

PROJEKT SMANJENJA EMISIJA ŠTETNIH PLINOVA IZ GENERATORA PARE

Raštegorac, Leon

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:190:765594>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-08**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering](#)



SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**PROJEKT SMANJENJA EMISIJA ŠTETNIH PLINOVA IZ
GENERATORA PARE**

Rijeka, ožujak 2023.

Leon Raštegorac

0069076217

SVEUČILIŠTE U RIJECI

TEHNIČKI FAKULTET

Diplomski sveučilišni studij strojarstva

Diplomski rad

**PROJEKT SMANJENJA EMISIJA ŠTETNIH PLINOVA IZ
GENERATORA PARE**

Mentor: doc. dr. sc. Viktor Dragičević

Rijeka, ožujak 2023.

Leon Raštegorac

0069076217

Rijeka, 13. ožujka 2022.

Zavod: **Zavod za termodinamiku i energetiku**
Predmet: **Inženjerstvo zaštite okoliša**
Grana: **2.11.02 procesno energetska strojarstvo**

ZADATAK ZA DIPLOMSKI RAD

Pristupnik: **Leon Raštegorec (0069076217)**
Studij: **Diplomski sveučilišni studij strojarstva**
Modul: **Procesno i energetska strojarstvo**

Zadatak: **Projekt smanjenja emisija štetnih plinova iz generatora pare / Reduction of harmful gas emission from a steam generator**

Opis zadatka:

Za generator pare ložen tekućim gorivom, prema podacima dobivenim proračunom izgaranja izračunati emisije štetnih plinova sadržanih u izlaznim dimnim plinovima - ukupne dušikove okside, sumporove okside i neizgorene čestice. Definirati moguće načine za smanjenje ili eliminiranje emisije navedenih štetnih plinova, te odabrati odgovarajuću tehnologiju. Izračunati rezultirajuće emisije i smanjenje emisija s primjenom odabrane tehnologije za smanjenje emisija.

Rad mora biti napisan prema Uputama za pisanje diplomskih / završnih radova koje su objavljene na mrežnim stranicama studija.



Zadatak uručen pristupniku: 21. ožujka 2022.

Mentor:



Doc. dr. sc. Viktor Dragičević

Predsjednik povjerenstva za
diplomski ispit:



Prof. dr. sc. Kristian Lenić

IZJAVA O SAMOSTALNOJ IZRADBI RADA

Ovom izjavom potvrđujem da sam diplomski rad izradio samostalno koristeći se znanjima stečenim tijekom studija uz pomoć mentora i služeći se navedenom literaturom.

Leon Raštegorac

ZAHVALA

Zahvaljujem se svom mentoru doc. dr. sc. Viktoru Dragičeviću na ukazanom povjerenju te strpljenju i vodstvu tijekom pisanja diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se svojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci kroz sve godine moga obrazovanja.

TABLICA SADRŽAJA

1	UVOD	1
2	RADNE KARAKTERISTIKE DANOG GENERATORA PARE.....	2
2.1	Izgaranje	2
2.2	Toplinski gubici i iskoristivost generatora pare	8
2.3	Potrošnja goriva	10
2.4	Toplinska bilanca generatora pare	10
2.5	Proračun stvarne temperature ložišta generatora pare	12
2.6	Proračun emisije plinova.....	15
3	POS LJEDICE EMISIJE ŠTETNIH PLINOVA.....	18
3.1	Sumporni oksidi	19
3.2	Dušični oksidi	21
3.2.1	Termički NO	24
3.2.2	Promptni NO	26
3.2.3	NO iz dušikova oksida N ₂ O	27
3.2.4	Pretvorba dušika iz goriva u NO	28
3.3	Ugljični oksidi.....	29
3.3.1	Ugljični monoksid.....	29
3.3.2	Ugljični dioksid.....	31
3.4	Čestice.....	32
3.5	Ozon	33
3.6	Ispravi organski sastojci.....	35
3.7	Kisele kiše	36
4	TEHNIKE SMANJENJA EMISIJE ŠTETNIH SASTOJAKA U ATMOSFERU	37
4.1	Ugljični oksidi.....	37
4.2	Sumporni oksidi	39
4.2.1	Mokri proces odsumporivanja	39
4.2.2	Suhi proces odsumporivanja	41
4.3	Dušični oksidi	42
4.3.1	Primarne mjere za smanjenje NO	42
4.3.2	Sekundarne mjere za smanjenje NO	46
5	PRIMJENA ODABRANE TEHNIKE SMANJENJA EMISIJE ŠTETNIH PLINOVA U ATMOSFERU	52
5.1	OPTIMIZACIJA POSTOJEĆEG POSTROJENJA POGONJENA LOŽ ULJEM.....	52
5.1.1	Promjena plamenika.....	52
5.1.2	Tretman dimnih plinova.....	63
5.1.3	Rezultat promjena	67

5.2 OPTIMIZACIJA POSTROJENJA PROMJENOM GORIVA U ZEMNI PLIN	68
5.2.1 Proračun sa zemnim plinom.....	68
5.2.2 Usporedba lož ulja i zemnog plina.....	82
6 ZAKLJUČAK	86
POPIS LITERATURE	87
POPIS SLIKA.....	88
POPIS TABLICA	90
POPIS OZNAKA I KRATICA.....	91
SAŽETAK I KLJUČNE RIJEČI	92
ABSTRACT AND KEY WORDS	93

1. UVOD

Generatori pare posebno su konstruirani energetska uređaji za proizvodnju vodene pare koja služi za prijenos toplinske energije ili za pogon parnih strojeva. Kroz vrijeme, razvijale su se mnoge verzije koje se razlikuju prema kapacitetu, vrsti goriva i efikasnosti. S obzirom da posljednjih nekoliko godina svjedočimo posljedicama klimatskih promjena, već duže vrijeme stavljen je fokus na negativan utjecaj korištenja fosilnih goriva u mnogim segmentima, pa tako i u segmentu same energetike. Razvojem dolazi do značajnih pomaka na tom području te mnoga energetska postrojenja koja, kada usporedimo s nekadašnjima, imaju značajno manje štetan utjecaj. No, kako je potreba za proizvodnjom energije porasla, tako je porastao i broj samih energetska postrojenja. Iako je trend u svijetu unazad nekoliko godina bio prelazak s fosilnih goriva na obnovljive izvore energije, trenutna događanja u istočnoj Europi prisilila su zapadni svijet na pokretanje napuštenih energetska postrojenja ili odgodu njihovog gašenja. To je rezultiralo potrebom za tehnološkim unapređenjem postrojenja kako bi imala što je manje moguće štetan utjecaj na prirodu i ljudski život.

U ovom radu proveden je toplinski proračun generatora pare pogonjenog lož uljem. Potom su opisane posljedice emisija štetnih plinova te su navedene neke tehnike za smanjenje istih. Bilo je potrebno odabrati neke tehnike smanjenja. Odabrana je optimizacija postojećeg postrojenja promjenom plamenika i nadogradnjom sustava za tretman dimnih plinova te optimizacija postrojenja promjenom goriva u zemni plin. Na posljetku je provedena usporedna analiza uporabe lož ulja i zemnog plina zajedno s utjecajem odabranih metoda smanjenja štetnih emisija. Na kraju je donesen zaključak na temelju dobivenih rezultata i napisan sažetak s osnovnim informacijama o napisanom radu.

2. RADNE KARAKTERISTIKE DANOG GENERATORA PARE

Dani generator pare, koji će biti potrebno kasnije optimizirati, ima sljedeće pogonske parametre:

- norm./maks. proizvodnja pare 25/32 t/h
- izlazni tlak pare 38 bar
- temperatura pregrijane pare 450°C
- temperatura napojne vode 105°C

Kao gorivo koristi se lož ulje sa sljedećim sastavom:

- ugljik 87,95%
- vodik 10%
- dušik 1,5%
- sumpor .. 0,5%
- čestice....0,05%

Sam proračun je proveden prema materijalima [1].

2.1. Izgaranje

Na temelju masenog sastava goriva, izračunata je donja ogrjevna vrijednost prema poznatoj formuli (2.1):

$$H_d = 340 * m_C[\%] + 1200 * \left(m_H[\%] - \frac{m_O[\%]}{8} \right) + 105 * m_S[\%] - 25 * m_W[\%] \quad (2.1)$$

$$H_d = 340 * 87,95 + 1200 * \left(10 - \frac{0}{8} \right) + 105 * 0,5 - 25 * 0$$

$$H_d = 41955,5 \left[\frac{kJ}{kg_G} \right]$$

Teoretska količina kisika za izgaranje:

$$V_{O,min} = \frac{1}{100} \left(1,87 * m_C[\%] + 5,6 * \left(m_H[\%] - \frac{m_O[\%]}{8} \right) + 0,7 * m_S[\%] \right) \quad (2.2)$$

$$V_{O,min} = \frac{1}{100} \left(1,87 * 87,95 + 5,6 * \left(10 - \frac{0}{8} \right) + 0,7 * 0,5 \right) = 2,2082 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Teoretska količina zraka za izgaranje:

$$V_{Z,min} = \frac{V_{O,min}}{0,21} \quad (2.3)$$

$$V_{Z,min} = \frac{2,2082}{0,21} = 10,515 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Stvarna količina zraka za izgaranje:

$$V_Z = \lambda * V_{Z,min} \quad (2.4)$$

$$V_Z = 1,08 * 10,515 = 11,356 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Gdje je : λ – pretičak zraka

Minimalna količina suhih dimnih plinova:

$$V_{pl,s,min} = \frac{1}{100} * (1,87 * m_C[\%] + 0,7 * m_S[\%] + 0,8 * m_N[\%] + 79 * V_{Z,min}) \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} V_{pl,s,min} &= \frac{1}{100} * (1,87 * 87,95 + 0,7 * 0,5 + 0,8 * 1,5 + 79 * 10,5195) \\ &= 9,967 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right] \end{aligned}$$

Stvarna količina suhih dimnih plinova:

$$V_{pl,s} = V_{pl,s,min} + (\lambda - 1) * V_{Z,min} \quad (2.6)$$

$$V_{pl,s} = 9,967 + (1,08 - 1) * 10,515 = 10,808 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Količina H₂O u dimnim plinovima:

$$V_{H_2O} = \frac{1,24}{100} * [9 * m_H[\%] + m_W[\%]] \quad (2.7)$$

$$V_{H_2O} = \frac{1,24}{100} * [9 * 10 + 0] = 1,116 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Količina vlažnih dimnih plinova:

$$V_{pl} = V_{pl.s} + V_{H_2O} \quad (2.8)$$

$$V_{pl} = 10,808 + 1,116 = 11,924 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Količina CO₂ u dimnim plinovima:

$$V_{CO_2} = 0,0187 * m_C[\%] \quad (2.9)$$

$$V_{CO_2} = 0,0187 * 87,95 = 1,645 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Količina SO₂ u dimnim plinovima:

$$V_{SO_2} = 0,007 * m_S[\%] \quad (2.10)$$

$$V_{SO_2} = 0,007 * 0,5 = 0,0035 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Količina dušika u dimnim plinovima:

$$V_{N_2} = 0,008 * m_N[\%] + 0,79 * \lambda * V_{Z,min} \quad (2.11)$$

$$V_{N_2} = 0,008 * 1,5 + 0,78 * 1,08 * 10,515 = 8,983 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

Količina kisika u dimnim plinovima:

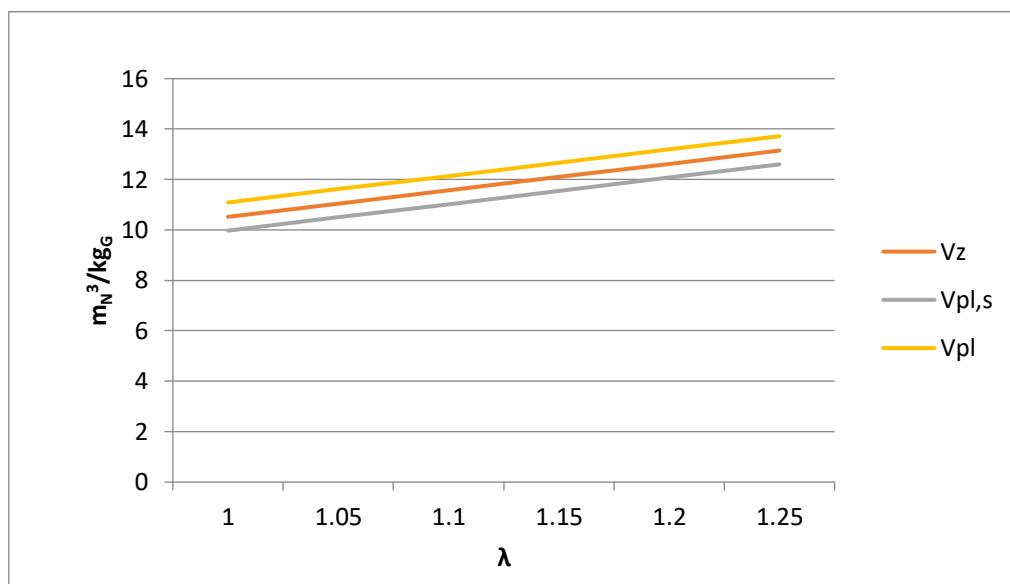
$$V_{O_2} = 0,21 * (\lambda - 1) * V_{Z,min} \quad (2.13)$$

$$V_{O_2} = 0,21 * (1,08 - 1) * 10,5515 = 0,1767 \left[\frac{m_N^3}{kg_G} \right]$$

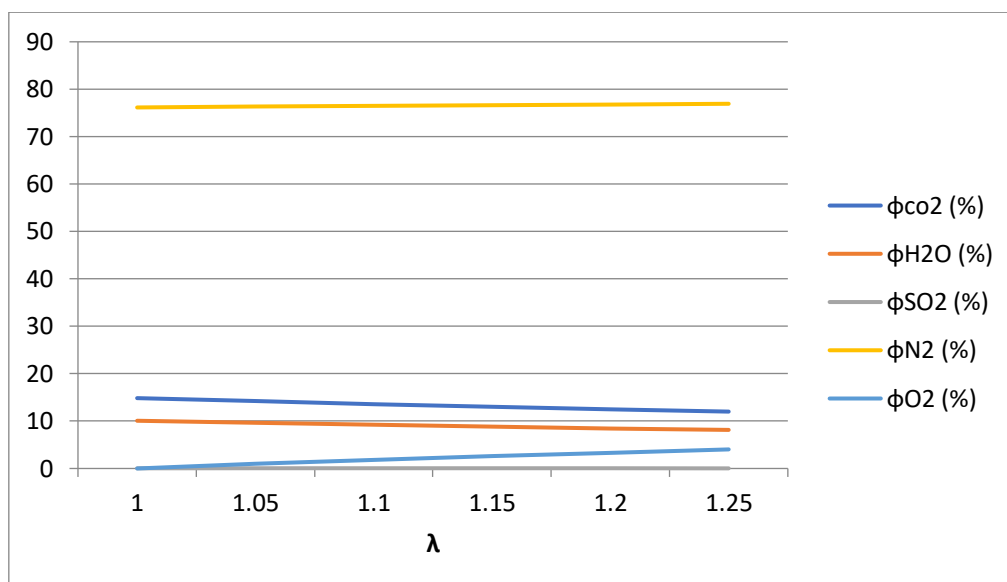
Nastavno na gore dobivene rezultate, možemo dobiti volumne udjele u ukupnim dimnim plinovima u ovisnosti o pretičku zraka kao što je prikazano u *tablici 2.1.*

Tablica 2.1. Tablica volumnih udjela plinova u ovisnosti o pretičku zraka

λ (tekuća goriva)	1	1,05	1,1	1,15	1,2	1,25
V_z [m_N^3/kg_G]	10,515	11,041	11,567	12,092	12,618	13,144
$V_{pl,s}$	9,967	10,493	11,019	11,544	12,070	12,596
V_{pl}	11,083	11,609	12,135	12,660	13,186	13,712
ϕ_{CO_2} (%)	14,839	14,167	13,554	12,991	12,473	11,994
ϕ_{H_2O} (%)	10,069	9,613	9,197	8,815	8,463	8,139
ϕ_{SO_2} (%)	0,032	0,030	0,029	0,028	0,027	0,026
ϕ_{N_2} (%)	76,151	76,335	76,502	76,656	76,797	76,927
ϕ_{O_2} (%)	0	0,951	1,820	2,616	3,349	4,026



