

Szennyezett adszorbens termikus regenerálása

Thermal Regeneration of Contaminated Adsorbent

Thermische Regenerierungsprozess von sättigen Adsorbent

Dr. Kapros Tibor.

Abstract

The paper summarizes the technologies for reactivation of saturated solid adsorbents. Generally is it about dangerous waste materials, and their recycling or elimination is very important task of environmental protection. Because of the small quantities, the applied methods are not economical for SME's. In the frame of GOP supporting program TÜKI and MTA AKI developed a new active carbon reactivating process by using of thermo-catalytic technology. The air for driving the burnable contamination in the desorptions phase is used as combustion air for covering the heat necessity of the technology. The pilot equipment, established with capacity of 300 kg. On the base of the results of trials the optimal parameters of process were defined. Its application is economical at small capacities too.

Bevezetés, előzmények

Az ipari és kommunális létesítményekben alkalmazott számos technológia káros mellékhatásként a levegő szennyezettségét eredményezi. A megengedhető határértékeket meghaladó szennyezőanyag koncentráció jelentkezik a vegyipar és élelmiszeripar számos folyamatánál, de a környezetet káros mértékben terhelő kibocsátási paraméterek mutatkoznak elszívó rendszerek alkalmazásánál, nagykonyhai tűzhelyek üzemeltetésénél vagy egyes hőkezelési technológiák leégetési fázisaiban is. A levegő tisztításának legáltalánosabban alkalmazott módszerét az adszorbens anyagok alkalmazása jelenti.

Az adszorpcióval történő szennyezőanyag leválasztási technológia alkalmazása ugyanakkor a ciklikusan telítődő adszorbens rendszeres cseréjét teszi szükségessé. Az üzemeltető kénytelen a töltet utánpótlás jelentős költsége mellett a veszélyes hulladék kategóriát képviselő szennyezett anyag koncentrált kezelésével - megsemmisítésével vagy regenerálásával - kapcsolatos folyamatosan jelentkező további költséges (import) szolgáltatásokat igénybe venni.

A dolgozat összefoglalja az általánosan használatos regenerálási megoldásokat és bemutat egy új, kis kapacitásigény esetén is gazdaságosan működtethető hazai fejlesztési eredményt. A

berendezés alkalmas a kis és középvállalkozások lokális adszorbens újrahasznosítási feladatainak megoldására.

Adszorbensek regenerálási műveletei

Gázelegyek tisztításánál, egyes komponensek leválasztásánál alkalmazott adszorbensek porózus szerkezetű, ultramikroporózus szerkezetükből adódóan nagy belső felületű anyagok. Az adszorpció jelensége fizikai vagy kémiai hatáson alapul. Előző esetben az elnyeletendő gáz vagy gőz részecskék fizikai erők hatására nyelődnek el az adszorbens pórusaiban. A kémiai adszorpciban a fizikai hatás mellett kémiai kötés is létrejön. Leggyakrabban alkalmazott adszorbens típusok az aktív szén vagy koks, a szilikagél, az aktív alumínium-oxid, és a zeolit alapú molekulaszűrők [1].

Az adszorbens gőz (gáz) elnyelő képessége a belső kapillárisok mennyiségétől és átmérőjétől függ. Az adszorpciós folyamatot hőfejlődés kíséri.

Amikor a kapillárisokon belüli gőznyomás és az eltávolítandó gáz parciális nyomása egyensúlyi állapotba kerül, az adszorbens telítődik. Regenerálása a megkötött gáznak az adszorbens felületéről történő eltávolítással deszorpciós folyamatban történik. Ekkor a pórusok szabaddá válnak és az adszorbens újabb gázzészecskék megkötésére válik alkalmassá.

A deszorbcio műveletének megvalósítására több eljárás típus került kifejlesztésre. A gőzzel történő regenerálást kismennyiségű, illékony anyagok adszorbcioja esetén alkalmazzák [2]. A kevés referenciával rendelkező biológiai regenerálási folyamatot textilüzemek vagy olajfinomítói szennyvízkezelők aktív szén adszorbenseinek regenerálásánál használják. Kifejlesztésre került az ultrahanggal végzett deszorbcio technológia is.

A kémiai úton történő regenerálásra szerves savakat vagy lúgokat megkötő adszorbereknél kerül sor. Semleges kémhatású anyagok eltávolítására nem alkalmas. Lényeges elvárás, hogy az adszorbeált anyag homogén legyen. Ellenkező esetben az adszorbens csak részben aktiválódik. A deszorbcio a pórusokban lévő vegyületek és a tölteten átáramoltatott mintegy 100C° hőmérsékletű, nátrium- vagy káliumhidroxid ill. sósav közötti reakció hatására valósul meg. A kémiai affinitás nagyobb, mint a pórusok visszatartó ereje és az áramló közeg a képződött új vegyületeket magával ragadja.

Az adszorbens gázmegkötő képessége erősen függ a nyomástól. Gyakran alkalmaznak a magas nyomású adszorbcíót követően alacsony nyomáson (vákuumban) végrehajtott, öblítéssel kombinált deszorbcíót. A regenerálásnak ezt a típusát elsősorban folyamatos üzemeltetésű gáztisztítási és gázelegy szétválasztási technológiáknál alkalmazzák. Az adszorbens anyag többnyire szilikagél vagy molekulaszűrő. Itt a regenerált töltet egy nyomás növelést eredményező szelepváltást követően ismét alkalmazható az adszorbcíós fázisban.

A deszorpció eljárások közül legszélesebb körben a termikus folyamatok terjedtek el. Az eljárás alapja az adszorbens megkötő képességének magasabb hőmérsékleten történő rohamos csökkenése. A technológia alkalmazható folyamatos üzemben is. Ekkor két párhuzamosan kapcsolt készülék üzemel. Az elnyelést az adszorbcíó hőmérsékletén működtetett egység végzi, a másik adszorberen a forró regeneráló közeg áramlik át eltávolítva a megkötött gázrészecskéket. A váltási időket és a töltet mennyiségeket annak figyelembe vételével állapítják meg, hogy a deszorpció ütemben a töltetet vissza kell hűteni az adszorbcíós fázis hőmérsékletére.

