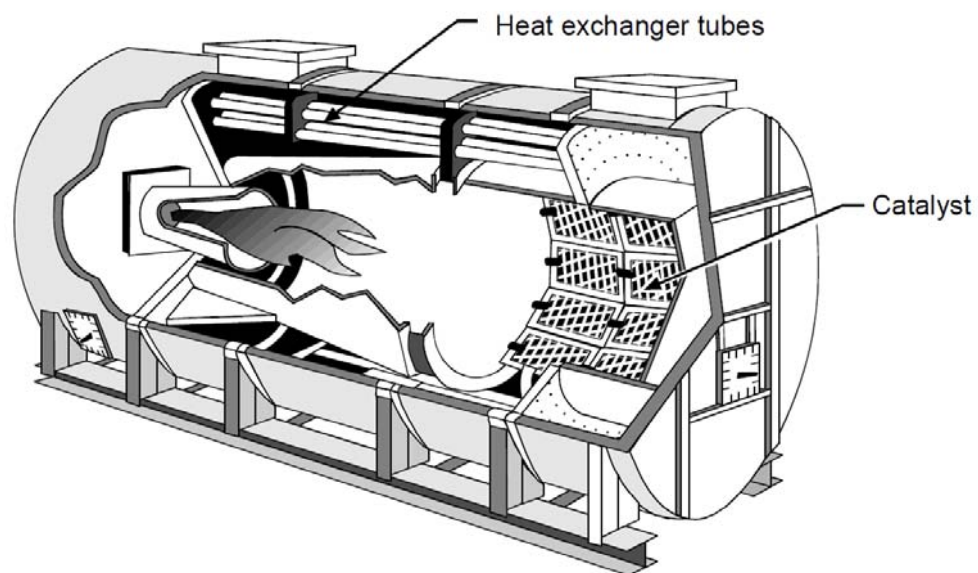
Περιορισμοί

- Ευαίσθητη συσκευή σε αρκετά μεγάλη συγκέντρωση σωματιδίων
- Πτώση πίεσης



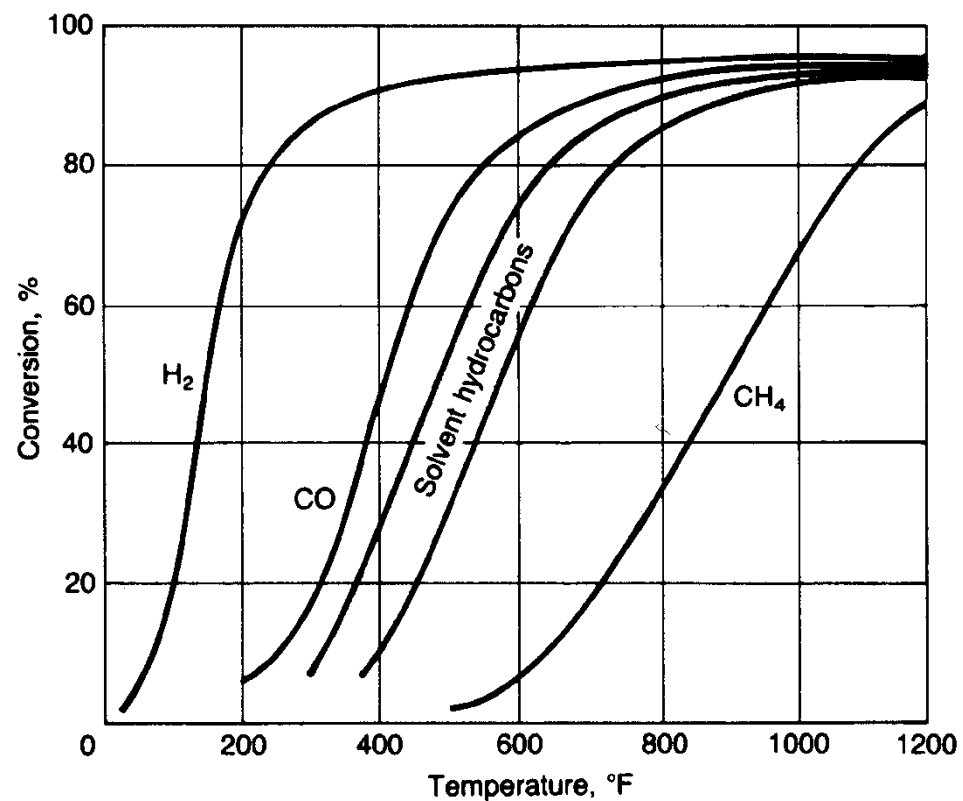


Καταλυτική οξείδωση





Καταλυτική οξείδωση



Τυπικές αποδόσεις μετατροπής για διάφορους υδρογονάνθρακες σε διάφορες θερμοκρασίες για καταλύτη πλατίνας σε αλουμίνα



Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα

Πλεονεκτήματα της καταλυτικής σε σχέση με τη θερμική οξείδωση

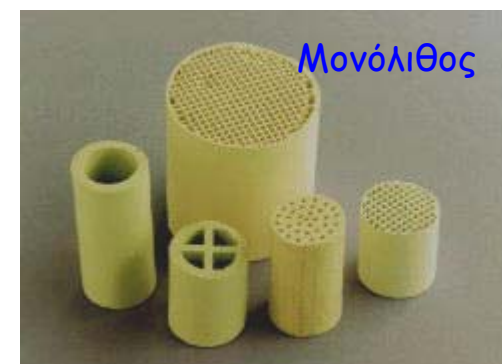
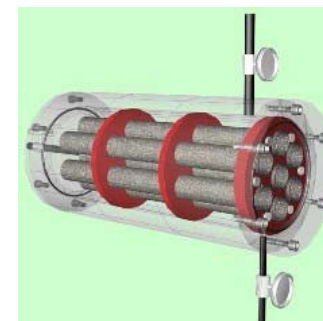
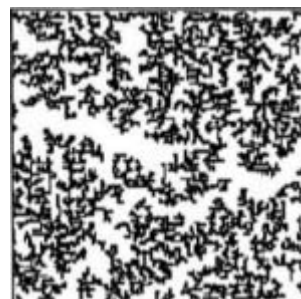
- Χαμηλότερη κατανάλωση καυσίμου
- Χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας
- Χαμηλές ή μέτριες απαιτήσεις μόνωσης
- Μειωμένος κίνδυνος φωτιάς

Μειονεκτήματα της καταλυτικής σε σχέση με τη θερμική οξείδωση

- Υψηλότερο κόστος αρχικής επένδυσης
- Δηλητηρίαση ή απενεργοποίηση καταλύτη
- Τα μεγάλα σωματίδια (και οι υγρές σταγόνες) θα πρέπει αρχικά να απομακρυνθούν
- Προβλήματα αναγέννησης του καταλύτη



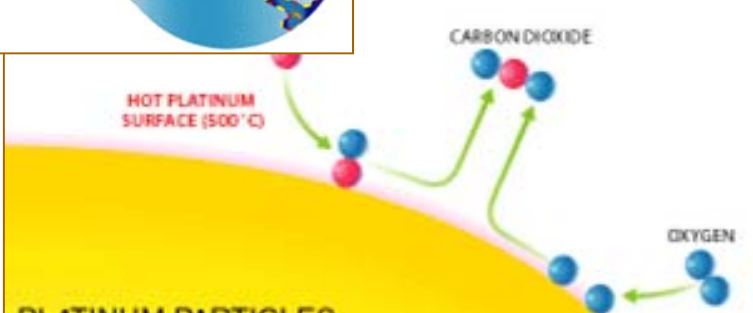
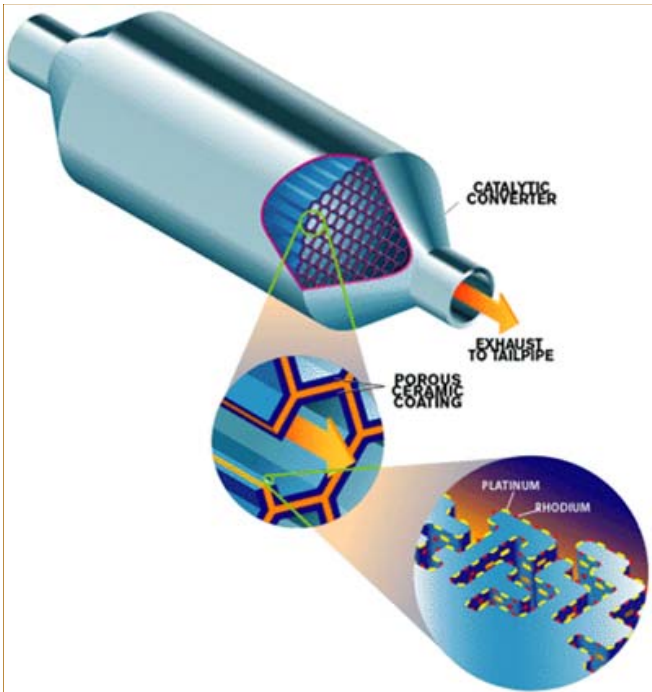
Καταλυτική οξείδωση



- ▶ Η κλίνη καταλύτη είναι μεταλλικό πλέγμα, μονόλιθος (honeycomb), σφαιρίδια, πελέτες
- ▶ Τα οργανικά σωματίδια τείνουν να επικάθονται στην καταλυτική επιφάνεια (επικαθίσεις-ρύπανση επιφανειών-fouling)