Slika 2.1. Graf ovisnosti volumena dimnih plinova i pretička zraka



Slika 2.2. Graf promjene udjela pojedinih dimnih plinova ovisno o pretičku zraka

Tablica 2.2. Tablica volumnih udjela plinova za $\lambda=1,08$

λ (tekuća goriva)	1,08
V_z [m_N^3/kg_G]	11,3563
$V_{pl,s}$	10,8083
V_{pl}	11,9243
ϕ_{CO_2} (%)	13,7926
ϕ_{H_2O} (%)	9,3591
ϕ_{SO_2} (%)	0,0294
ϕ_{N_2} (%)	76,4369
ϕ_{O_2} (%)	1,4814584

H-t dijagram dimnih plinova

Nakon što smo izračunali količinu dimnih plinova, sada možemo konstruirati H-t dijagram dimnih plinova. Za potrebe konstrukcije dijagrama koristit ćemo sljedeću formulu:

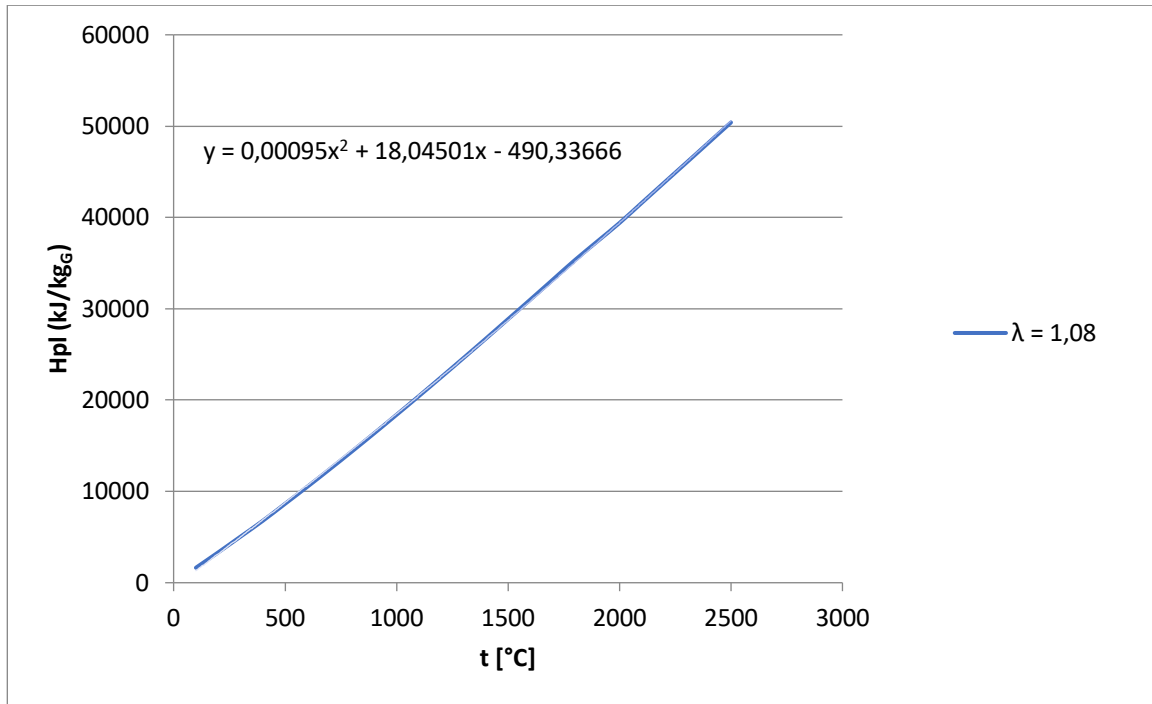
$$H_{pl(t)} = \sum_i V_i * h_i \left[\frac{m_N^3}{kg_G} * \frac{kJ}{m_N^3} = \frac{kJ}{kg_G} \right]$$

Dobiveni su sljedeći podaci u tablici za $\lambda=1,08$:

Tablica 2.3. Tablica entalpija dimnih plinova u ovisnosti o temperaturi za $\lambda=1,08$

t [°C]	$V_{CO_2} \times h_{CO_2}$	$V_{SO_2} \times h_{SO_2}$	$V_{H_2O} \times h_{H_2O}$	$V_{N_2} \times h_{N_2}$	$V_{O_2} \times h_{O_2}$	$H_{pl}(t) = \sum V_i \cdot h_i$
100	279,768	0,635	168,099	1169,133	23,298	1640,934
200	588,231	1,323	339,951	2344,897	47,209	3321,610
300	919,700	2,057	516,729	3535,718	71,923	5046,127
400	1270,105	2,826	699,361	4709,571	97,417	6779,279
500	1636,990	3,624	887,620	5989,280	123,516	8641,029
600	2015,798	4,438	1081,928	7254,830	150,352	10507,346
700	2406,789	5,276	1282,978	8548,698	177,506	12421,247
800	2805,890	6,118	1490,418	9866,051	205,084	14373,562
900	3211,777	8,979	1704,250	11202,284	232,978	16360,268
1000	3627,099	7,837	1924,095	12562,003	261,189	18382,222
1100	4046,493	8,708	2149,576	13931,049	289,610	20425,436
1200	4471,315	9,576	2381,072	15318,973	318,243	22499,179
1300	4898,820	10,406	2617,073	16721,056	347,088	24594,443
1400	5330,396	11,231	2857,958	18132,467	376,145	26708,197
1500	5766,027	12,153	3105,233	19560,396	405,572	28849,381
1600	6201,658	13,075	3352,508	20988,326	434,998	30990,565
1700	6642,702	13,968	3607,489	22425,638	464,741	33154,537
1800	7083,746	14,860	3862,470	23862,951	494,483	35318,509
1900	7365,921	15,782	4126,848	25316,782	524,596	37349,929
2000	7648,097	16,704	4391,227	26770,614	554,709	39381,350
2100	8093,876	17,664	4653,720	28233,828	585,138	41584,227
2200	8539,655	18,624	4916,214	29697,043	615,568	43787,104
2300	8961,566	19,567	5186,036	31164,977	646,419	45978,566
2400	9385,015	20,641	5458,870	32637,575	677,431	48179,533
2500	9808,464	21,716	5731,704	34110,173	708,442	50380,500

Na temelju dobivenih podataka dobivamo sljedeći graf:



Slika 2.3. H-t dijagram dimnih plinova

2.2. Toplinski gubici i iskoristivost generatora pare

Na samu iskoristivost generatora pare utječu određeni gubici karakteristični za svako gorivo zasebno, koji se javljaju prilikom samog rada generatora pare. Kao gorivo koristimo lož ulje i shodno tome nemamo gubitke uslijed propadanja goriva kroz rešetku (g_1), ne izgorenog goriva u pepelu i šljaci (g_2), letećeg koksa (g_3), pojave čađe (g_5) te gubici uslijed gubitka osjetne topline šljake (g_6). U našem slučaju imamo sljedeće gubitke:

Gubici uslijed kemijske nepotpunosti izgaranja (pretpostavljena vrijednost 0-1%):

$$g_4 = 0,8\%$$

Gubici uslijed zračenja u okolinu (pretpostavljeno, određuje se na temelju iskustvenih dijagrama) :

$$g_7 = 1,27\%$$

Stupanj iskoristivosti ložišta:

$$\eta_L = 100 - (g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 + g_6 + g_7) = 100 - (0,8 + 1,27) = 97,93\% \quad (2.14)$$

Stupanj iskorištenja količine goriva:

$$\eta_{g\%} = 100 - (g_1 + g_2 + g_3) = 100 - 0 = 100\% \quad (2.15)$$

Gubici osjetne topline izlaznih dimnih plinova:

$$g_8 = \eta_{g\%} * \frac{V_{pl} * C_{pl}|_{t_0}^{t_{iz}} (t_{iz} - t_0)}{H_d + V_z * C_z|_{t_0}^{t_z} (t_z - t_0)} \quad (2.16)$$

Gdje je:

t_z – temperatura zraka na ulazu u generator pare (°C) – zadano 20 °C

t_{iz} – temperatura dimnih plinova na izlazu iz generatora pare (°C) – zadano 200 °C

t_0 – temperatura okoline (°C) – zadano 20 °C

$C_{pl}|_{t_0}^{t_{iz}}$ - srednja specifična toplotina plinova – 1,3949 kJ/m³K

$C_z|_{t_0}^{t_z}$ – srednja specifična toplotina zraka – 1,3209 kJ/m³K

$$g_8 = 100 * \frac{11,924 * 1,3949 * (200 - 20)}{41955,5 + 11,356 * 1,3209 * (20 - 20)} = 7,136\%$$

Ukupna iskoristivost generatora pare:

$$\eta_{GP} = 100 - (g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 + g_6 + g_7 + g_8) \quad (2.17)$$

$$\eta_{GP} = 100 - (0,8 + 1,27 + 7,136) = 90,794 \%$$

Sama iskoristivost generatora pare dobivena je zbrajanjem svih gubitaka, te iskoristivost iznosi $\eta_{GP} = 90,794 \%$.

2.3. Potrošnja goriva

Entalpija izlazne pregrijane pare (h_p) iznosi 3331,8 kJ/kg, entalpija napojne vode (h_{nv}) iznosi 440,2 kJ/kg. Za zadano maksimalno opterećenje generator proizvodi 32 t/h (8,89 kg/s) pare, potrebno je dovesti sljedeću količinu goriva u kotao:

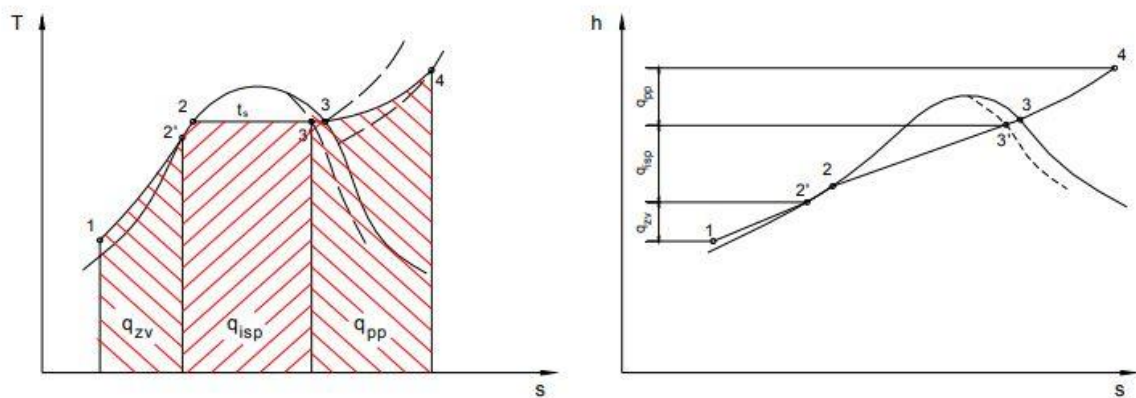
$$B = \frac{(D * (h_p - h_{nv}))}{\eta_{GP} * H_d} \quad (2.18)$$

$$B = \frac{(8,89 * (3331,8 - 440,2))}{0,90794 * 41955,5} = 0,6748 \left[\frac{kg}{s} \right] = 2429,3 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

Za zadano normalno opterećenje generator proizvodi 25 t/h (6,94 kg/s) pare, potrebno je dovesti sljedeću količinu goriva u kotao:

$$B = \frac{(6,94 * (3331,8 - 440,2))}{0,90794 * 41955,5} = 0,5268 \left[\frac{kg}{s} \right] = 1896,5 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

2.4. Toplinska bilanca generatora pare



Slika 2.4. Toplinska bilanca generatora pare

Toplina koja se predaje zagrijaču vode:

$$Q_{zv} = D * (h_{2'} - h_{nv}) \quad (2.19)$$

Napojna voda se zagrijava na 40°C nižu temperaturu od one zasićenja (za p=38bar, $t_{zas}=247,2^{\circ}\text{C}$) i ona iznosi $t_2=207,2^{\circ}\text{C}$, te pripadajuća entalpija $h_2' = 884,2 \text{ kJ/kg}$. Shodno tome slijedi:

$$Q_{zv} = 6,94 * (884,2 - 440,2) = 3081,36 \text{ kW}$$

Toplina oduzeta dimnim plinovima u zagrijaču vode:

$$Q_{zv(pl)} = \frac{Q_{zv}}{\eta_{zr}} \quad (2.20)$$

η_{zr} - stupanj gubitka zračenja u okolinu

$$\eta_{zr} = 1 - \frac{g_7}{100} = 1 - \frac{1,27}{100} = 0,9873$$

$$Q_{zv(pl)} = \frac{3081,36}{0,9873} = 3120,997 \text{ kW}$$

Toplina koja se predaje u isparivaču:

$$Q_{isp} = D * (h_{3'} - h_{2'}) \quad (2.21)$$

Entalpija pare na izlazu iz bubnja (isparivača) $h_{3'}=2475,43 \text{ kJ/kg}$

$$Q_{isp} = 6,94 * (2475,43 - 884,2) = 11043,14 \text{ kW}$$

Toplina oduzeta plinovima u isparivaču:

$$Q_{isp(pl)} = \frac{Q_{isp}}{\eta_{zr}} \quad (2.22)$$

$$Q_{isp(pl)} = \frac{11043,14}{0,9873} = 11185,2 \text{ kW}$$

Toplina koja se predaje u pregrijaču pare:

$$Q_{pp} = D * (h_p - h_{3'}) \quad (2.23)$$

Entalpija izlazne pregrijane pare $h_4=h_p=3331,8 \text{ kJ/kg}$

$$Q_{pp} = 6,94 * (3331,8 - 2475,43) = 5943,208 \text{ kW}$$

Toplina oduzeta plinovima u pregrijaču pare:

$$Q_{pp(pl)} = \frac{Q_{pp}}{\eta_{zr}} \quad (2.24)$$

$$Q_{pp(pl)} = \frac{5943,208}{0,9873} = 6019,657 \text{ kW}$$

2.5. Proračun stvarne temperature ložišta generatora pare

Prilikom izgaranja goriva u ložištu dolazi do oslobađanje topline. Kada bismo svu tu oslobođenu i onu dovedenu toplinu utrošili samo na povećanje entalpije dimnih plinova, bez njena gubitka, mogli bismo izmjeriti temperaturu koju u tom slučaju postizemo. Tu temperaturu nazivamo teoretskom temperaturom i ona se računa na sljedeći način:

$$t_t = \frac{\eta_L * H_d}{V_{pl} * C_{pl}|_{t_0}^{t_t}} + t_z \quad (2.25)$$

gdje je:

η_L – stupanj iskorištenja ložišta

$t_{z,1}$ – temperatura zraka na ulazu u ložište (°C)

Da bismo mogli izračunati teoretsku temperaturu, trebamo je prvo pretpostaviti, a onda tako možemo dobiti srednju specifičnu entalpiju dimnih plinova. Ona se dobiva pomoću formule (2.26) gdje se za svaki plin iz tablica specifičnih toplina plinova očita njihova vrijednost te se potom pomnoži s udjelom tog plina u ukupnim dimnim plinovima. Pošto pretpostavljena temperatura vjerojatno ne odgovara stvarnoj teoretskoj temperaturi, bit će potrebno provesti iteraciju postupka sve dok ne postignemo razliku između pretpostavljene i izračunate teoretske temperature manju od $t_t < 10^\circ\text{C}$.

Prva iteracija:

Pretpostavljena temperatura: 2100°C

$$C_{pl}|_{t_0}^{t_t} = \sum_i r_i * C_{pli}|_{t_0}^{t_t} \quad (2.26)$$

Gdje je : r_i – udio nekog plina u dimnim plinovima

$C_{pli}|_{t_0}^{t_t}$ - specifična entalpija plinova

$$C_{pl}|_{t_0}^{t_t} = r_{CO_2} * C_{CO_2}|_{t_0}^{t_t} + r_{H_2O} * C_{H_2O}|_{t_0}^{t_t} + r_{SO_2} * C_{SO_2}|_{t_0}^{t_t} + r_{N_2} * C_{N_2}|_{t_0}^{t_t} + r_{O_2} * C_{O_2}|_{t_0}^{t_t} \left[\frac{kJ}{m^3 * K} \right]$$

Srednje specifične topline plinova $C_{pl}|_0^{2120}$ za raspon 0-2120 °C [kJ/m³nK]

Cpl CO₂ 2,43788

Cpl H₂O 1,98566

Cpl SO₂ 2,4024

Cpl N₂ 1,4966

Cpl O₂ 1,57748

$C_{pl}|_{t_0}^{t_t}$ 1,67367

Izračunata teoretska temperatura:

$$t_t = \frac{0,9793 * 41955,5}{11,924 * 1,67367} + 20 = 2078,79 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Odstupanje : $\Delta t = 2120 - 2078,79 = 21,21 \text{ } ^\circ\text{C} > (\Delta t = 10^\circ\text{C})$

- potrebno je ponoviti iteraciju s novim vrijednostima

Za novu pretpostavljenu vrijednost teoretske temperature uzimamo gore izračunatu vrijednost teoretske temperature, pa slijedi:

Druga iteracija:

Pretpostavljena temperatura: 2078,79 °C

Srednje specifične topline plinova $C_{pl}|_0^{2098,79}$ za raspon 0-2098,79 °C [kJ/m³_nK]

C_{pl} CO₂ 2,43509

C_{pl} H₂O 1,98161

C_{pl} SO₂ 2,39884

C_{pl} N₂ 1,49522

C_{pl} O₂ 1,57601

$C_{pl}|_{t_0}^{t_t}$ 1,67184

Izračunata teoretska temperatura:

$$t_t = \frac{0,9793 * 41955,5}{11,924 * 1,67184} + 20 = 2081,04 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Odstupanje : $\Delta t = 2078,79 - 2081,04 = -2,25 \text{ } ^\circ\text{C} < (\Delta t = 10^\circ\text{C})$

-rezultat zadovoljava uvjet da je odstupanje manje od 10°C pa usvajamo novu izračunatu vrijednost teoretske temperature $t_t = 2081,04^\circ\text{C}$

Iz dijagrama na slici 2.3 možemo očitati vrijednost entalpije dimnih plinova. Ona u ovom slučaju iznosi $H_{pl(tt)} = 41176,24 \text{ kJ/kg}_G$.