A fenti eljárások elsősorban a folyamatosan üzemelő technológiáknál valósulnak meg. A levegő vagy víz szennyezettségét csökkentő adszorbcíós eljárásoknál a töltet telítődése általában több hetes (hónapos) üzemidő után következik be. A folyamatos regenerálás alkalmazása itt indokolatlan. Az üzemeltető számára a megoldást az adszorbens időszakonkénti cseréje jelenti. A telítődött adszorbenst a cserét követő regenerálással, vagy termikus megsemmisítéssel lehet ártalmatlanítani.

A környezetvédelemben alkalmazott adszorbcíós folyamatoknál a töltet jelentős részben magas forrponú, a pórusokhoz erősen kötődő szerves vegyületekkel – pl. aromás szénhidrogénekkal - telítődik. Ezek eltávolítására a termikus regenerálási technológia alkalmas. A környezeti szennyezők vonatkozásában kimutatott kedvező adszorbcíós tulajdonságai és viszonylag könnyű kezelhetősége miatt egyik gyakran alkalmazott töltetanyagként többnyire granulált állapotú aktív szenet (GAC) alkalmaznak.

Az alkalmazott termikus technológiák általában három fázisra különíthetők [3]. Első lépésben az aktív szén szárítására kerül sor 105°C hőmérsékleten. Ezt követi egy inert gáz atmoszférában magasabb hőmérsékleten elvégzett deszorpció és lebontási fázis. Az $500\text{-}900^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten lejátszódó folyamatban az adszorbens pórusaiból távozó vegyületek lebomlanak. Az utolsó fázisban 800°C körüli hőmérsékleten oxidáló hatású gáz - vízgőz vagy széndioxid – átáramoltatásának hatására az előző fázisban deszorbeált és ártalmatlanított

vegyületek távoznak a rendszerből és az aktív szén visszanyeri eredeti porózus felületű állapotát.

Az eljárásban a karbon kiegészi és eróziós vesztesége mintegy 5-15%. A magas hőmérséklet okozta jelentős energiaköltség miatt az eljárás alkalmazása csak egy bizonyos kapacitás felett válhat gazdaságossá. Az egyesült államokbeli vizsgálat a határértéket mintegy 180 t/év határértékben állapította meg [4]. Kisebb mennyiség felhasználása esetén az üzemeltetők szennyezett adszorbens töltetüket központi regeneráló rendszernek adják át deszorbcio céljából. Bizonyos adszorbcios technológiákból származó töltetek elegyítetten is regenerálhatók növelve az üzemeltetés gazdaságosságát, azonban ekkor az üzemeltetőnek visszajuttatott aktív szén minőségére vonatkozó felelősség kérdése okozhat problémát.

A termikus regenerálási technológiát tehát általában központi aktívszén kezelő üzemekben alkalmazzák. A cégek vállalják a szennyezett adszorbens termikus megsemmisítését, ill. forgalmazzák a regenerált aktívszén töltetet. Egyesült Államokbeli jellemzőnek tekintett üzemeltetési feltételek mellett 2004-ben az új adszorbens ára kilogrammonként 2,2\$, a regenerálté a beszállított mennyiségre vonatkoztatottan 1,44\$ [4]. Ez utóbbi tartalmazza az aktiválási folyamatban keletkezett kb. 15% karbon veszteséget pótló friss töltet árát is. A termikus megsemmisítés 1,32 \$/kg átlagárát képviselt. A szállítási költségek a felhasználót terhelik. A számértékek ma már magasabbak, de az arányokat a korábbi értékek is jól érzékeltetik. A 15% friss töltetet tartalmazó regenerált adszorbens ára a teljes csere aktívszén árának mintegy 65%-a.

Az adszorbens regenerálásánál kiemelt prioritású hulladék újrahasznosítási folyamat valósul meg. A folyamat gazdasági előnyt is eredményez, erre a fenti szám adatok hívják fel a figyelmet.

Hazai fejlesztési célkitűzés

A környezetvédelmi célú levegő ill. víz tisztítására szolgáló adszorbensek szennyezett állapotban veszélyes hulladéknak minősülnek. Nemcsak kezelésük, de szállításuk is szigorú feltételeket megfogalmazó hatósági engedélyhez van kötve. A telített anyag regenerálása, vagy a veszélyes adszorbens anyag termikus megsemmisítése általában az aktív szén forgalmazó cégek közvetítésével történik a folyamatra specializálódott külföldi üzemekben. A

felhasználót a regenerálás vagy égetés és a kapcsolódó szállítási kiadások mellett a közvetítő cégek költségei is terhelik.

A TÜKI Zrt. által kifejlesztett rendszer segítségével az adszorbens felhasználási helyszínén telepíthető és működtethető regenerálási folyamat valósítható meg. A deszorpciós fázis alacsony hőmérsékleten játszódik le. A folyamat kis energia ráfordítást igényel, ennek eredményeként kis mennyiségeknél is gazdaságosan működtethető. A technológia a töltetanyag telítődési ütemének megfelelő időszakos működtetésre került kidolgozásra. Üzemeltetésének élőmunka és költségigénye kis és középvállalkozások számára is biztosítja az autonóm adszorbens regenerálási folyamat megvalósítását.

A kifejlesztett regenerálási folyamat a szennyezett adszorbens töltet forrólevegős deszorpcióján alapul. A felszabaduló komponenseket magával ragadó közeg égéslevegőként kerül egy utóégető egységben felhasználásra. A berendezésben a szennyezőanyagok elégnak, az esetlegesen még megmaradt magasabb rendű szénhidrogén származékok katalizátoros tölteten történő átáramlás során bomlanak le. Az éghető komponensek kémiai hőtartalma a deszorpció hőigényének kielégítésénél hasznosul, csökkentve a rendszer földgáz felhasználását.