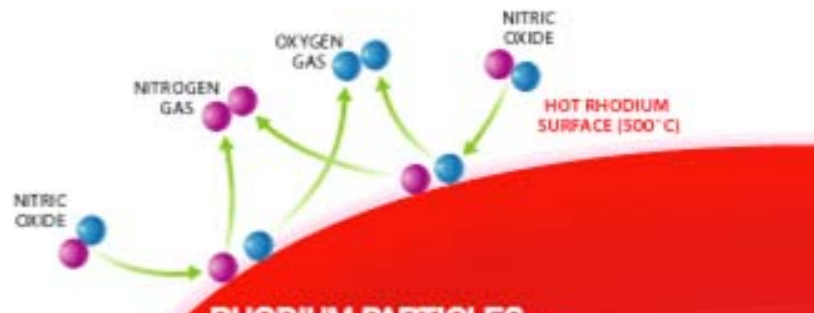


Καταλυτικοί μετατροπείς (αυτοκίνητα)



PLATINUM PARTICLES

complete the oxidization of hydrocarbons and carbon monoxide by reducing the energy barriers that normally impede such chemical reactions. Only five grams of the precious metal are needed because the pieces are so small that they offer a large surface area. To ensure maximum combustion, a computer monitors oxygen and fuel levels and carefully balances the two.



RHODIUM PARTICLES

a total of one gram—convert nitrogen oxides back into nitrogen and oxygen. Together rhodium and platinum can remove about 95 percent of the hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxides from exhaust. But the converter can be easily damaged. A single tank of leaded gas can coat the catalysts, inactivating them. And overheating can cause the particles to merge, reducing their surface area and activity.



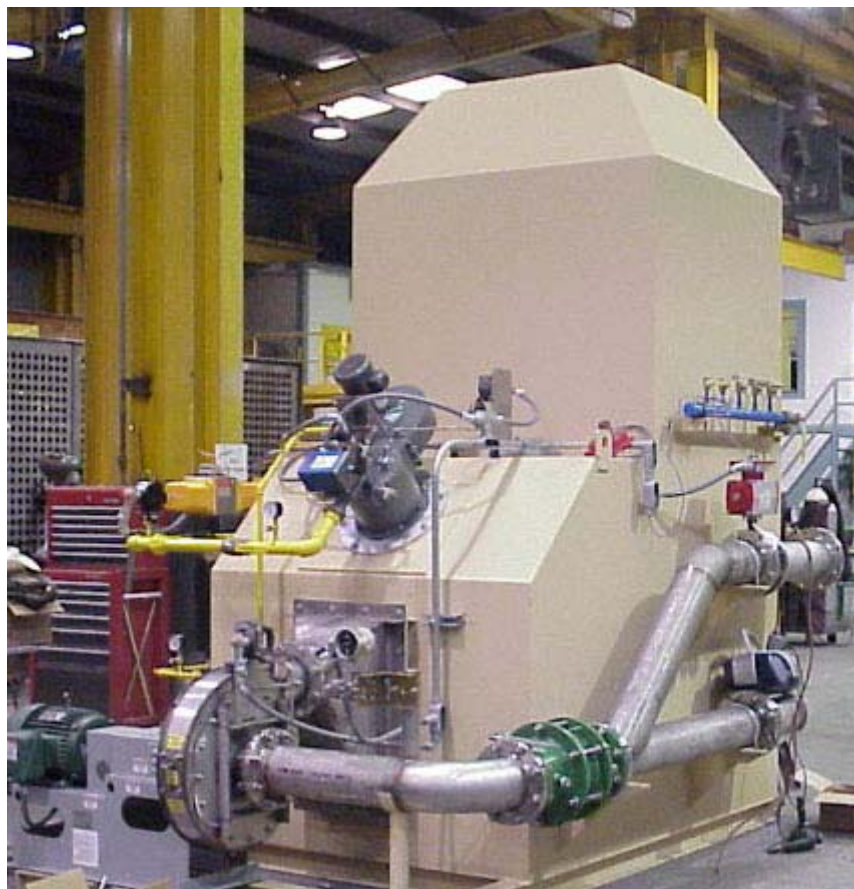
Φωτογραφίες μετακαυστήρων



Κινητός καταλυτικός μετακαυστήρας VOC.



Καταλυτικός μετακαυστήρας VOC.



Θερμικός μετακαυστήρας VOC.



Σύνοψη

- Θερμική και καταλυτική οξείδωση για τον έλεγχο των VOC
- Κινητική καύσης: απόδοση καταστροφής VOC, σταθερά του ρυθμού
- Παράμετροι που επιδρούν στην καταστροφή: θερμοκρασία, χρόνος παραμονής.
- Σχεδιασμός: ισοζύγιο μάζας, ισοζύγιο ενέργειας, παροχή καυσίμου, διαστάσεις αποτεφρωτήρα.
- Καταλυτικής καύσης: Προβλήματα με επικαθίσεις & σωματίδια
- Καύση επικίνδυνων αποβλήτων: προβλήματα με το χλώριο, μεγαλύτερος χρόνος παραμονής.