Kada uzmemo u obzir da se oslobođena toplina ipak raspršuje na okolne stijenke, a tako smanjuje entalpiju dimnih plinova u ložištu, tada dobivamo stvarnu temperaturu u ložištu te se ona računa na slijedeći način:

$$t_{stv} = \frac{\eta_L * B * H_d - Q_{zr}}{B * V_{pl} * C_{pl}|_{t_0}^{t_{stv}}} + t_z \quad (2.27)$$

Kako bismo izračunali stvarnu temperaturu, trebamo je pretpostaviti kako bi izračunali entalpiju dimnih plinova, stoga pretpostavljena temperatura neka bude 1300°C, pa slijedi:

Srednje specifične topline plinova $C_{pl}|_0^{1320}$ za raspon 0-1320 °C [kJ/m³_nK]

C _{pl} CO ₂	2,3746
C _{pl} H ₂ O	1,8078
C _{pl} SO ₂	2,2927
C _{pl} N ₂	1,4326
C _{pl} O ₂	1,5125
$C_{pl} \Big _{t_0}^{t_{stv}}$	1,5991

Za pretpostavljenu stvarnu temperaturu, iz H-t dijagrama očitavamo entalpiju dimnih plinova, $H_{pl}(t_{stv})$, odnosno $q_{zr(pl)}$:

$$H_{pl}(t_{stv}) = 24573,68 \left[\frac{kJ}{kg_G} \right]$$

$$q_{zr(pl)} = H_{pl}(t_t) - H_{pl}(t_{stv}) \quad (2.28)$$

$$q_{zr(pl)} = 41176,24 - 24573,68 = 16602,56 \left[\frac{kJ}{kg_G} \right]$$

Količina topline predana zračenjem u ložištu:

$$Q_{zr} = q_{zr(pl)} * B \quad (2.29)$$

$$Q_{zr} = 16602,56 * 0,5268 = 8746,23 [kW]$$

Stoga, stvarna temperatura u ložištu iznosi:

$$t_{stv} = \frac{0,9793 * 0,5268 * 41955,5 - 8746,23}{0,5268 * 11,924 * 1,5991} + 20 = 1304,08 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Odstupanje : $\Delta t = 1300 - 1304,08 = -4,08 \text{ } ^\circ\text{C} < (\Delta t = 10^\circ\text{C})$

-rezultat zadovoljava uvjet da je odstupanje manje od 10°C pa usvajamo novu izračunatu vrijednost teoretske temperature $t_{stv} = 1304,08^\circ\text{C}$

2.6. Proračun emisije plinova

Količina čestica emitiranih s dimnim plinovima (uz pretpostavku da 80% čestica (pepela) izlazi s dimnim plinovima te da nema filtra):

$$A_{\check{c}} = 0,8 * B * m_a \quad (2.30)$$

$$A_{\check{c}} = 0,8 * 1,8965 * 0,0005 = 0,000759 \left[\frac{t}{h} \right]$$

Masena količina proizvedenog CO₂:

$$M_{CO_2} = 3,67 * m_c * B \quad (2.31)$$

$$M_{CO_2} = 3,67 * 0,8795 * 1,8965 = 6,1215 \left[\frac{t}{h} \right]$$

Masena količina proizvedenog SO₂:

$$M_{SO_2} = 2 * m_s * B \quad (2.32)$$

$$M_{SO_2} = 2 * 0,005 * 1,8965 = 0,019 \left[\frac{t}{h} \right]$$

Apsolutna stvarna temperatura u ložištu iznosi T=1577,08K. Prema teoriji N.N. Semenova, Ya.B. Zeldovicha i D.A. Frakn-Kamentsky, količina (koncentracija) NO u dimnim plinovima, koji nastaje iz zraka, iznosi:

$$C_{NO,zr} = 2500 * \sqrt{\frac{(\lambda - 1) * V_{z,min}}{V_{pl}}} * e^{\left(\frac{-10800}{T}\right)} \quad (2.33)$$

$$C_{NO,zr} = 2500 * \sqrt{\frac{(1,08 - 1) * 10,515}{11,924}} * e^{\left(\frac{-10800}{1577,08}\right)} = 0,705 \left[\frac{g}{m_{n,pl}^3} \right]$$

Količina (koncentracija) NO u dimnim plinovima, koji nastaje iz dušika sadržanog u gorivu, iznosi:

$$C_{NO,g} = 10 * m * \frac{N_{red}}{V_{pl,red}} \quad (2.34)$$

$$N_{red} = \frac{m_{N(\%)}}{H_d} = \frac{1,5}{41,9555} = 0,0358 \left[\frac{\%}{MJ} \right] \quad (2.35)$$

$$V_{pl,red} = \frac{V_{pl}}{H_d} = \frac{11,924}{41,9555} = 0,284 \left[\frac{m_n^3}{MJ} \right] \quad (2.36)$$

Koeficijent m : - 0,2 za velika ložišta

- 0,4 za mala ložišta

$$C_{NO,g} = 10 * 0,4 * \frac{0,0357}{0,284} = 0,503 \left[\frac{g}{m_{n,pl}^3} \right]$$

Ukupna količina dušičnih oksida:

$$C_{NO} = C_{NO,zr} + C_{NO,g} = 0,705 + 0,503 = 1,208 \left[\frac{g}{m_{n,pl}^3} \right] \quad (2.37)$$

$$C_{NO} = 1208 * 10^{-6} \left[\frac{kg}{m_{n,pl}^3} \right]$$

Ukupna količina izlaznih dimnih plinova:

$$V_{pl,uk} = B * V_{pl} = 1896,5 * 11,924 = 22613,87 \left[\frac{m_n^3}{h} \right] \quad (2.38)$$

Ukupna količina emitiranog NO:

$$M_{NO} = C_{NO} * V_{pl,uk} = 1208 * 10^{-6} * 22613,87 = 27,32 \left[\frac{kg}{h} \right] \quad (2.39)$$

Ukupna količina NO₂:

$$M_{NO_2} = 1,53 * M_{NO} = 1,53 * 27,32 = 41,8 \left[\frac{kg}{h} \right] \quad (2.40)$$

Ukoliko računamo da u godini generator pare radi ukupno 7200 sati, pri uvjetima normalne proizvodnje pare 25 t/h, dobijemo slijedeće vrijednosti:

Tablica 2.4. Godišnje vrijednosti količine emisija plinova

	kg/h	t/godišnje
M _{CO2}	6121,5	44074,8
M _{SO2}	19	136,8
M _{NO2}	41,8	300,96

3. POSLJEDICE EMISIJE ŠTETNIH PLINOVA

Čovjek svojim postojanjem ima utjecaj na okoliš koji ga okružuje. Kroz povijest, kako je opća populacija i raširenost ljudske vrste rasla, tako je i sam utjecaj na okoliš postajao značajniji. Osim čovjeka, na okoliš ima utjecaj i priroda svojim djelovanjima kao što su vulkanske aktivnosti, oluje, požari i slične pojave koji štete ekosustavu.

Kada govorimo o utjecaju čovjeka na naš planet, on se očituje preobrazbom ekosustava (krčenje šuma, poljoprivredna industrija i sl.), uzgojem stoke za prehranu te samom industrijom koja koristi fosilna goriva za svoj rad. Ljudskom aktivnošću u industriji, izvore emisija možemo podijeliti na stacionarne (energetska i industrijska postrojenja), pokretne (automobili, brodovi, radni strojevi) te fugalne (razna propuštanja iz pumpi, ventila, brtvenica, cjevovoda i dr.). [2]

Izgaranje je kemijski proces oksidacije gorivih sastojaka te kao rezultat dobivamo oslobađanje topline. Izgaranje je najveći uzrok emisije štetnih plinova u atmosferu uzrokovan ljudskom djelatnošću. Na sam sastav štetnih sastojaka dimnih plinova iz procesa izgaranja najviše ima utjecaj sastav goriva, način izgaranja te sekundarni procesi u atmosferi.

Najveći onečišćivači atmosfere su:

- Sumporni oksidi (SO_x)
- Dušični oksidi (NO_x)
- Ugljični oksidi (CO, CO_2)
- Čestice
- Ozon (O_3)
- Živa (Hg)
- Iparivi organski sastojci (VOC)
- Olovo (Pb)

Globalno zagrijavanje je prepoznato kao globalna prijetnja koja ne poznaje granice država, a kao takva iziskuje suradnju svih zemalja svijeta. Nekontroliranim zagađivanjem atmosfere, pridonijeli smo globalnom zagrijavanju koje trenutno iznosi $0,2^\circ\text{C}$ po desetljeću uzrokovano ljudskim djelovanjem. U razdoblju 2011.-2020. imali smo najtoplije desetljeće otkako postoje mjerenja, a uzevši podatak da je 2019. godine prosječna temperatura bila iznosila

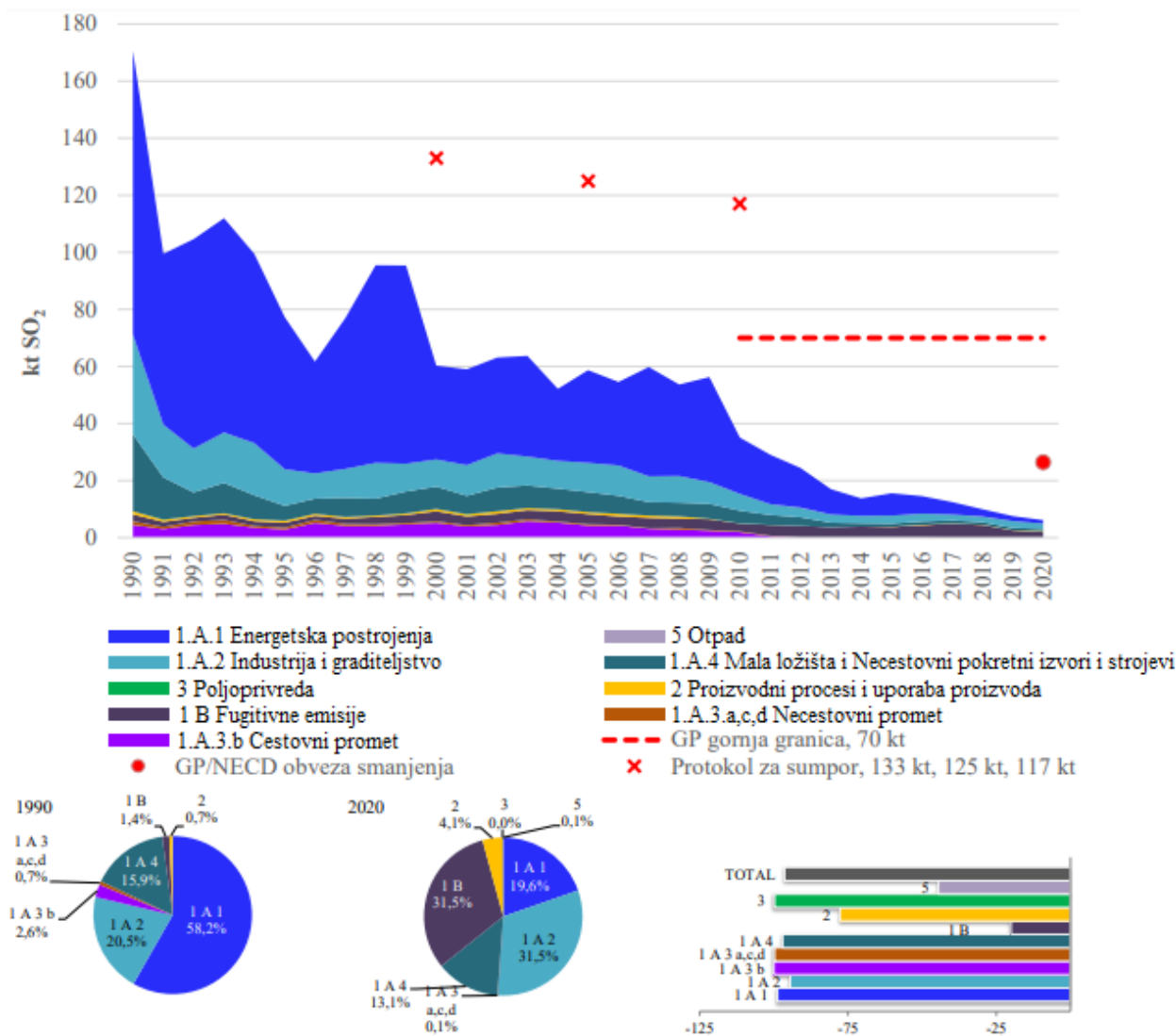
1.1°C više nego u predindustrijskom razdoblju, a porast od 2°C bi učinio iznimnu štetu okolišu i našem zdravlju, vidljivo je da je zaista potrebno reagirati ako želimo imati dobru budućnost. [3]

3.1. Sumporni oksidi

Sumporov (IV) oksid (SO_2) otrovan, bezbojan i za dišni kanal nadražujući plin, neugodna mirisa, nastaje uglavnom kao produkt izgaranja goriva koje sadrži sumpor. Velik dio (>90%) sumpora iz goriva pretvara se u SO_2 , pri čemu se dio toga u atmosferi pretvara u sulfate SO_4 , a manji dio postaje SO_3 koji u reakciji s H_2O prelazi u SO_4 . Sumporni oksidi su uz dušične, glavni uzročnici kiselih kiša.[2]

Najveća količina sumpornih oksida nastaje izgaranjem ugljena kao goriva za proizvodnju električne energije. U ugljenu sumpor se nalazi u spoju željezova disulfida (FeS_2). Visoko sumporni ugljen sadrži 2-5% sumpora, dok nisko sumporni ugljen manje od 1%. Osim izgaranjem ugljena, zagađenje sumporovim emisijama imamo i prilikom korištenja drugih oblika fosilnih goriva, procesom rafiniranja nafte, pri proizvodnji sumporne i sumporaste kiseline i sl.[5]

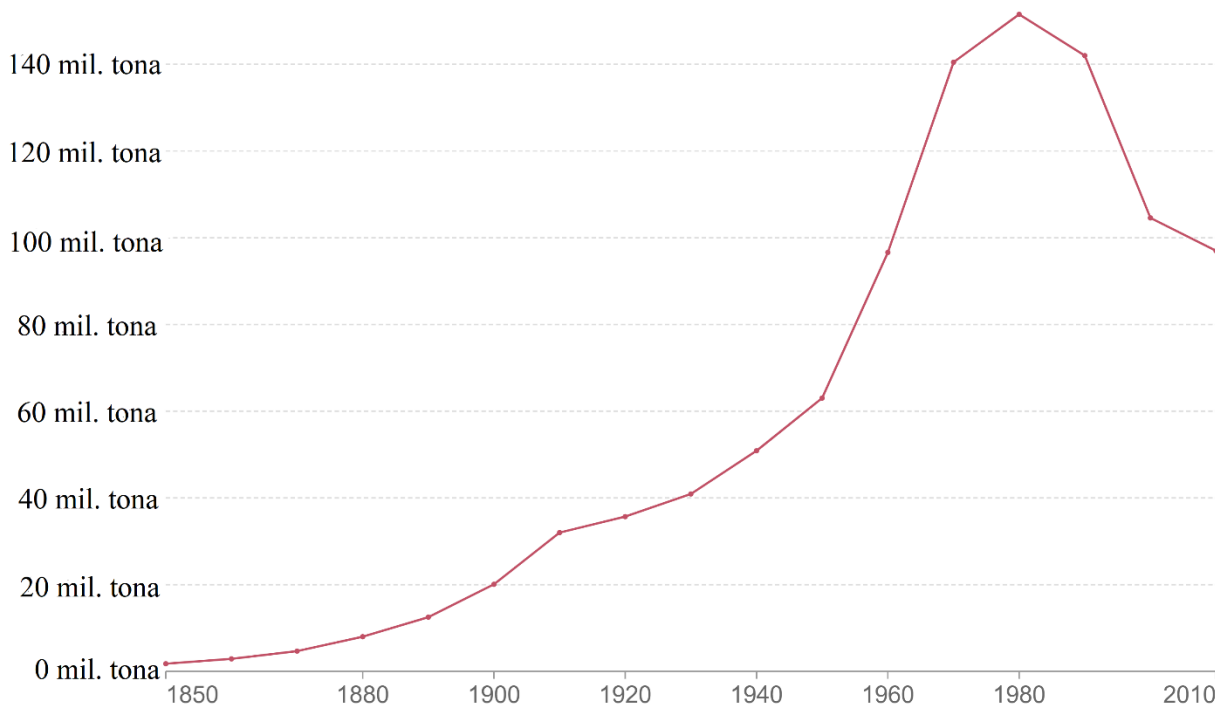
Pošto su emisije sumpornih oksida štetne za okoliš, cilj je pronaći metode kojima ćemo smanjiti te emisije. Same metode se dijele na dva područja. To su odvajanje sumpora iz goriva te izdvajanje sumpornih spojeva iz dimnih plinova. Kroz zadnjih nekoliko desetljeća industrija je bila vrlo uspješna po pitanju smanjenja emisija sumpornih spojeva u atmosferu.