A rendszer ipari feltételek melletti üzemszerű működtetése a szükséges laboratóriumi vizsgálatok elvégzése mellett a berendezéssel szemben az alábbi igényeket támasztja;

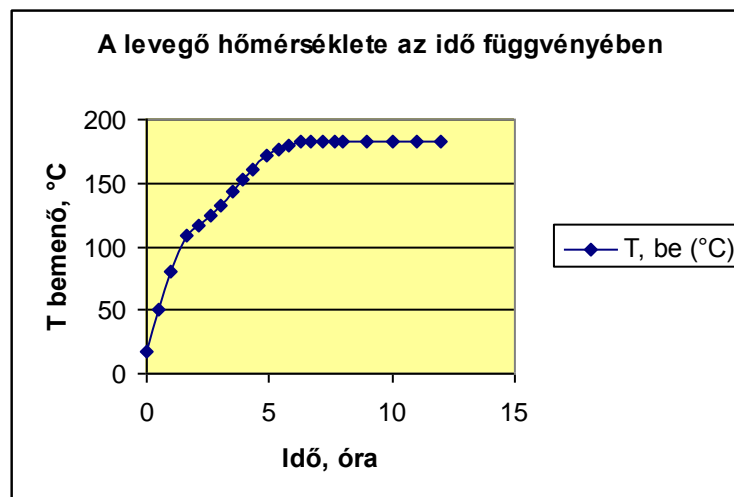
- Az ömlesztett anyagként megjelenő adszorbens tartályokban (kapszulákban) elhelyezve vesz részt a deszorpciós folyamatban. A berendezésnek biztosítani kell a tartályok egyszerű ki- és berakodásának lehetőségét a deszorber gáztömör zárása mellett.
- Biztosítani kell az utóégető berendezésben felszabaduló hőmennyiségnek a deszorpciós folyamatban történő hasznosulását.
- A technológia alkalmazhatósága a különböző anyagú és szennyezettségű adszorbensek széles körére kell, hogy kiterjedjen. A folyamat vezérlésének biztosítani kell a térfogatáramok és hőmérsékletek független szabályozási lehetőségét.
- Ki kell alakítani a legrövidebb regenerálási idő megvalósulását eredményező üzemeltetési feltételt.

A továbbiakban a hazai fejlesztésű termikus-katalitikus rendszer kerül bemutatásra.

A regenerálási technológia kialakítása

Az aktív szén regenerálás kifejlesztésre került folyamata anyag- és hőátadási fázisok kapcsolódásával kialakított összetett technológiai rendszer. Ennek központi művelete a deszorpciós fázis, amelyet alapvetően a regenerálásra kerülő aktív szén anyaga, mennyisége és szennyezettsége határoz meg. Döntő kérdés volt tehát a regenerálásra kerülő adszorbens rendelkezésre állása.

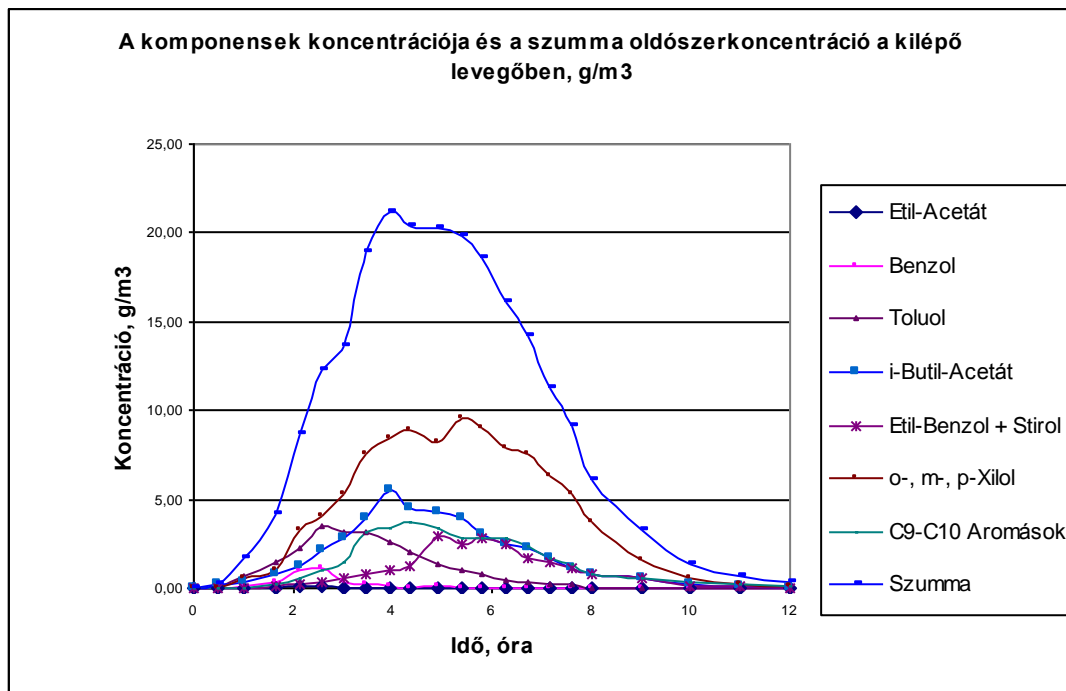
Az üzemi kísérletek elvégzésének céljaira 2x300 kg festőüzemi szerves oldószerekkel szennyezett aktív szén adszorbens granulátum állt rendelkezésre. Az elkészült prototípus geometriai méretei ennek a mennyiségnek egyidejű regenerálásához illeszkedtek. Figyelembe véve az elhasználandó töltet keletkezésének körülményeit, ez a mennyiség tipikusnak volt tekinthető.



1. sz. ábra A deszorbeáló levegő hőmérséklete

Az MTA AKI munkatársai laboratóriumi vizsgálatok során beazonosították az oldószer komponenseit és meghatározták ezek deszorpciós tulajdonságait a robbanásveszély elkerülésének prioritását véve figyelembe [5].

Az 1. és 2. sz. ábrák a laboratóriumi vizsgálatok eredményét mutatják be. Eszerint maximálisan 190 C° levegő hőmérséklet mellett néhány óra alatt gyakorlatilag a teljes szennyezőanyag mennyiség eltávozott a rendszerből. A kísérleteknél alkalmazott öblítési térfogatáram extrapolálása alapján a 300 kg töltet regenerálása mintegy 300 Nm³/h deszorbeáló levegő térfogatáramot igényel (tervezési adat). A felfűtés sebessége az egyes szennyezőanyag típusok kísérletileg meghatározott deszorpciós diagrammjai alapján 80 C°-ig 30 C°/h, ezt követően 10C°/h értékben nyert meghatározást.



2. sz. ábra A kilépő levegő oldószer tartalma

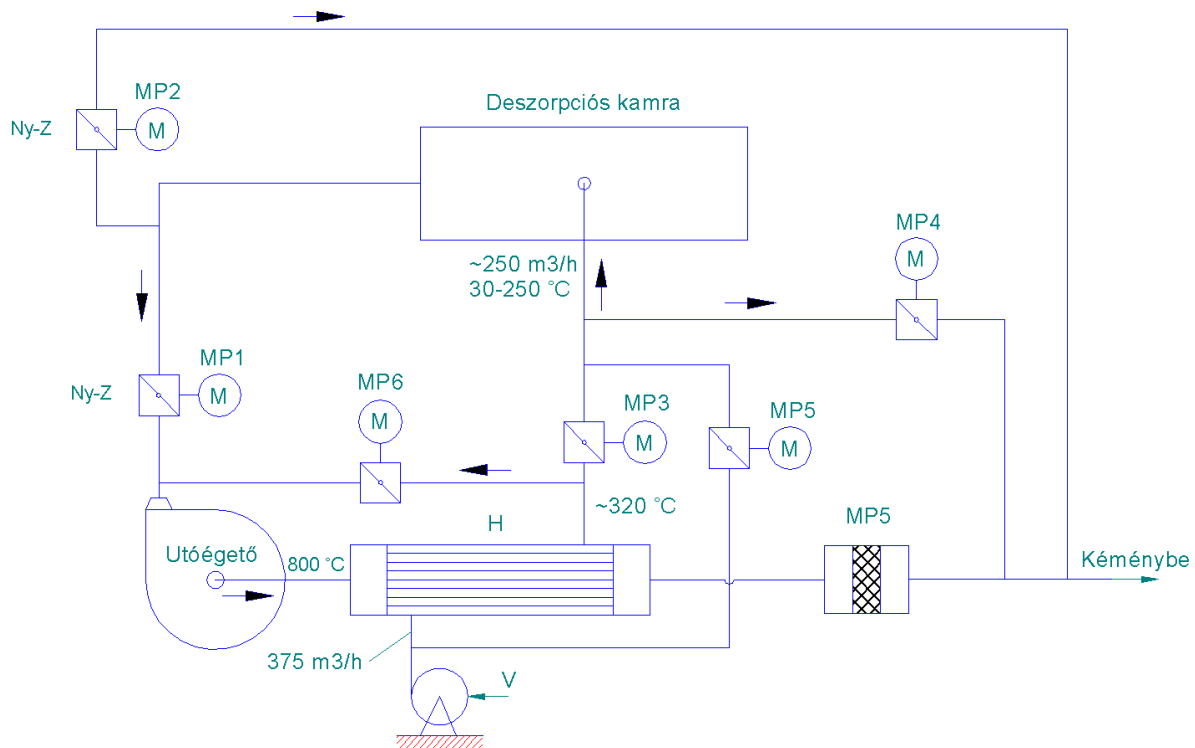
A fenti alapadatokra építve készültek el a prototípus regeneráló berendezés tervei és került sor a megvalósításra. Az üzemeltetés során 195 °C maximális deszorpciós hőmérséklet mellett az adszorbens anyagnak mintegy 68% -os tisztítása volt elérhető.

A regeneráló rendszer és elemeinek továbbfejlesztése

A kísérleti üzemi tapasztalatok alapján a prototípusnál alkalmazott megoldások és üzemeltetési paramétereik néhány módosítására volt szükség [2]. Mindenekelőtt a rendszer termikus adottságait kellett módosítani. A tisztítás mértékének növelése magasabb deszorpciós kamra hőmérsékletet igényel. Szükség volt a kezelést könnyítő és a meghibásodási lehetőségeket csökkentő néhány egyszerűsítő megoldás alkalmazására is. A véglegesített technológiai vázlatot a 3. sz. ábra mutatja be.

Az adszorbens regenerálási folyamat központi fázisát jelentő deszorpciót a V jelű ventilátor által szállított levegő végzi. Mérő és szabályozó elemeken átáramolva a közeget a H hőcserélőben az utóégetőből származó füstgáz fokozatosan melegíti fel a szükséges hőmérsékletre (ld. 1. sz. ábra). A forró levegő a telített aktívszénrel töltött tartályokat magában foglaló sisakkemencébe – a deszorpciós kamrába - áramlik. Az éghető

szennyezőanyagokat tartalmazó közeg innen a tüzelési folyamat égéslevegőjeként kerül az utóégető egység tüzelőberendezésébe.