Slika 3.1. Emisija SO₂ (kt/god) i postotni udio po sektoru i promjene u emisiji SO₂ u RH [4]

Vrlo jasno se može uočiti na slici 3.1 snažan trend smanjenja emisija SO_x na području republike hrvatske i u svijetu na slici 3.2. Usporedimo li godinu 1990. i 2020. vidljiv je snažan pad emisija 96,4%, dok u periodu 2019.-2020. imamo pad od 19,1%. Gledajući samo godinu 2020., čak 95,8% emisija je dolazilo iz energetske postrojenja što samo za sebe govori koliko je proizvodnja energije veliki zagađivač. Od toga, 19,6% otpada na sama energetska postrojenja, 31,5% industrija i graditeljstvo, 31,5% fugitivne emisije iz goriva te 13,1% mala ložišta. Zanimljiv je podatak da se od 1990. godine u sektoru „Proizvodni procesi i uporaba proizvoda“ emisija smanjila za 77,7% zbog zaustavljanja proizvodnje aluminija, čađe, celuloze i papira te smanjenja proizvodnje sumporne kiseline. Postojeći trendovi rasta u sektoru

„Rafiniranja/skladištenja“ rezultat su izgradnja proizvodnih postrojenja sumpora 1997. i 2008. u rafinerijama. [4]



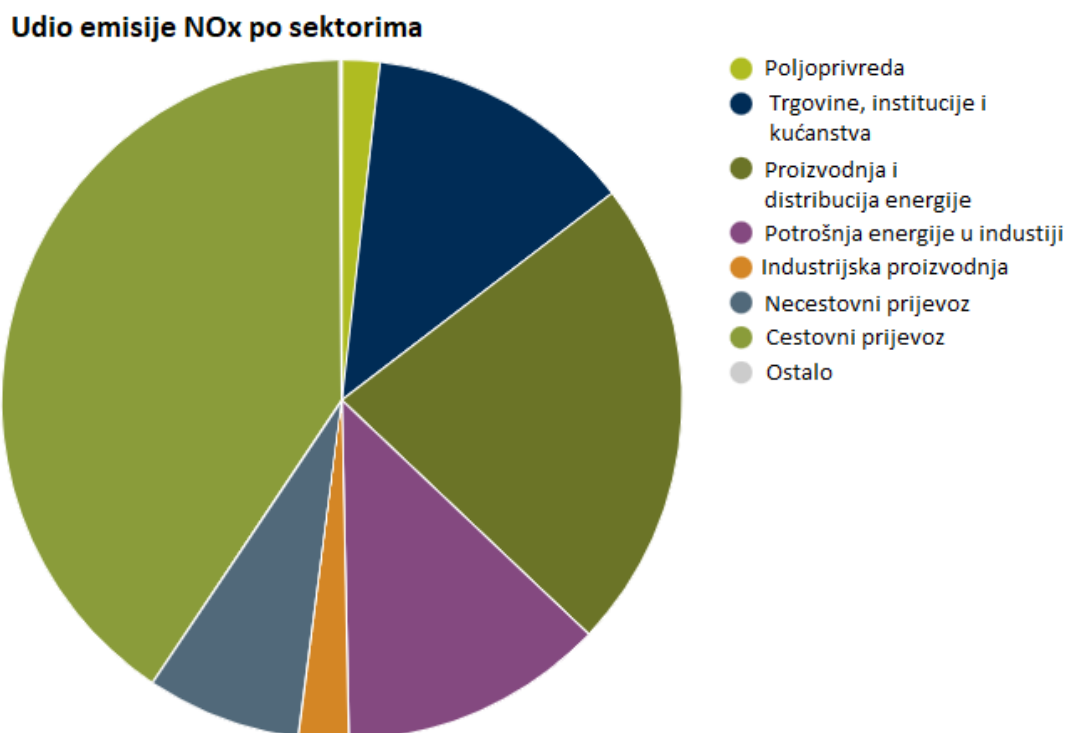
Slika 3.2. Globalna godišnja emisija SO₂ [6]

Jedan od glavnih razloga općenitog smanjenja sumpornih emisija jest u tome što se prešlo s visoko sumpornih na nisko sumporna goriva. Također, govoreći o prvoj polovici 90-ih godina, trajala je borba za hrvatsku neovisnost, pa je u tom periodu došlo do pada potrošnje goriva i općenite industrijske proizvodnje te shodno tome i pada emisija u atmosferu.

3.2. Dušični oksidi

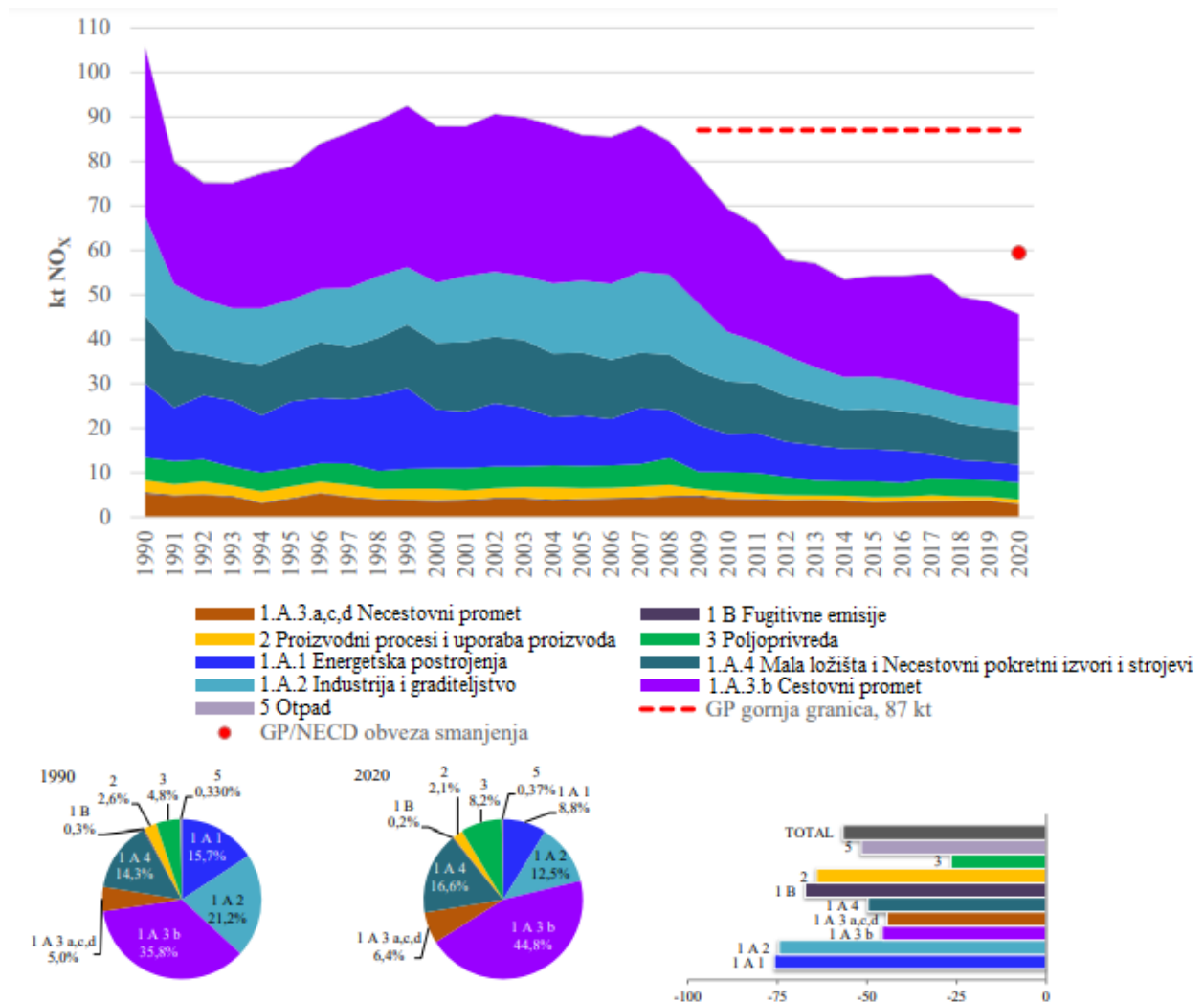
Mehanizam formiranja oksida dušika bio je tema mnogih istraživanja zadnjih desetljeća. Došlo je do spoznaje da su dušikovi oksidi NO_x (NO i NO₂) značajan polutant koji utječe i na okoliš (često u obliku kiselih kiša), ali i vrlo štetno na zdravlje čovjeka. Posebno je to značajno za gradove gdje je povećana emisija dušikovih oksida i gdje nerijetko dolazi do pojave smoga uzrokovanog NO_x plinovima. Još jedan vrlo štetan utjecaj NO_x jest utjecaj na količinu ozona u stratosferi te na stvaranje prizemnog sloja ozona u troposferi.

Od kraja 90-ih godina, udio prodaje dizelskih vozila u Europi je bio u snažnom rastu, što je uveliko povećalo emisiju NOx plinova jer dizelski motori, u odnosu na benzinske, emitiraju značajno više dušičnih oksida. Razlog snažnog rasta prodaje dizelskih vozila stoji i dijelom u poreznom sustavu gdje se emisija CO₂ uzima kao referentni podatak o ekologiji vozila, a benzinski motori su oni koji emitiraju više CO₂ od dizelskih. Ovo je dobar pokazatelj koliko je politika važan faktor u uspješnosti provedbi ekoloških politika.



Slika 3.3. Udio emisije NOx po sektorima EU u 2011. godini [7]

Na slici 3.3 vidljivo je da je sektor cestovnog prijevoza najveći polutant dušičnim oksidima i sam iznosi 47%, dok drugi najveći polutant jest proizvodnja i distribucija energije s 27%. U periodu od ranih 90-ih pa do 2011. godine najveći pad emisije NOx je zabilježen u cestovnom prometu (48%) neovisno o činjenici da je sam cestovni promet u tom periodu rastao zahvaljujući primjeni katalizatora u automobilima (zbog zakonskih regulativa „Euro“ norme).[7]



Slika 3.4. Emisija NO_x (kt/god) i postotni udio po sektoru i promjene u emisiji NO_x u RH [4]

Govoreći o emisijama dušičnih oksida u Republici Hrvatskoj, vidljiv je trend pada samih emisija na slici 3.4. Ponovno je vidljiv prvi pad 90-ih godina zbog ratnih zbivanja koja su uzrokovala pad gospodarske aktivnosti te smanjenje cestovnog prometa, no po završetku rata dolazi do oporavka gospodarske aktivnosti te ponovnog rasta emisija sve do početka gospodarske krize 2007 godine. Govoreći u brojkama, od 1990. do 2020. imamo ukupan pad od 56,7% emisije NO_x, te 5,6% u odnosu na 2019. Glavni izvor u 2020. godini je bio energetska sektor s 40,9 kt (89,3%), a glavni izvor energetskog sektora bio je cestovni promet s 44,8% ukupne emisije NO_x. [4]

NO jest produkt izgaranja svih fosilnih goriva te ovisi o pretičku zraka, količini dušika u gorivu te temperaturi plamena tijekom izgaranja. Sam dušikov monoksid NO pod djelovanjem sunčevih zraka uz prisustvo raznih organskih spojeva te fotokemijskih efekata brzo oksidira u NO₂. Dušik sam po sebi nije goriva tvar i dušični oksidi nisu produkt izgaranja već produkt kemijskih reakcija dušika iz goriva i kisika iz zraka. Pri temperaturama iznad 1000K nastaju dušični oksidi endotermnom reakcijom. Kemijskim reakcijama dušika i kisika prilikom procesa izgaranja dolazi do pojave i drugih oblika dušičnih oksida kao što su didušikov oksid (N₂O) i didušikov pentoksid (N₂O₅). Iako nastaju u vrlo malim količinama, imaju značajno negativan utjecaj na atmosferu i efekt staklenika. [2]

Prvi značajniji rad na proučavanju NO_x emisija proveo je J.B. Zeldovič 1946., postavivši mehanizam termičke tvorbe NO, danas poznato kao Zeldovičev NO. 1979 godine Fenimore predstavlja promptnu tvorbu NO kao nadogradnju na Zeldovičev mehanizam termičke tvorbe NO. U novije vrijeme znanstvenici su identificirali nove načine tvorbe NO i drugih dušičnih oksida.

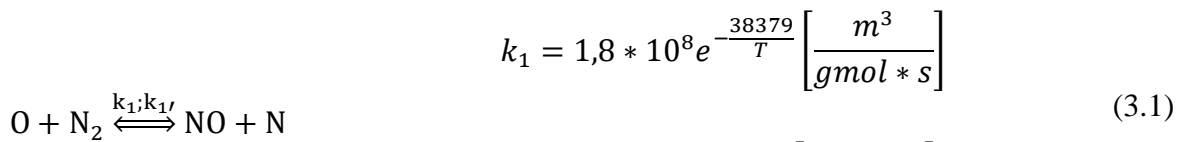
Razlikujemo četiri različita procesa nastajanja dušikovih oksida:

- Termička tvorba NO (Zeldovičev NO)
- Promptni NO (Fenimore NO)
- NO iz dušikovog oksida N₂O
- Pretvorba dušika iz goriva u NO

Kada govorimo o mjerama sprječavanja tvorbe NO_x emisija, možemo ih podijeliti u dvije skupine: primarne mjere (smanjenje emisija u samom procesu izgaranja) i sekundarne mjere (pretvorba NO_x u plinovima izgaranja u bezopasne spojeve).

3.2.1. Termički NO

Prilikom izgaranja čistog goriva (koji ne sadrži dušik) sa zrakom (koji sadrži dušik), NO je formiran mehanizmom termičkog NO prema Zeldoviču koji nastaje slijedećim elementarnim reakcijama:



$$k_1 = 1,8 * 10^8 e^{-\frac{38379}{T}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{gmol} * \text{s}} \right]$$

$$k_{1'} = 3,8 * 10^7 e^{-\frac{425}{T}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{gmol} * \text{s}} \right]$$



$$k_2 = 1,8 * 10^4 e^{-\frac{4680}{T}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{gmol} * \text{s}} \right]$$

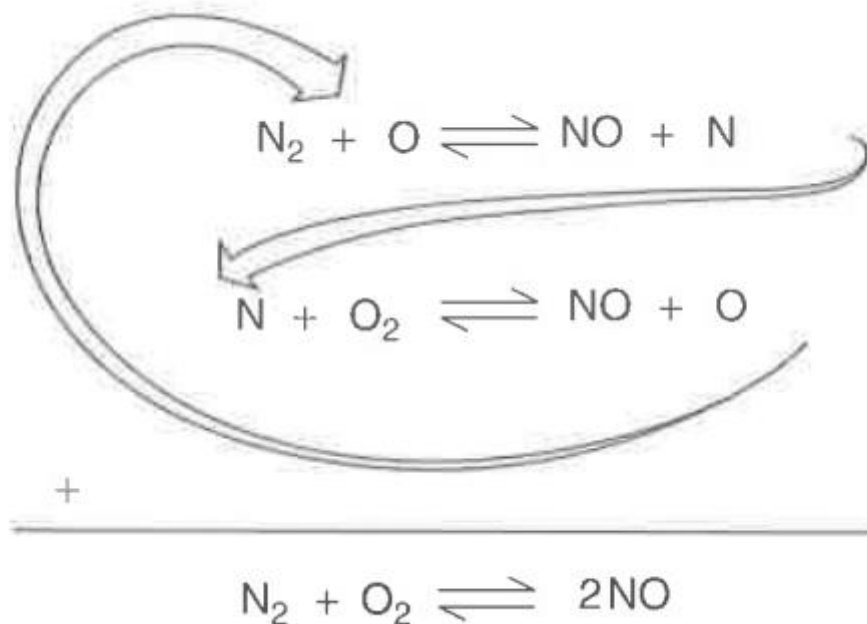
$$k_{2'} = 3,81 * 10^3 e^{-\frac{20820}{T}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{gmol} * \text{s}} \right]$$



$$k_3 = 7,1 * 10^7 e^{-\frac{450}{T}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{gmol} * \text{s}} \right]$$

$$k_{3'} = 1,7 * 10^8 e^{-\frac{24560}{T}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{gmol} * \text{s}} \right]$$

Razlog za naziv termički NO leži u činjenici da prva reakcija 3.1 ima jaku trostruku vezu N_2 pa stoga posjeduje veliku energiju aktivacije (319 kJ/mol) i odvija se dovoljno brzo samo kod visokih temperatura. Pošto jednačba 3.1 ima relativno nisku brzinu odvijanja reakcija, ona je ta koja određuje brzinu odvijanja reakcije pri tvorbi termičkog NO.