3. sz. ábra: A prototípus berendezés technológiai vázlata

A levegő éghető szennyezőanyag tartalma az utóégetőbe jutva földgáz póttüzelés alkalmazásával 800 C°-on termikus folyamatban válik ártalmatlanná. A füstgáz a hőcserélőn keresztül mintegy 370 C°-ra lehűlve jut a katalitikus reaktorba. A készülék végtisztítóként működve a maradék szerves oldószer gőzökön kívül lebontja ill. semleges anyaggá konvertálja a tüzelés során képződött NO_x tartalmat is. A tisztított gáz a kéményen keresztül távozik a szabadba.

A deszorpciós kamra kb. 3,0x1,2x1,7 m³ befoglaló méretű téglatest alakú gáztömör kialakítású berendezés. A belső teret az alsó részen beépített vízszintes lemez két térrészre osztja. A felső térrészben függőleges helyzetben a lemezre állítva nyer elhelyezést a töltetet tartalmazó 2x6 db Ø315x1200 méretű kapszula. A beáramló forró levegő ezeken keresztül áramlik az alsó térrészbe, ahonnan a deszorpciós gőzöket tartalmazó forró levegő központi kivezető csövön át hagyja el a berendezést. A töltettartó hengerek elrendezése meg kell, hogy feleljen a homogén anyag és hőátadás követelményének. A próbaüzemi tapasztalatok szerint az

egyed-kapszulák regenerálódása közötti különbség nem haladta meg a 15%-t. Ez a hatás a hőntartási idő minimális növelésével eliminálható.

A töltettartó kapszulák gyűrű keresztmetszetű hengeres edények, melyek külső és belső palástját perforált lemez borítja, tetejük zárt. A forró levegő a külső paláston lép be az edénybe, az adszorpciós folyamathoz képest ellenáramban keresztül halad a tölteten, majd a belső perforált lemez paláston lép a belső hengeres térbe. A közeg innen az elválasztó lemez átvezető nyílásain át áramlik az alsó térrészbe.

A kamra felső lapja és oldallapjai alkotják a „sisakot”. Ennek függőleges irányban történő mozgatását pneumatikus hengerek végzik. Az emelési magasság megfelel a térelválasztó lemezre helyezett kapszulák magassági méretének. A töltettartó egységek alatti szálderámiából készült tömítés a belső gáztömörséget, az aljzatban végighúzódo fészekbe épített tömítő zsinór a készülék külső szivárgás mentességét biztosítja. A felső térrészt a beáramló regeneráló közeg tölti ki, az alsó térrészben a kapszulákból kiáramló, deszorbeált oldószerek gőzöket tartalmazó levegő gyűlik össze.

Az utóégető berendezés függőleges elrendezésű hengeres falazott készülék. A tüztér mérete $\varnothing 980 \times 1200$ mm. Felső részén tangenciális beépítésű, szabályozó és biztonsági szerelvényekkel ellátott földgázégő nyer elhelyezést. A tüzelőberendezésből kilépő spirálszerűen lefelé áramló füstgáz alul lép a berendezés függőleges tengelyében lévő $\varnothing 280$ mm belső átmérőjű hőálló acélcsőbe és ezen keresztül távozik a boltozati nyíláson át a hűtőegységbe.

A tüzelési folyamat égéslevegőjeként a deszorpciós kamrából távozó, éghető anyagokat tartalmazó technológiai levegő kerül felhasználásra. Az utóégető $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -t meghaladó térhőmérséklete biztosítja ezek termikus megsemmisítését, ill. a szennyezők kiégésének exoterm reakciója csökkenti a földgáz tüzelőanyag felhasználást. A deszorbcio egyes fázisaiban a folyamat teljes mértékben önfenntartóvá válik.

A tüzelőberendezés széles levegőtényező tartományban működtethető. Ez lényeges feltétel, mivel az égéslevegő technológiai szerepe miatt a hőteljesítmény változtatására csak a tüzelőanyag térfogatáramának szabályozásával van lehetőség. Az égő változó levegőtényezővel történő üzemeltetése nyújt lehetőséget a földgáz felhasználásnak az égéslevegő változó energiatartalma szerinti folyamatos korrekciójára. Amennyiben a katalizátoros tisztítóba belépő füstgáz előírt hőmérsékletét a hőcserélő és a szabályozó

egységek nem tudják biztosítani, biztosítva van az utóégető térhőmérsékletének módosítási lehetősége is.

A katalizátoros tisztító hengeres készülékben mintegy 250 mm vastag speciális katalizátor töltet rácsozaton nyer elhelyezést. A beérkező füstgáz hőmérsékletét egy rögzített intervallumon belül kell biztosítani. Az alsó 350 C° hőmérsékleti határt a katalizátor üzemeltetési hőmérséklete jelentette. A 400 C° felső határt az érzékeny töltetanyag túlhevülés elleni védelme és a füstgáz hőemissziójának korlátozása indokolta. A katalitikus tisztítóból kilépő füstgáz összetételét koncentrációmérő ellenőrzi. Az érzékelő szükség esetén figyelmezteti a kezelő személyzetet, illetve automatikus leállásra ad ki jelet a kilépő levegő határértéket meghaladó mértékű oldószer szennyezettségének megakadályozására.

A prototípus üzemeltetési tapasztalatai azt igazolták, hogy a katalizátor hatására a szénhidrogén kibocsátás néhány ppm és az NO_x tartalom 45-50 ppm értékre csökken.

A hőcserélő berendezés egyjáratú csöves hőátadó egység. A készülékben 55 db Ø30x2.5-1500 mm méretű cső nyert elhelyezést. A hőátadó felület kb. 7,8 m². A gáz-gáz típusú hőcserélőben a kísérleti üzem hőmérséklet és térfogatáram paraméterei mellett

$$k \sim 32 \text{ W/m}^2\text{K}$$

átlagos hőátviteli tényező volt mérhető. Ennek figyelembe vételével a véglegesített technológiában a megnövelt hőmérsékletek miatti magasabb hőteljesítmény biztosítása érdekében 1850 mm hosszúságú csövek kerülnek beépítésre kb. 9,6 m² hőátadó felületet képezve. A berendezésben 700 C°-t is meghaladó hőmérséklet különbség mechanikai hatásának kiegyenlítésére a tengelyirányú elmozdulást lehetővé tevő csúszótömítés került alkalmazásra.

A berendezés működését **folyamatvezérlés** biztosítja. Központi egysége a mérő- adatgyűjtő és riasztó rendszer, amely az üzemi adatok regisztrálásához, feldolgozásához és a szabályozó körök működtetéséhez szükséges hardver és szoftver elemeket tartalmazza. A kezelőszemélyzet a számítógépen keresztül tudja a regenerálási folyamatot elindítani, leállítani és a rendszer működési paramétereit ellenőrizni. A számítógép RS-485 jelű ipari hálózaton keresztül kommunikál a regeneráló berendezés mellé telepített hálózati modullal. Ez utóbbi saját busz rendszerén keresztül kommunikál a közvetlenül hozzá csatlakozó input/output modulokkal. A berendezésről érkező és oda továbbított valamennyi jel az input/output modulokon keresztül csatlakozik a vezérlő rendszerhez. A tüzelésvezérlés önálló egységet alkotva kölcsönös reteszkapcsolatban áll a folyamatvezérlő berendezéssel.

A rendszer felépítésének és az üzemeltetési paraméterek változtatása következtében a végleges változat a kísérleti üzemi hardver néhány elemének és a szoftver jelentős részének módosításával került kialakításra.

Térfogatáramok és hőmérsékletek

A termikus egyensúlyok üzemi viszonyok melletti kialakulására vonatkozó kísérleti tapasztalatok több helyen a térfogatáramok és hőmérséklet értékek változtatást igényelték.

A deszorpciós kamra hőmérséklete és ennek időfüggvénye – a felfűtés sebessége - a regenerálási folyamat legkritikusabb paraméterei. A regenerálódási folyamat a kifejlesztett technológiát jellemző szennyezőanyagok esetében már 100 C° felett megkezdődött az illékonyabb komponensek felszabadulásával. Különböző vegyületek eltérő deszorpciós görbékkel rendelkeznek, így a művelet során a regenerált gőzök változó összetételben és koncentrációban - deszorpciós hullámokban - jelentek meg.

Alacsonyabb hőmérsékleten az adszorbens regenerálása nem éri el a megkívánt mértéket. A próbaüzem tapasztalatai szerint az adott szennyeződés típus esetében kb. 175 C° alatt a szennyezőanyag eltávolítás alacsonyabb volt mint 50 %. A folyamat 185 C° felett ismét felgyorsult és 195 C° közelében már közelítette a 70%-t [6]. A teljes körű regenerálás és a folyamat időszükségletének csökkentése érdekében a befejező szakaszban 220-230 C°-os közegre van szükség. A laboratóriumi és korábbi félüzemi vizsgálati eredményeket véve figyelembe, ezen a hőmérsékleten már ipari feltételek mellett is várható a 90%-t meghaladó tisztítási mérték.

A szennyezőanyag általában több vegyület keveréke és ezeknél a deszorpciós folyamatot jellemző hőmérséklet – tömegáram – idő függvények azonos öblítő térfogatáramok esetében is különbözőek. A deszorbeáló levegőben tehát a felfűtés során különböző hőmérsékleteken különböző összetételű és mennyiségű szennyezőanyag gőz jelenik meg. Természetesen ezek robbanási határa is eltérő. A felfűtési sebességet és a vészjel határértéket úgy kell meghatározni, hogy a koncentráció minden hőmérsékleti pontban biztonsággal az alsó robbanási határ alatt maradjon.

A kidolgozott technológiában a deszorberből történő kilépésnél koncentrációt figyelő műszer kerül beépítésre. A műszer a kifejlesztett prototípusnál a vegyület keverékben előforduló legalacsonyabb alsó robbanási határ 40%-nak elérésénél ad ki vészjelet. Ekkor a vezérlő

program az MP1 és az MP2 jelű kétállású motoros működtetésű csappantyúk zárásával ill. nyitásával ad ki szellőztetési parancsot.

A prototípusnál alkalmazott műszer a szennyezettség típusának megfelelően a szénhidrogén koncentrációkat érzékeli. Monitorán ezek pillanatnyi értékeinek metán egyenértéke jelenik meg. Az adat tehát csak tájékoztató jellegű, a pontos összetétel meghatározásánál kromatográfias elemzést célszerű használni. A felhasználóknál a szennyezők mennyisége és összetétele gyakorlatilag azonos, így elegendő a részletes elemzést az üzembeállításakor elvégezni. Új anyagok esetén azonban a felfűtési program felső határhőmérséklete, a felfűtési sebesség és a szellőztetési parancshoz tartozó koncentráció meghatározása előzetes laboratóriumi vizsgálatot igényel.

Az utóégető berendezés üzemeltetési hőmérsékletének meghatározásánál lényeges adat volt, hogy a laboratóriumi vizsgálatok a szennyezőanyagban halogén vegyületeket nem mutattak ki. A berendezésnél tehát alsó határértékként 2 másodperces tartózkodási időt és 800 C° hőmérsékletet kellett biztosítani. A füstgáz elemzések adatai szerint ez utóbbi érték már elegendő volt a vegyületek termikus bomlásához. A rendszer felfűtése és az adszorbens töltének 90-100 C°-ra történő felmelegítése mintegy 6 órát vesz igénybe. Ezt követően a folyamat fenntartásának hőigényét a felszabaduló gőzök elégéséből származó hőmennyiség egyre nagyobb arányban, majd egyes szakaszokban teljes mértékben tudta biztosítani. 180 C° felett a földgáz póttüzelés alkalmazása csak a tüztéri hőmérséklet növelésének igénye esetén vált szükségessé.