Slika 3.5. Priroda mehanizma stvaranja termičkog NO [8]

Pri temperaturama iznad 1000K dešava se disocijacija kisika gdje se molekula kisika (O₂) rastavlja na dva elementarna atoma kisika (O). Potom kao što je prikazano na slici 3.5 slobodan atom kisika može prekinuti stabilnu vezu unutar molekule dušika N₂ iz čega dobivamo molekulu dušikovog monoksida NO i atom dušika N. Potom, molekula kisika (O₂) dobivena iz zraka, reagira sa slobodnim atomom dušika gdje ponovno dobivamo molekulu NO te slobodan atom kisika. U samom ložištu nastaje dušični oksid u obliku NO (>95%). Kada govorimo o NO₂, on nastaje samom oksidacijom NO u atmosferi nakon izlaska iz dimnjaka. [2]

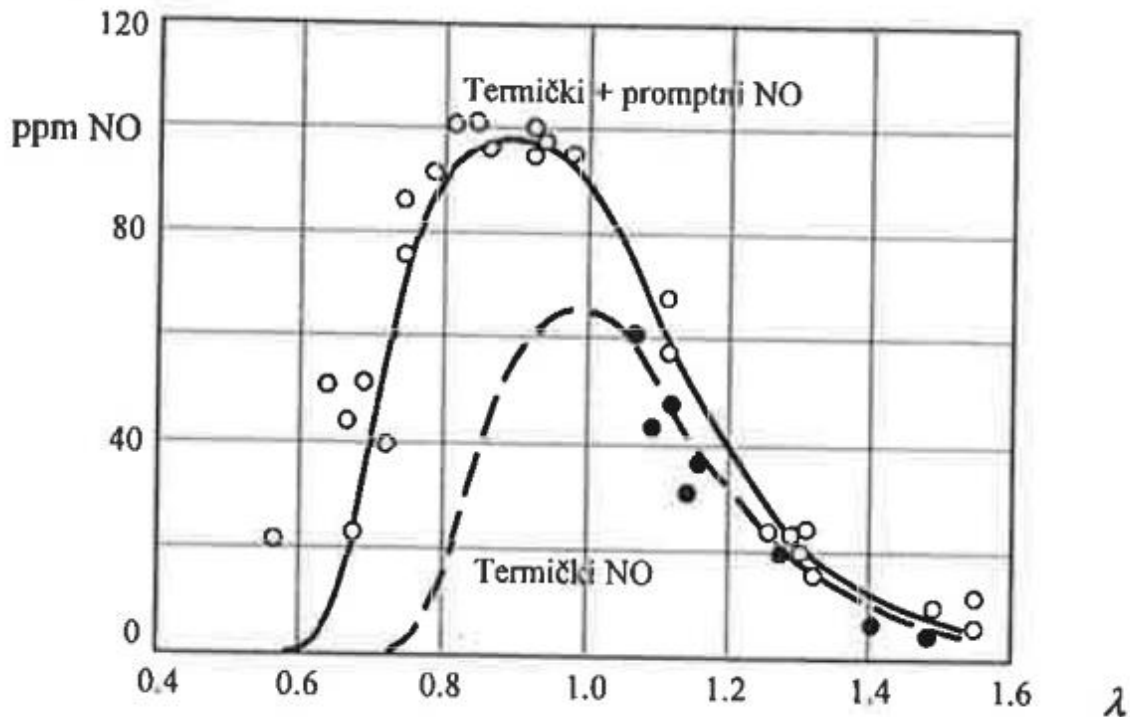
Iako obično možemo vrlo precizno odrediti količinu H₂O i CO₂, vrlo često može doći do pogreške u izračunu emisije NO pa se zbog toga javlja pogreška u izračunu u odnosu na stvarnu vrijednost jer se rezultati proračuna dobivaju primjenom uvjeta kemijske ravnoteže. Razlog tome je taj što je postizanje ravnoteže reakcije 3.1 toliko sporo da je za njezino postizanje potrebno mnogo vremena, a to vrijeme je dosta duže od vremena zadržavanja u području blizu fronte plamena koje je obično u okviru od nekoliko milisekundi. Smanjenje emisija NO moguće je ostvariti smanjenjem temperature i smanjenjem koncentracija kisika ili dušika. Koncentracija dušika može biti mjerena prilično precizno, a koncentraciju kisika možemo odrediti iz koncentracije H₂O, O₂ i H₂, koji su lako i dobro mjerljivi. Zbog koeficijenta brzine reakcije *k*₁ koji je beznačajan pri temperaturama nižim od 1700K, do tvorbe termičko NO dolazi tek pri višim temperaturama.

3.2.2. Promptni NO

Fenimore je otkrio da postoji određena količina NO koja nastaje momentalno (promptno) u zoni plamena prije nego što se uopće uspostave uvjeti (vremenski period) za termički NO. Studije su pokazale da je promptni NO u plamenu formiran prvenstveno slijedom reakcija uzrokovanih brzom reakcijom ugljikovodičnih radikala (CH, CH₂, C₂, C₂H, C) s molekulom dušika te tako stvara cijanovodičnu kiselinu (HCN) koja odmah dalje reagira i tvori NO. Nadalje, reakcijski mehanizam promptnog NO je od najveće važnosti kod goriva ugljikovodika, ponajviše u uvjetima bogate smjese. Razlog je taj što se acetilen C₂H₂, koji je prethodnik radikala CH, akumulira u uvjetima bogate smjese te promptni NO nastaje jače u plamenu bogate smjese. [8]



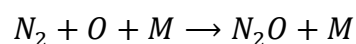
Na slici 3.6 prikazana je tvorba NO tijekom izgaranja metana pri homogenim uvjetima u reaktoru, u homogenoj smjesi. Provode se proračuni za čisto termički mehanizam i za potpuni mehanizam, tako da razlika između ukupnog i termičkog NO postoji radi promptnog NO. Za reakciju 3.4, energija reakcije iznosi između 75 i 92 kJ/mol i u usporedbi s 319 kJ/mol potrebnog za termički NO je manja, što rezultira činjenicom da je za promptni NO potrebna niža temperatura, već od 1000K pa na više.[9]



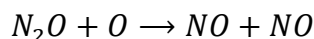
Slika 3.6. Tvorba NO u ovisnosti stehiometrijskog omjera [9]

3.2.3. NO iz dušikova oksida N₂O

U uvjetima gorivom siromašnog izgaranja, N₂O je važan dušikov oksid koji je prisutan kratak vremenski period u vrućim uvjetima plinova izgaranja, a glavne reakcije stvaranja N₂O uključuju NO i razne radikale koji sadrže dušik. Tvorba NO iz dušikova oksida N₂O u korelaciji je s mehanizmom gdje atomi kisika O napadaju molekule dušika N₂. Ta reakcija uz prisustvo neke inertne molekule M, dobijemo kao rezultat N₂O.[8]



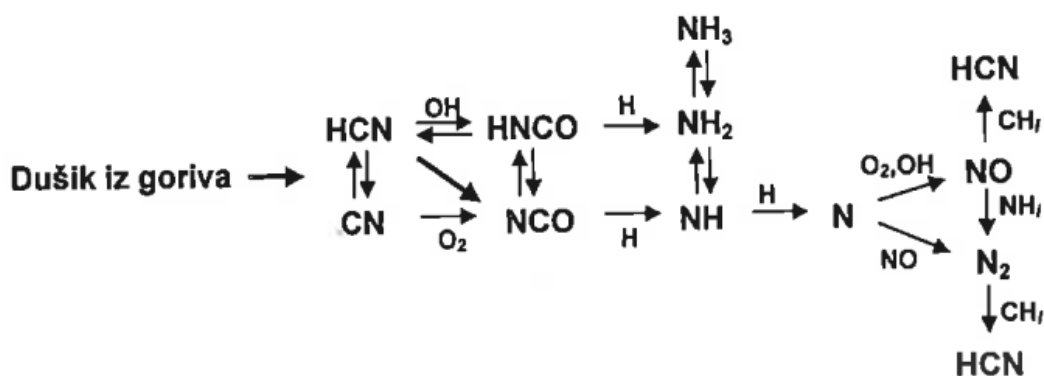
Nakon toga, dobiveni dušikov oksid N₂O može uz slobodan atom kisika tvoriti NO.



Samo dobivanje NO iz N₂O je po količini i udjelu u ukupnoj emisiji NO vrlo mala, stoga se vrlo često zanemaruje. U slučaju siromašne smjese, mala je vjerojatnost formiranja CH, tako da je stvaranje promptnog NO smanjena, no smanjeno je i stvaranje termičkog NO jer su postignute temperature smanjene. Stoga preostaje samo stvaranje NO iz N₂O, a ta reakcija ima nisku energiju aktivacije pa se shodno tome odvija pri nižim temperaturama. Stoga je ova tvorba NO primarna u homogenim smjesama siromašnih gorivom.[9]

3.2.4. Pretvorba dušika iz goriva u NO

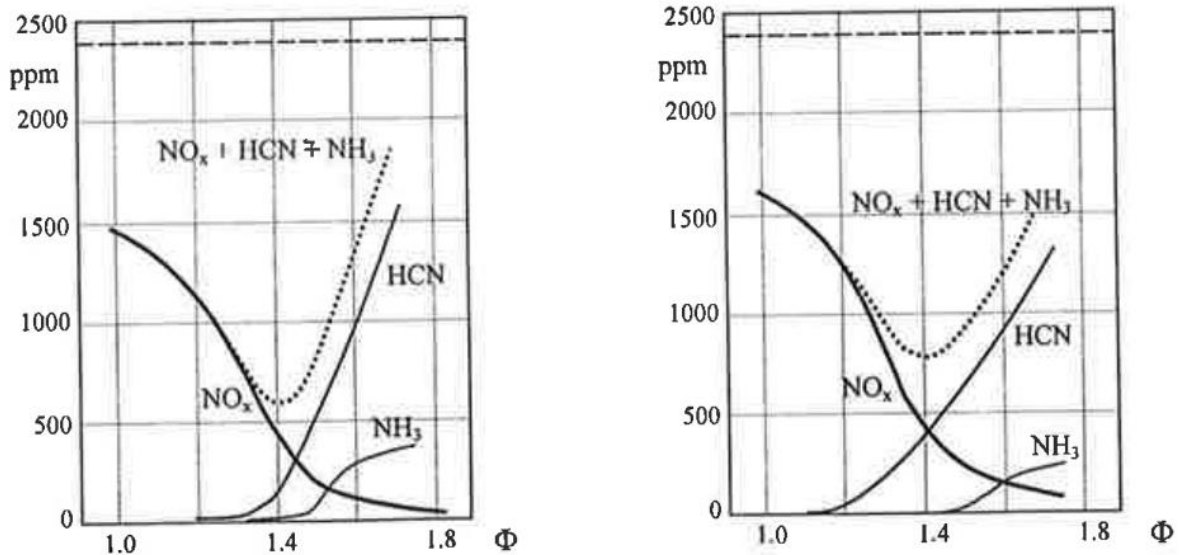
U fosilnim gorivima (ugljen i goriva dobivena iz ugljena), dušik je prisutan kao kemijski vezan dušik. To je primaran izvor proizvodnje dušikovih oksida koji nastaju tijekom procesa izgaranja. Kao što je već spomenuto, stupanj pretvorbe dušika vezanog u gorivu u NO uvelike ovisi o lokalnim uvjetima izgaranja (stehiometrijski omjer i temperatura) te naravno početnoj količini dušikovih spojeva u smjesi gorivo zrak. Za taj proces je uobičajeno da se dušik iz goriva veže u iznimno brzim reakcijama u amonijak (NH₃) i kiselinu HCN. Zbog same polagane brzine odvijanja reakcija, ne može se govoriti o kinetici reakcija, a reakcije koje određuju brzinu su reakcije N atoma (Slika 3.7).



Slika 3.7. Shema reakcija za tvorbu NO iz dušika vezanog u gorivu [9]

Za razumijevanje procesa pretvorbe dušika iz goriva u NO, uzmimo plamen propana u zraku kao primjer za promatranje. Samom propanu je dodan metilamin CH₃-NH₂ u koncentraciji 2400ppm (Slika 3.8). Promatranjem dobivenih grafova, uviđamo da se pri siromašnim smjesama goriva ($\phi < 1$) veći dio dušika pretvori u NO, a manji u N₂. U slučaju kada imamo smjesu bogatiju gorivom ($\phi > 1$) tada dolazi do smanjenja tvorbe NO, ali se povećava tvorba spojeva kao što su

HCN i NH₃, no oni kasnije u atmosferi oksidiraju i opet dobivamo spoj NO. Detaljnijim proučavanjem grafa, možemo vidjeti da je u uvjetima bogate smjese, oko stehiometrijske vrijednosti $\phi=1,4$, količina emitiranih štetnih tvari najmanja te se tada najveća količina dušika iz goriva pretvara u molekularni dušik N₂. [9]

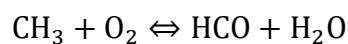


Slika 3.8. Tvorba spojeva dušika u plamenu propana i zraka za različite stehiometrijske omjere; rezultati mjerenja (lijevo) i rezultati simulacije (desno) [9]

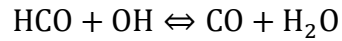
3.3. Ugljični oksidi

3.3.1. Ugljični monoksid

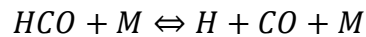
Ugljikov monoksid (CO) je nekorozivan plin bez boje, mirisa i okusa. On je uzrok nepotpunog izgaranja goriva, uglavnom u automobilima, pećima u kućanstvu i industriji, izgaranje biomase i sl. Njegova emisija ovisi o vrsti goriva, pripremi goriva za izgaranje, načinu izgaranja, konstrukciji uređaja izgaranja. Uz to, CO je za život čovjeka vrlo opasan, a njegova posebnost krije se u izostanku mirisa i teškom prepoznavanju. Sama tvorba ugljikovog monoksida dosad nije u potpunosti razjašnjena. Uglavnom se smatra da je visoko-temperaturna oksidacija metilnog radikala uzrok reakcije:



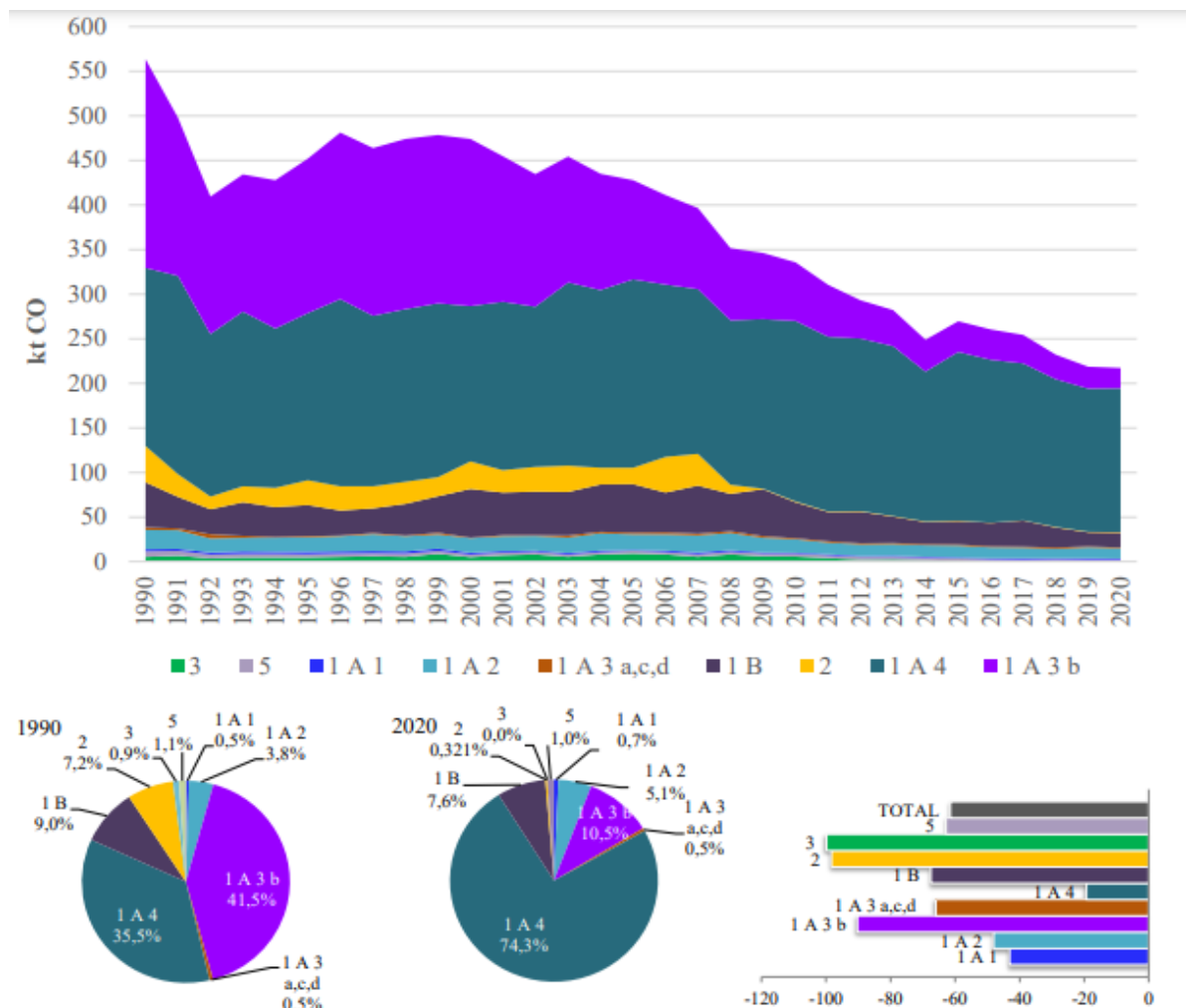
Potom se pretpostavlja sljedeća reakcija:



Još jedna je mogućnost:



Govoreći o aktualnim podacima za Republiku Hrvatsku, emisija CO je 2020. iznosila 217,2 kt te se smanjila za 61,5 % u odnosu na 1990. i 0,7 % u odnosu na 2019. Energetski sektor emitira najviše CO s čak 98,7 % u 2020. a od toga na izgaranje goriva u malim ložištima otpada čak 74,3 %, a na cestovni promet 10,5 %, 76 % na rafiniranje/skladištenje te 5,1 % na iz izgaranja goriva u graditeljstvu i industriji. Najviše je doprinosa smanjenju emisije CO od 1990. doprinio cestovni promet radi uvođenja trostaznih katalitičkih konvertera. Poboľšanjem kvalitete goriva koji se koristi u industriji, ali i zamjene nekih goriva, došlo je i do pada emisija CO.



Slika 3.9. Emisija CO (kt/god) i postotni udio po sektoru i promjene u emisiji CO[4]

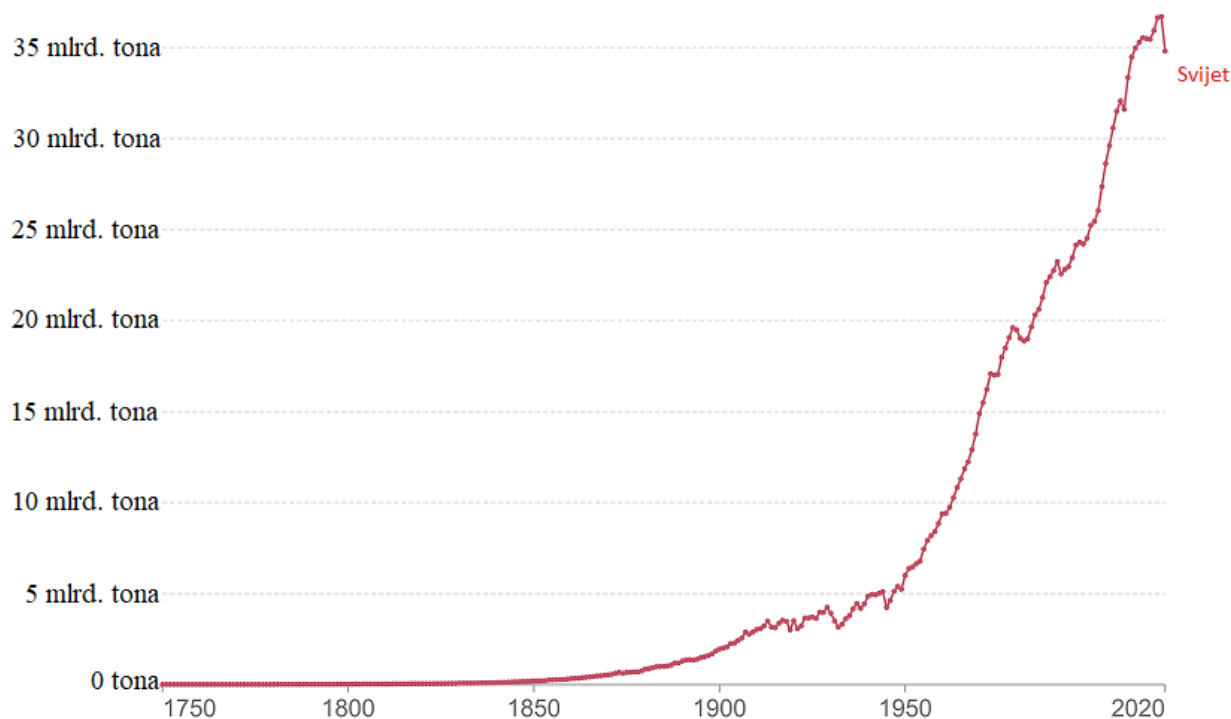
Legenda za Sliku 3.9:

- 1.A.1 Energetska postrojenja,
- 1.A.2 Industrija i graditeljstvo,
- 1.A.3.b Cestovni promet,
- 1.A.3.a,c,d Necestovni promet (LTO zračni, željeznički i domaći pomorski i unutarnja plovidba)
- 1.A.4 Mala ložišta i necestovni pokretni izvori i strojevi,
- 1 B Fugitivne emisije,
- 2 Proizvodni procesi i uporaba proizvoda,
- 3 Poljoprivreda
- 5 Otpad

3.3.2. Ugljični dioksid

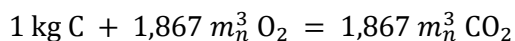
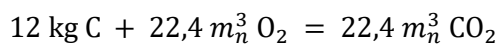
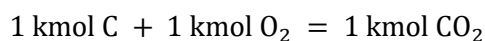
Ugljikov dioksid (CO_2) je kemijski spoj dvije molekule kisika povezanih dvostrukom vezom s jednom atomom ugljika. Plin bez boje, okusa i mirisa, teži od zraka. S vodom može stvoriti ugljičnu kiselinu (H_2CO_3). Iako CO_2 u atmosferi ima udio tek 0,03%, jedan je od najpoznatijih stakleničkih plinova, koji je ujedno prirodan i potreban jer između ostalog nužan je za regulaciju temperature na zemlji. Iako je njegova prisutnost nužna za prirodnu ravnotežu na Zemlji, industrijskom revolucijom, čovjek je značajno povećao njegovu emisiju u atmosferu i poremetio prirodnu ravnotežu.

Pogledavši *sliku 3.10.* možemo uvidjeti kontinuirani rast emisije CO_2 , ali od 1950. godine kada je bilo emitirano godišnje ukupno 6 milijardi tona CO_2 dolazi do snažnog rasta i do danas je naraslo na godišnju emisiju od preko 35 milijardi tona CO_2 godišnje.[6]



Slika 3.10. Ukupna emisija CO₂ u svijetu u milijardama tona.[6]

Ugljikov dioksid je neizbježan produkt izgaranja fosilnih goriva i zbog toga što je potreban za prirodnu ravnotežu, nije klasičan uzročnik onečišćenja okoliša. U nastavku slijedi stehiometrijska jednadžba izgaranja: [2]



3.4. Čestice

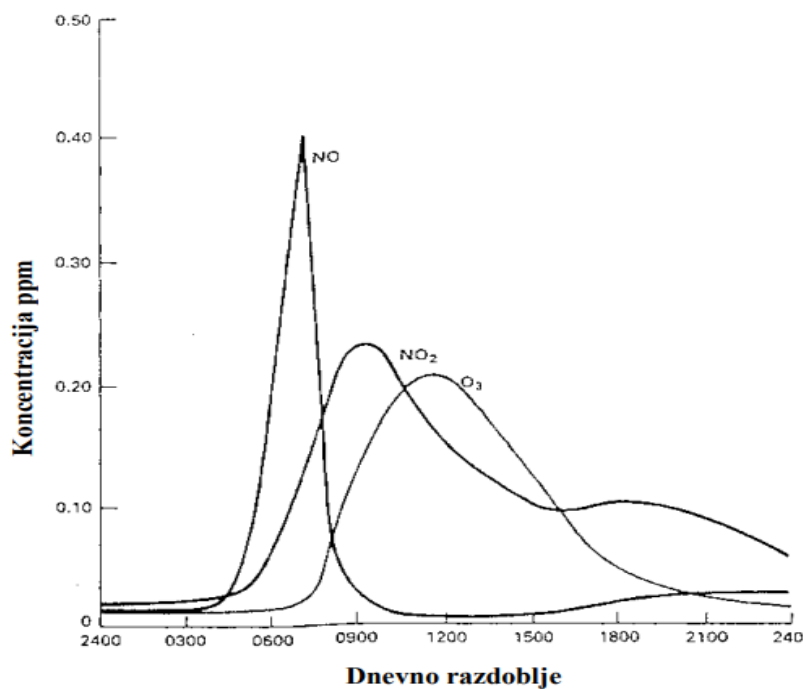
Čestice su jedan od oblika onečišćenja koje po količini spada u manje (do 5 %). Na količinu, veličinu i sastav emitiranih čestica utječu vrsta goriva, pogonski uvjeti, konstrukcija ložišta i kvaliteta filtera korištenih za hvatanje čestica. Sastavu čestica ovisi o vrsti goriva. Za ugljen vrijedi da se čestice sastoje od ugljika, spojeva aluminija, silicija i željeza, tragova klora i

žive, dok za loživo ulje uz ugljik, imaju spojeve metala vanadija, željeza, bakra.[2] Govoreći o česticama koje onečišćuju okoliš, vrlo su malene, promjer im se mjeri u mikronima (mikrometar, 10^{-6} m). Pod velike čestice se smatraju one veće od 10 mikrona, dok one male budu manje od jednog mikrona. One čestice koje se uzimaju u obzir kao vrlo opasne su one veličine 0,7-7 mikrona. Nažalost, upravo te koje su najštetnije za ljudsko zdravlje teško se uhvate filterima.[5]

3.5. Ozon

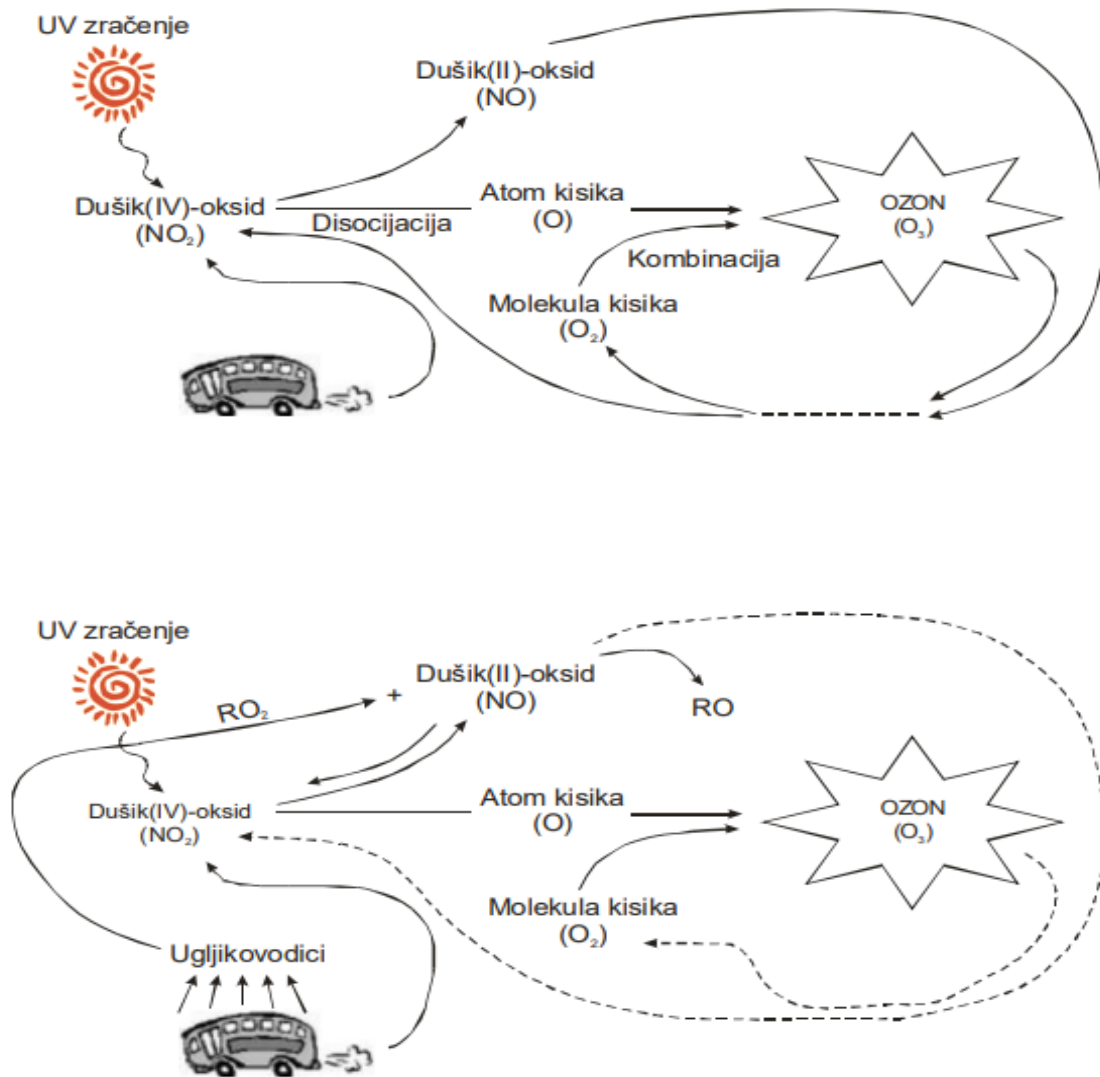
Bezbojan plin koji sadrži samo tri molekule kisika (O_3), inače intenzivnog mirisa. Sastavni je dio atmosfere, najviše se nalazi u stratosferi (okvirno 90%, čini ozonski omotač koji se nalazi na visinama od 15km do 35km) te u troposferi. Ozon je prirodan sastojak atmosfere koji doprinosi prirodnoj ravnoteži, no čovjek je svojim djelovanjem poremetio tu ravnotežu. Iako je sam ozon istog sastava u oba sloja atmosfere, njegovo djelovanje je različito.

Stratosferski ozon je ozon koji služio kao zaštita života na zemlji jer sprječava prodor štetnih UV zraka sunca. On nastaje tako da se koristi energija sunčeva zračenja za razbijanje molekula kisika na elementarno stanje, pa slobodni atomi kisika idu u vezivanje s ostalim molekulama kisika i tako tvore nestabilnu troatomnu molekulu ozona (O_3) koja zbog svoje nestabilnosti se raspada i ponavlja isti ciklus. Problem se pojavljuje kada zbog ljudskog djelovanja kada dolazi do smanjenja stratosferskog ozona uslijed katalitičkog djelovanja u sprezi s atomima klora koji se nalaze u ispuštenim klorflorugličnih spojeva. U posljednjih 60 godina, količina prizemnog sloja ozona je porasla za 200%. [10] Taj troposferski ozon je ključan sastojak smoga koji je česta pojava ljeti u velikim gradovima.