A termikus folyamatokra épülő technológia eredményes alkalmazásának alapfeltétele a rendszer három technológiai alapegységének – deszorpciós kamrának, az utóégetőnek és a katalizátoros tisztító berendezésnek - előírt hőmérsékleti értékeken történő üzemeltetése. A prototípus berendezésen szerzett tapasztalatok értelmében az üzemi mérő és szabályozó egységeknek az alábbi hőmérséklet határok figyelembe vételével kell a folyamat működtetését biztosítani;

- Deszorpciós kamrában a hőmérséklet gyors szabályozhatóságának biztosítása hőmérsékleti vagy koncentráció jelről a 30-250 C° tartományban.
- Utóégető tér hőmérsékletének szabályozhatósága a 800 - 900 C° tartományban és a beállított érték állandóságának biztosítása ± 10 C° pontossággal.
- A katalizátorba áramló füstgáz hőmérséklet tartása 370 ± 10 C° értéken.

A termikus feltételek megvalósulásának további kritériuma az utóégetőből kilépő térfogatáram. Ezt a technológiai folyamatból érkező égéslevegő mennyisége határozza meg. Optimális értékének alsó korlátját a megnövekedett oldószer koncentráció, felső határát a rendszer fenntartásának növekvő hőigénye jelenti. $250 \text{ Nm}^3/\text{ó}$ égéslevegő térfogatáram a két hatás optimumaként elfogadható. Ezt a mennyiséget kell a deszorpciós kamrába juttatni – a prototípus esetében rögzített felfűtési program szerinti hőmérsékleten.

A hőcserélőnek tehát füstgáz oldalról biztosítani kell az utóégetőből érkező, $800\text{-}900\text{C}^\circ$ hőmérsékletű égéstermék 370C° -ra történő lehűlését. Átlagosan 320C° hűtőlevegő kilépési hőmérsékletet és 10% levegő átszivárgást tételezve fel, ez mintegy $375 \text{ Nm}^3/\text{ó}$ térfogatáramot jelent. A deszorpciós kamrába belépő levegőnek a felfűtési programnak megfelelő pillanatnyi értékét hideg levegő bekeverés biztosítja. A hideg és meleg levegő térfogatáramok aránya az MP3 és MP5 jelű motoros csappantyúkkal állítható be.

A deszorpciós kamrába belépő levegő hőmérséklete a $30\text{-}250\text{C}^\circ$ tartományban változik. 100C° felett már feltételezhető a hőcserélő hőmérsékleti egyensúlyi állapota. Ekkor a kamrába a térfogatáram veszteségeket is figyelembe véve kb. $110 \text{ Nm}^3/\text{ó}$ meleg és $350 \text{ Nm}^3/\text{ó}$ hideg levegő keverékét kell beáramoltatni. 250C° belépési levegő hőmérsékletéhez azonos meleg levegő térfogatára mellett mindössze $40 \text{ Nm}^3/\text{ó}$ hideg levegő tartozik. A térfogatáram harmadrésére csökken. Ez rendkívül egyenlőtlené tenné mind az oldószer eltávolítás intenzitását, mind a tüzelési folyamatot. Utóbbi a hőcserélő egyenlőtlen terhelését is eredményezné, ami végül a teljes rendszer instabilitásához vezetne. Szükség van tehát a mennyiségi szabályozásra is. Ezt a feladatot látja el a kamrába belépő levegőágra épített mérőperemről vezérelt MP4 jelű motoros csappantyú.

Az üzemeltetési folyamat

A rendszer felfűtése földgázzal történik. A hideg égéslevegő az MP6 jelű csappantyú nyitott állása mellett a deszorpciós kamra megkerülésével jut a tüzelőberendezésbe. A felfűtési fázis időigénye mintegy 1,5-2 óra. Az átlagos földgázfogyasztás $8 \text{ Nm}^3/\text{h}$. A folyamat az utóégető tüztér 800C° -ra történő felmelegedésével kezdődik. A második szakaszban az MP6 és MP3 jelű csappantyúk zárt ill. az MP5 nyitott állása mellett a program megkezdí a deszorbeáló tér felfűtését változtatható felfűtési sebességgel. A kifejlesztett berendezés esetében ez a folyamat 16 órát vesz igénybe. Ez a fázis a deszorpció meghatározó szakasza. A folyamat által igényelt hőmérséklet szabályozás az MP3 jelű szabályozó elem fokozatos nyitásával valósul meg.

A véghőmérséklet elérését programozott, kb. 3 órás hőntartási szakasz követi. Ekkor a nehezen deszorbeálódó komponensek maradéka is eltávozik a rendszerből, ill. befejeződik a kamra szélein lévő legkedvezőtlenebb helyzetű kapszulák teljes regenerálódása. A fázis befejeződése a koncentráció ellenőrző műszeren követhető nyomon. A záró szakaszban a földgáz póttüzelés reteszelését követően az MP4 szelep zárt állása mellett a deszorpciós tér visszahűtésére kerül sor mintegy 3 óra időtartamban. A hőcserélőbe a deszorbeált gőzök mennyiségének csökkenésével mind hidegebb közeg áramlik az utóégetőből. A program a hűtőlevegő térfogatáramát az MP5 szelep nyitott állása mellett az MP3 fokozatos zárásával állítja a 350 C° kilépő füstgáz hőmérsékletnek megfelelő mennyiségre. Ez a fázis biztosítja a rendszer tökéletes kiszellőzését.

A prototípusnál a deszorpciós szakasz az előzetes laborvizsgálatok eredményei alapján 80C°-ig 30C°/h, ezt követően 10C°/h értékben rögzített fűtési sebesség mellett valósult meg. A felfűtés ütemének kialakításánál azonban megfontolandó a kötött hőmérséklet gradiens vagy hőmérséklet időfüggvény helyett a szerves oldószer koncentrációnak szabályozó jelként történő alkalmazása. Az üzemi tapasztalatok szerint pl. 130 C° környezetében az 5-6 C°/óra értéket meghaladó sebesség esetén már rohamosan nő az oldószer koncentráció, ugyanakkor a 140-180 C° hőmérsékleti tartományban akár 40 C°/óra sem okoz érdemi mértékű robbanásveszélyes komponens növekedést.