Slika 3.11. Dnevna oscilacija promjene koncentracije ozona dušičnih oksida tijekom dana [2]

Sam troposferski ozon je opasan po zdravlje ljudi, neki već u vrlo malim količinama osjete nadraživanje očiju (0.05-0.1 ppm) ili smetnje pri disanju (<1 ppm). Na visinama od 25km, nalazi se smrtna količina ozona od 10 ppm. Sistem stvaranja prizemnog sloja je slikovito prikazan na slici 3.12.



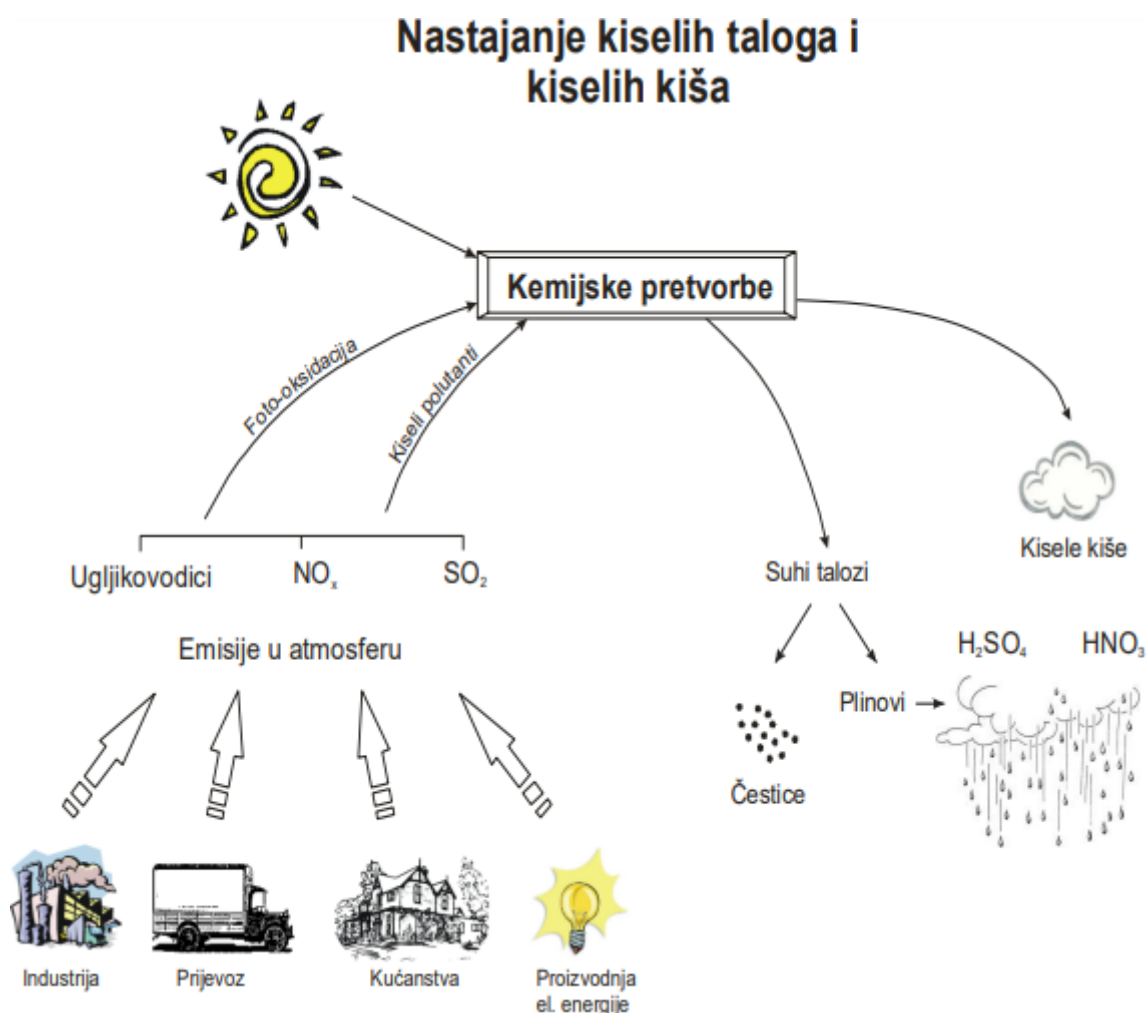
Slika 3.12. Proces nastajanja prizemnog sloja ozona [2]

3.6. Iparivi organski sastojci

U zraku su prisutni razno razni organski spojevi od kojih okvirno 50% proizlaze iz razno raznih ugljikovodika. Najzastupljeniji je metan (CH_4). Oni isparivi organski spojevi koji su reaktivni, dokazano su i kancerogeni. Izvori isparivih organskih spojeva se uglavnom odnose na transport, kemijska i petrokemijska industrija, ugljenokopi, odlagališta otpada, prirodni izvori, i ostalo.[2]

3.7. Kisele kiše

Kako je već spomenuto, sumporni i dušični oksidi s vodom tvore sumporne i dušične kiseline. Te kiseline koje se nalaze u atmosferi, talože se kao vlažna ili kao suha. Pod vlažna spadaju kisele kiše, magla te snijeg, dok suha taloženja budu u obliku kiselih plinova ili čestica (Slika 3.13.). Ujedno u samom stvaranju kiselih kiša sudjeluju i ugljikovodici. Govoreći o pH vrijednosti padalina, normalna vrijednost iznosi 5,5-6 pH, dok kod kiselih padalina ta vrijednost iznosi 3-5 pH, što je značajno kiseliije. Posljedice kiselih kiša su vidljive na ljudskom zdravlju, koje često bude ugroženo konzumacijom hrane koja je uzgojena u kiselom okruženju. Također biljni svijet trpi velike posljedice kiselih kiša što se može često vidjeti na ogoljelim šumama u okruženju industrijskih područja što narušava prirodnu ravnotežu, a ujedno pospešuje korozijsko/erozijsko djelovanje na tlo.



Slika 3.13. Prikaz procesa stvaranja kiselih kiša [2]

4. TEHNIKE SMANJENJA EMISIJE ŠTETNIH SASTOJAKA U ATMOSFERU

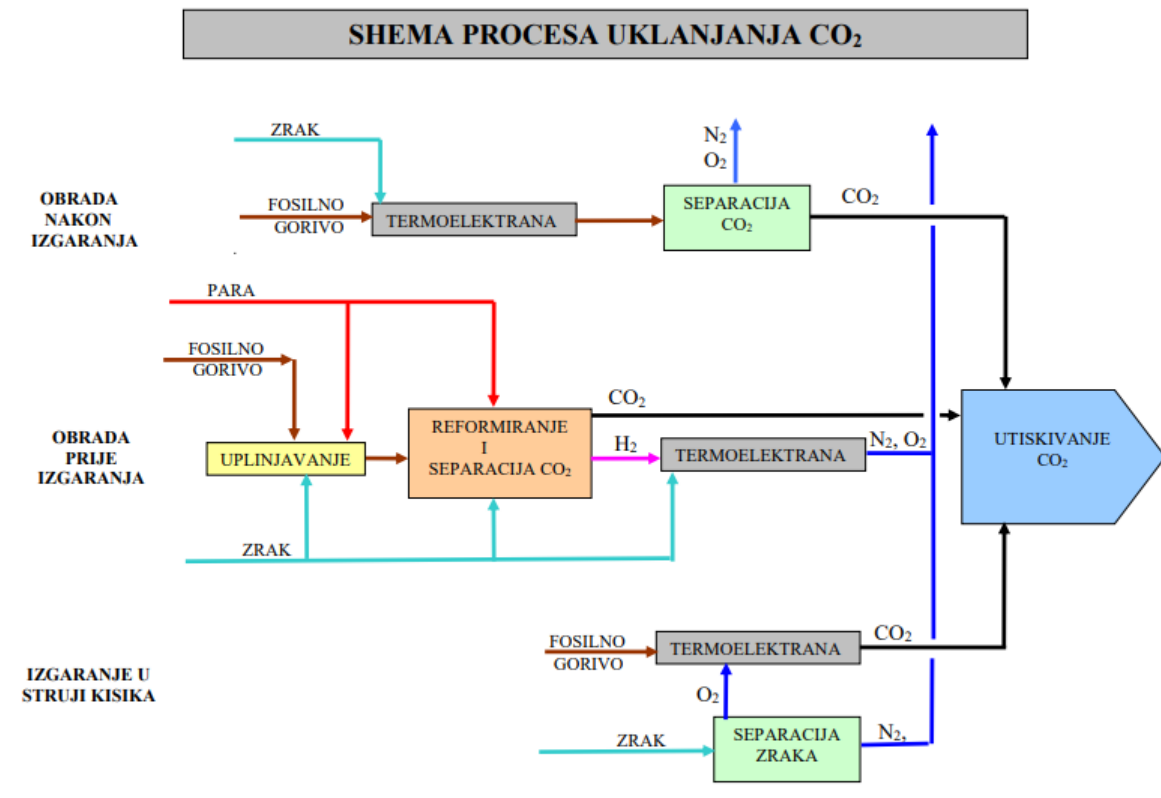
4.1. Ugljični oksidi

CO₂ kao jedan od glavnih stakleničkih emisija, potrebno je smanjiti njegovu proizvodnju. U suštini postoje tri glavne metode za postizanje toga:

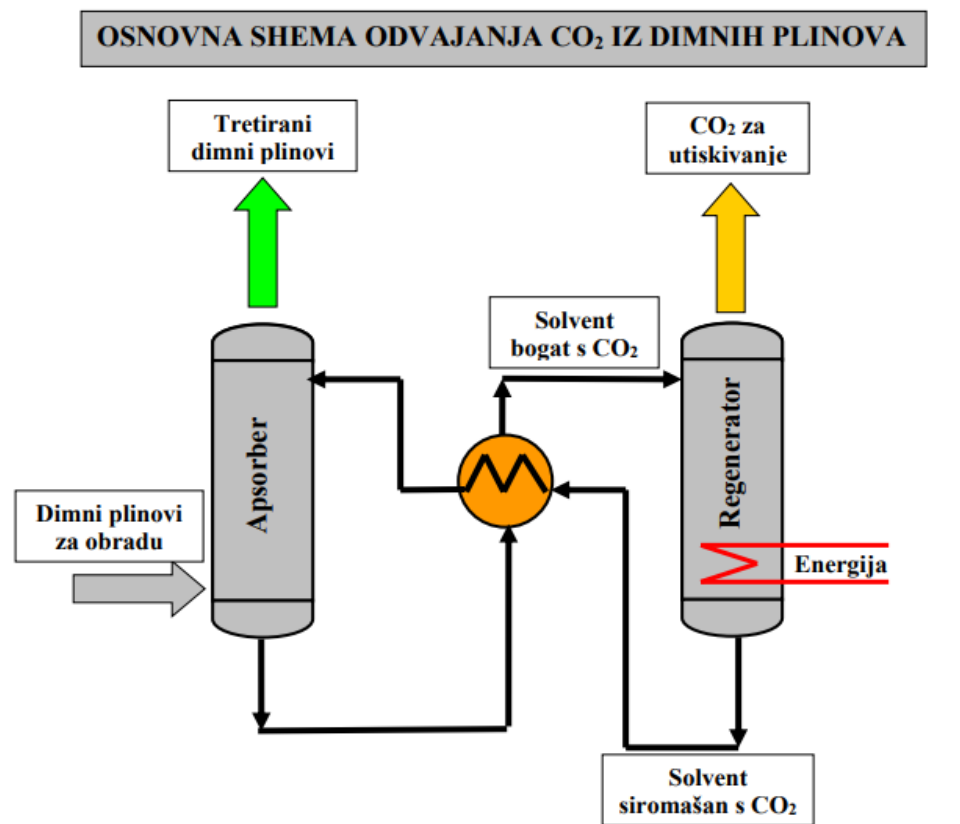
- Odvajanje i skladištenje CO₂ nakon izgaranja (CCS – carbon capture and storage)
- Odvajanje ugljika prije izgaranja
- Izgaranje u struji kisika

Gore navedene metode grafički su prikazane na *slici 4.1.*. Kada govorimo o CCS metodi, uglavnom se odnosi na odvajanje CO₂ emitiranog dimnim plinovima nakon izgaranja fosilnih goriva te skladištenje istog van atmosfere. Ova metoda, segmentalno gledano samo na nju, omogućuje odvajanje CO₂ bez utjecaja na energetske funkcije izgaranja fosilnih goriva što je velika prednost. Procedura je podijeljena u tri koraka. Prvi korak je odvajanje CO₂ od svog izvora, drugi korak je transport odvojenog CO₂ do skladišta i treći korak ubrizgavanje istog u neko skladište te nadziranje skladištenog CO₂.

Odvajanje CO₂ CCS metodom (*Slika 4.1.*), obično se koristi kod nekog tipa elektrana pogonjenih fosilnim gorivom. Odvajanje se može vršiti nakon izgaranja tako da se dimni plinovi termoelektrane obrađuju u separatoru gdje se obično nalazi obnavljajući tekući solvent kao što je etanolamin (C₂H₇NO) (*Slika 4.2.*). Solvent se ubacuje u protustruju dimnih plinova u apsorberu, obogaćuje se CO₂ koji se potom u regeneratore obnavlja, otpušta CO₂ i ponovno vraća u apsorber. Druga opcija odvajanja je obrada prije izgaranja, gdje se primjerice kod procesa rasplinjavanja sirovine, kao što je ugljen, on djelomično oksidira u pari i kisiku iz zraka pod visokom temperaturom i tlakom te potom tako stvara sintetski plin. Taj plin koji je smjesa vodika, ugljikova dioksida i drugih plinova kao što je metan, podvrgava se reakcijskim promjenama voda-plin kako bi se ugljikov monoksid (CO) i voda (H₂O) pretvorili u smjesu bogatu s CO₂ i H₂. Potom se CO₂ odvodi u skladištenje, a vodik u sagorijevanje. U trećoj opciji, izgaranje u struji kisika, dovodi se čisti kisik u proces sagorijevanja gdje dobivamo dovoljno bogatu smjesu dimnih plinova s CO₂ koju možemo komprimirati direktno. [11]



Slika 4.1. Shema procesa uklanjanja CO₂ [2]



Slika 4.2. Osnovna shema odvajanja CO₂ iz dimnih plinova [2]

Postoje mnogi oblici skladištenja odvojenog ugljikovog dioksida, no trenutno najzanimljivija su tri moguća načina:

- Utiskivanjem u duboke geološke formacije kao što su ispražnjene bušotine nafte i plina ili korištenje CO₂ kao sredstva za olakšavanje crpljenja goriva iz istih. Dobra strana toga je dobro poznavanje tehnologije i metodologije procesa korištenog pri crpljenju nafte. Negativna strana procesa je trošak transporta odvojenog ugljikovog dioksida do skladišnih prostora, ograničeni prostorni kapaciteti jer nema neograničenih količina bušotina te naposljetku podosta neravnomjerno geografski raspodijeljene moguće lokacije za korištenje ove tehnologije.
- Utiskivanjem u dubinu oceana gdje bi se brodovima transportirao CO₂ te tlačio na morske dubine dublje od 1000m. Iako na taj način imamo praktički beskonačan skladišni prostor, taj proces je poprilično skup, logistički naporan, a ujedno je vrlo upitno kako bi CO₂ utjecao na pH vode i okolni morski svijet.
- Podzemnim skladištenjem u slojevima stabilnih metalnih karbonata gdje CO₂ može stvarati stabilne karbonate na način da egzotermno reagira s raznim metalnim oksidima. Ovaj proces je vrlo dobar no mana mu je što ako bi se išlo to odrađivati prirodnim procesom, to bi moglo dugo potrajati, a ako ćemo ići ubrzati proces, koristit ćemo energiju za podizanje temperature i tlaka što povisuje cijenu i smanjuje efikasnost metode. [2]

4.2. Sumporni oksidi

Postoji više potencijalnih procesa za kontrolu i obradu SO₂ i HCl emisija. S obzirom na parametre cijene investicije i operativnih troškova, odabiremo metodu za korištenje. Uz to, moramo uzeti u obzir parametre kao što su složenost korištenja, održavanja i mogućnost ugradnje s obzirom na veličinu i namjenu postrojenja te specifičnosti vezane za rukovanje suspenzija, vodenih otopina i suhog praha.