A fejlesztési munka során az is nyilvánvalóvá vált, hogy a laboratóriumi eredmények és az üzemi értékek között esetenként jelentős különbség is kialakulhat. Az optimális paraméterek beállítása gondos és közbenső mérésekkel is támogatott üzembe helyezési műveletet igényelnek. Az így beállított paraméterekkel üzemeltetett technológiát emiatt nem célszerű váltakozó minőségű vagy szennyezett anyagok regenerálására alkalmazni.

A technológia alkalmazásának rentabilitása

A 300 kg festőüzemi oldószerrel szennyezett adszorbens regenerálásának teljes időigénye tehát mintegy 24 óra. A rendszer üzemeltetése egy fő kezelőszemélyzet folyamatos jelenlétét igényli.

A technológia alkalmazás gazdaságosságának megítéléséhez egy 5000 m³/h teljesítményű elszívó ventilátorral végzett szennyezett levegő eltávolítás folyamatából indulunk ki. Az átlagos szennyezőanyag tartalom 0,15 g/m³. Az alkalmazott adszorbens anyag megkötő

képessége kb. 20%. Kétműszakos üzemmenet esetén hetenként 300 kg telített töltet képződik. Évente 50 regenerálási folyamat végrehajtására kerül sor.

Új adszorbens vásárlása és az elhasználódott töltet megsemmisítése esetén ennek költsége 1500-2000 Ft/kg (ld. a bevezetőben feltüntetett adatokat). Középtéren számítva a felhasználót évi 26 mFt terheli.

Saját regeneráló berendezés alkalmazása esetén az üzemeltetés energia fogyasztása ciklusonként 70 m³ földgáz és 250 kWh villamos teljesítmény felhasználásával 700 000 Ft/év költséget jelent. A kezelőszemélyzetnek a folyamatra vetített bére a járulékokkal 3,5 mFt kiadásként becsülhető. 10% friss töltet utánpótlást tételezve fel, ez további 1,5 mFt-os tételt jelent. Összességében a rendszer üzemeltetése tehát mintegy 6 mFt ráfordítást igényel. A költség csökkenés mértéke kb. 20 mFt/év.

A berendezés ára jelenlegi árszinten az installálási költségeket is figyelembe véve 50 mFt nagyságrendet képvisel. Az amortizációs költségeket is figyelembe véve a technológia alkalmazásánál 3 éven belüli megtérülés várható.

A bemutatott kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Összefoglalás

A TÜKI Zrt. szennyezett adszorbens regenerálására alkalmas, a felhasználás helyszínén telepíthető és kis mennyiségeknél is gazdaságosan működtethető technológiát dolgozott ki.

A hazai fejlesztésű berendezéssel az adszorbens felhasználási helyszínén telepíthető, alacsony hőmérsékleten üzemelő és kis mennyiségeknél is gazdaságosan működtethető regenerálási folyamat valósítható meg. A technológia a töltetanyag telítődésének ütemének megfelelő időszakonkénti működtetésre került kidolgozásra. Üzemeltetésének élőmunka és költségigénye kis és középvállalkozások számára is biztosítja az autonóm adszorbens regenerálási folyamat megvalósítását.

A berendezésnél a töltet deszorpcióját forró levegő végzi. A felszabaduló komponenseket magával ragadó közeg égéslevegőként kerül egy utóégető egységben felhasználásra. A szennyezőanyagok elégnak, az esetlegesen még megmaradt magasabb rendű szénhidrogén származékok katalizátoros tölteten történő átáramlás során bomlanak le. Az éghető

komponensek kémiai hőtartalma a deszorpciós folyamatban hasznosul csökkentve a rendszer földgáz felhasználását.

Jelen munka keretében a 300 kg festőüzemi oldószerrel szennyezett adszorbens regenerálására kialakított berendezés továbbfejlesztésének irányai és a véglegesített technológia főbb jellemzői kerültek bemutatásra. A mintegy 24 órás üzemeltetési ciklusban működtetett rendszer földgázfogyasztása 70 Nm^3 értékre becsülhető. A korábbi kísérletek adatai szerint módosított hőmérsékleti és térfogatáram értékek melletti alkalmazás az adott adszorbens anyagnál 90%-t meghaladó mértékű tisztítás érhető el. A technológia alkalmazásával 3 éven belüli megtérülés prognosztizálható.

A technológia a levegő és szennyvíz tisztító berendezéseknél alkalmazott adszorbensek széles körének újrahasznosítását teszi lehetővé. A kifejlesztett prototípusétól eltérő minőségű és szennyezettségű adszorbensek alkalmazása esetén az üzemeltetési paraméterek részletes laborvizsgálat alapján határozhatók meg.

Hivatkozások

1. Molnár K. 10.1.2. Gáz halmazállapotú szennyezőanyagok leválasztása
2. <http://www.lenntech.com/library/adsorption/regeneration/activecarbon-regeneration.htm#ixzz22MaqcqJ>
3. Spent Carbon Recycling through Thermal Reactivation
4. 9-ii-4 Recycling Activated Carbon
5. Mink Gy. Kapros T. Decreasing the solvent vapor emission and the cost of air purification in a painting plant. Konferencia előadás Dubrovnik 2007.
5. Szennyezett adszorbens termikus-katalitikus regenerálásának ipari megvalósítása. TÜKI zárójelentés 2012 április
6. Laboratóriumi és üzemi mérések szennyezett aktív szén regenerálására. MTA AKI jelentés 2012. március