4.2.1. Mokri proces odsumporivanja

Oprema u procesu obično uključuje drobilicu vapnenca, silos za skladištenje, apsorpcijski toranj otporan na koroziju s eliminatorom magle, rezervoar, pumpe za otpadak (kašu/talog), taložni spremnik, ventilator za potaknuti propuh i grijač. Dodatni ventilatori su potrebni za poticanje oksidacijskog procesa. Odvajanje čestica je obično napravljeno u struji plinova

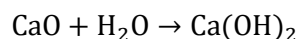
elektrostatskim filterom ili vrećastim filterom ili može biti napravljeno protustrujno ili unutar apsorbera. Mokri proces odsumporivanja vodenom suspenzijom vapna je proces korišten u elektranama pogonjenim na ugljen koji iziskuje velika investicijska ulaganja i ima visoku cijenu održavanja, no s druge strane imamo nisku cijenu vapnenca uz veliki postotak odvajanja SO₂ što opravdava troškove. Na počecima primjene ove tehnologije javljao se problem djelomične oksidacije kalcijeva sulfita u kalcijev sulfat što je uzrokovalo taloženje na stijenkama cijevi, ali danas je proces optimiziran zahvaljujući razvoju procesa inhibirane oksidacije i tehnologije za prisiljenu oksidaciju. Inhibirana oksidacija koristi emulgirani sumpor kao aditiv za proizvodnju tiosulfatnog iona koji inhibira oksidaciju sulfita u sulfat. Tiosulfat ostaje u otopini i reciklira se nazad u apsorpcijski toranj. Rezultat procesa inhibirane oksidacije je kalcijev sulfit (CaSO₃). Prisiljena oksidacija radi na principu ubrizgavanja zraka u tekućinu za čišćenje (skrubiranje) kako bi oksidirao sav sulfit (CaSO₃) u sulfat (CaSO₄) znan kao gips. Nedostatak prisilne oksidacije je dodatna oprema i operativni troškovi puhalo. Uz to, pri kraju samog procesa potrebno je napraviti dodatan utrošak energije u obliku dogrijavanja i ispušnog puhalo kao rezultat pada tlaka dimnih plinova u procesu. Ovaj način odsumporivanja ima uspješnost uklanjanja od 95 % (*Slika 4.3.*).

Vapnenac je jeftin materijal koji se usitnjuje i dalje koristi u procesu. Sam vapnenac se u procesima za smanjenje sumpornih dioksida može koristiti direktno kao reagens u vodenoj kaši ili direktnim ubrizgavanjem u peć gdje se vapnenac dekarbonizira uz prisutnost topline.

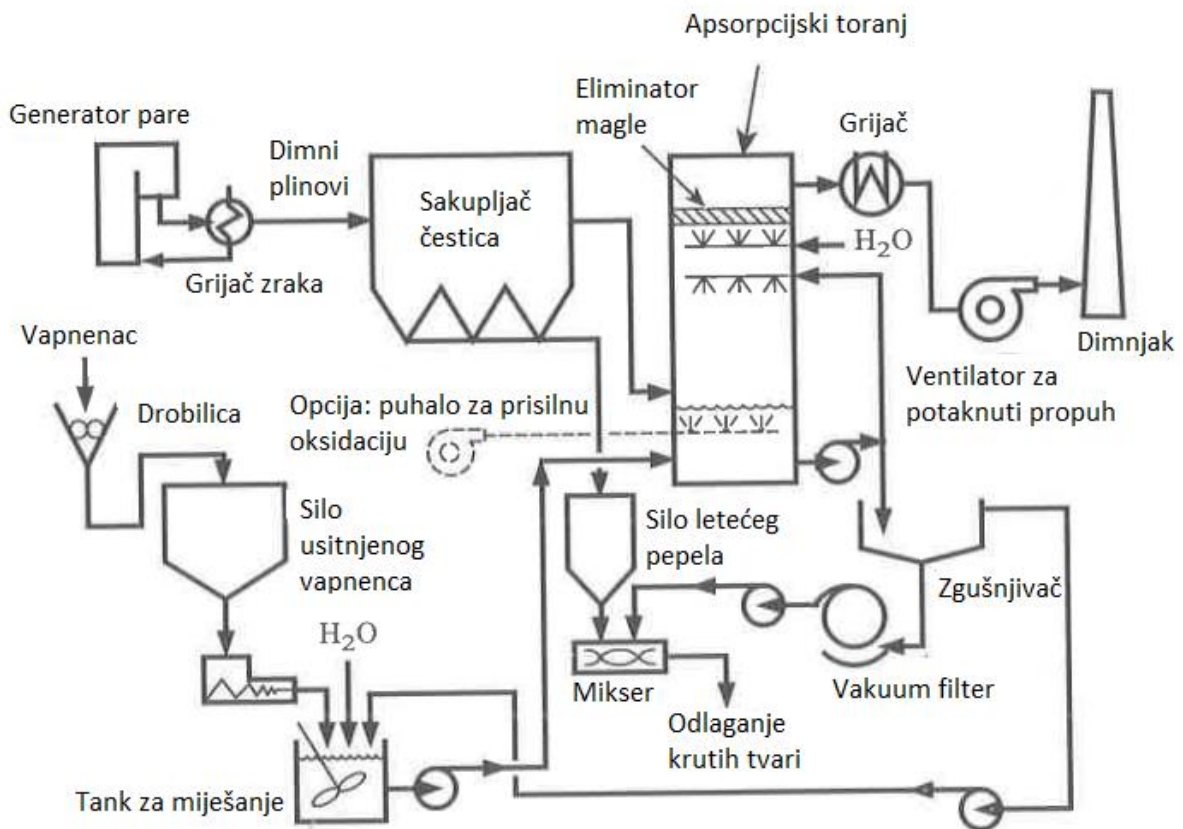
Živo vapno je proizvedeno žarenjem vapnenca (kalcinacija), tako da je ono skuplje nego sam vapnenac.



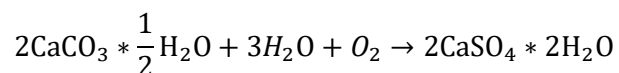
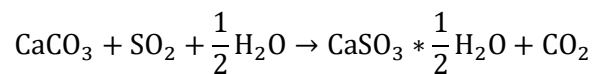
Gašeno ili hidratizirano živo vapno, skuplje je nego gašeno ili hidratizirano vapno:



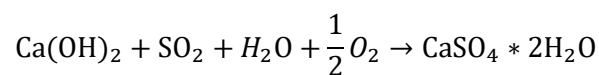
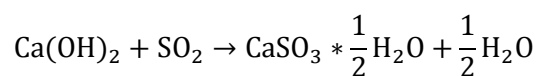
Mokro čišćenje (skrubiranje) vapnenca proizvodi kalcijev sulfit (CaSO₃) i kalcijev sulfat (CaSO₄). Oksidacija sulfita u sulfat može biti inhibirana dodavanjem emulgiranog sumpora koji formira tiosulfatni ion. Drugi način na koji oksidacija može biti postignuta je puhanjem zraka u suspenziju koja se nalazi u spremniku reaktora.



Slika 4.3. Shema mokrog procesa odsumporivanja [2]



Mokro skrubiranje vapna, sušenje vapna raspršivanjem i hidratiziranjem vapna također formiraju smjesu reakcijskih produkata kalcijevih sulfita i sulfata.



4.2.2. Suhi proces odsumporivanja

Postoji suhi proces odsumporivanja koji je vrlo sličan mokrome procesu. U centrifugalnom raspršivaču atomizira se vodena suspenzija CaO ili MgO. Zbog kemijske potrebe kisika, pomoću pepela potrebno je stabilizirati nastali sulfatni spoj CaSO₃. Nedostatak ovog

procesa je nešto manja efikasnost odvajanja od okvirno 70%, dok je pozitivna činjenica da je proces jednostavniji te su niži pogonski i investicijski troškovi.

4.3. Dušični oksidi

Prilikom pronalaženja načina kako smanjiti emisije dušičnih oksida, došlo je do podjele u dvije skupine mjera smanjenja. Primarne mjere su mjere koje uzrokuju nekakav fizički oblik promjena na generatoru pare, a uglavnom vezano za promjenu geometrije uređaja za izgaranje. To je kod starijih uređaja vrlo često teže provest pa se uglavnom primarne mjere koriste kod novijih uređaja. Sekundarne mjere se koriste često kod starijih uređaja ili za dodatno usavršavanje novijih jer se ovdje primjenjuju metode uglavnom za tretman ispušnih plinova.

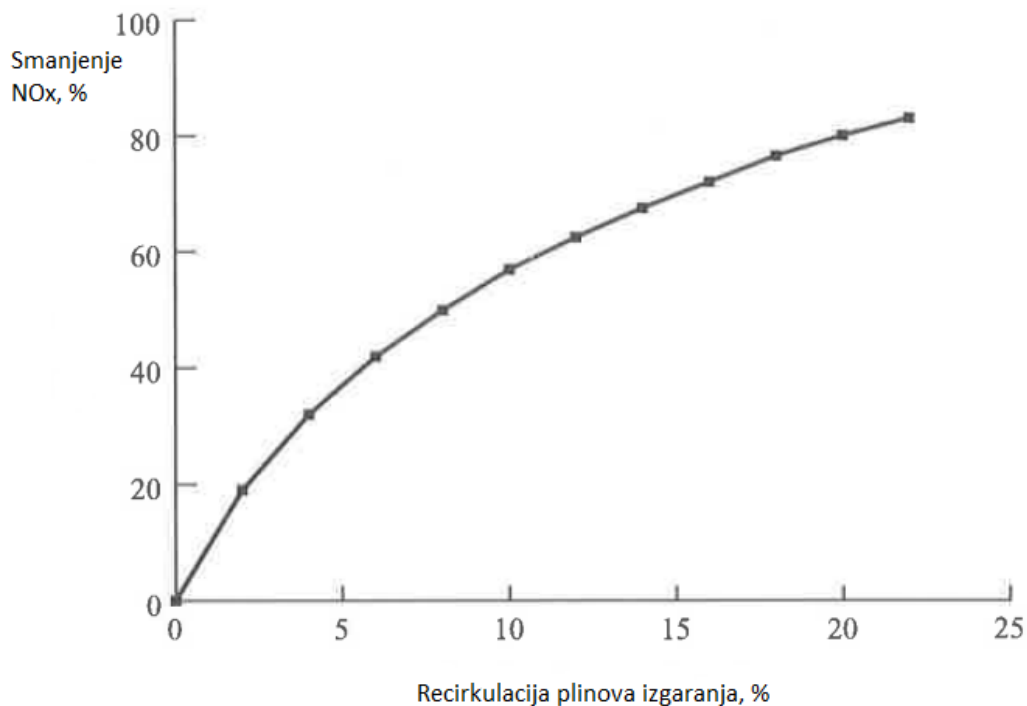
4.3.1. Primarne mjere za smanjenje NO

Kontrola načina izgaranja goriva je najučinkovitiji način smanjenja NO_x emisija jer kvalitetnom kontrolom temperature te količine kisika i dušika, možemo smanjiti količinu kreiranog dušikova monoksida. Točan omjer zraka i goriva je potrebno poznavati kako bismo mogli kontrolirati samu štetnu emisiju, kao što je prikazano na slici 3.8, gdje je kod stehiometrijske vrijednosti $\phi=1,4$ bila najmanja ukupna emisija štetnih plinova. Ako smanjimo količinu dovedenog zraka u zoni plamena i tako smanjimo količinu prisutnog kisika, shodno tome će pasti količina proizvedenih NO_x plinova. Pritom moramo biti svjesni da dovodenjem manje količine kisika, povećavamo količinu proizvedenog ugljikova monoksida. Ovisno o prethodnim parametrima izgaranja, njegovom kontrolom se može postići smanjenje emisija do maksimalno 25%. [5]

Samo izgaranje može biti podijeljeno u više zona. U prvoj zoni izgaranja možemo stvoriti uvijete bogate gorivom kako bi smanjili količinu kisika u izgaranju. Ostatak zraka dovodimo u drugu zonu izgaranja gdje se sagorijeva ne izgoreno gorivo pri čemu dolazi do oksidacije nastalog CO u CO₂. Pošto manja količina goriva izgara u prvoj zoni, a i u toj drugoj zoni ima relativno malo goriva, temperatura nije visoka što pogoduje smanjenju NO_x plinova. U trećem stupnju se može naknadno dovesti još goriva.

Još jedan način smanjenja dušikova oksida jest kroz povrat dijela ispušnih plinova u komoru izgaranja. Naime, ideja je, ista kao i prije, smanjiti vršnu temperaturu plamenu kako bismo izbjegli tvorbu termičkog NO. Ti ispušni plinovi se koriste pri samom raspršivanju goriva u čestice kako bi se smanjila sama koncentracija goriva i time smanjila dobivena vršna

temperatura plamena (Slika 4.4.). Ovaj sustav nam je poznatiji kod automobila pod nazivom EGR ventil.



Slika 4.4. Efikasnost smanjenja NOx plinova recirkulacijom plinova izgaranja [5]

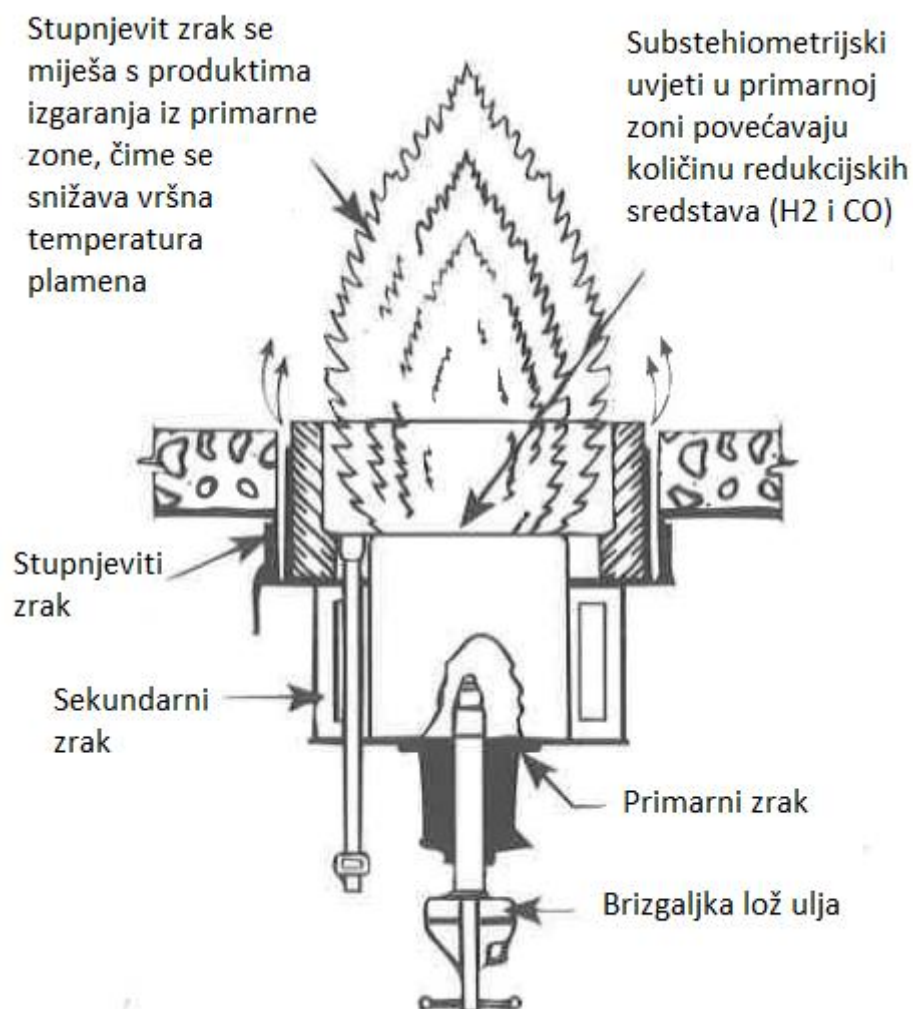
U samim energetske postrojenjima, učestala praksa je grijanje zraka koji se dovodi u komoru izgaranja ispušnim plinovima kako bi se rekuperirao dio energije koji se odbacuje i samim time podigla efikasnost postrojenja. To ima za posljedicu povišenje temperature u okolini plamena, te na taj način pospješujemo proizvodnju neželjenih NOx plinova te izostavljanjem tog sustava također možemo pospješiti ideju smanjenja dušikovih oksida.

Još jedna zanimljiva metoda može biti proporcionalno smanjenje dovođenja i zraka i goriva. Izolirano gledajući, temperatura plamena se neće smanjivati, ako uzmemo u obzir da su dimenzije komore izgaranja konstantne te same po sebi imaju određene toplinske gubitke, samim smanjenjem dovedene količine zraka i goriva, smanjit će se dovedena količina topline, a toplinski gubici ostaju isti te se tako smanjuje temperatura plamena.

Još jedna opcija jest ubrizgavanje vode u frontu plamena. Na taj način se smanjuje direktno temperatura plamena gdje kao rezultat imamo razdvajanje molekule vode u vodik i kisik što samo po sebi nije najbolji rezultat. U postrojenjima pogonjenim na prirodan plin,

ubrizgavanjem vodene pare ukupno 20-30% količine goriva, može se teoretski očekivati smanjenje NOx plinova do maksimalno 50%. [5]

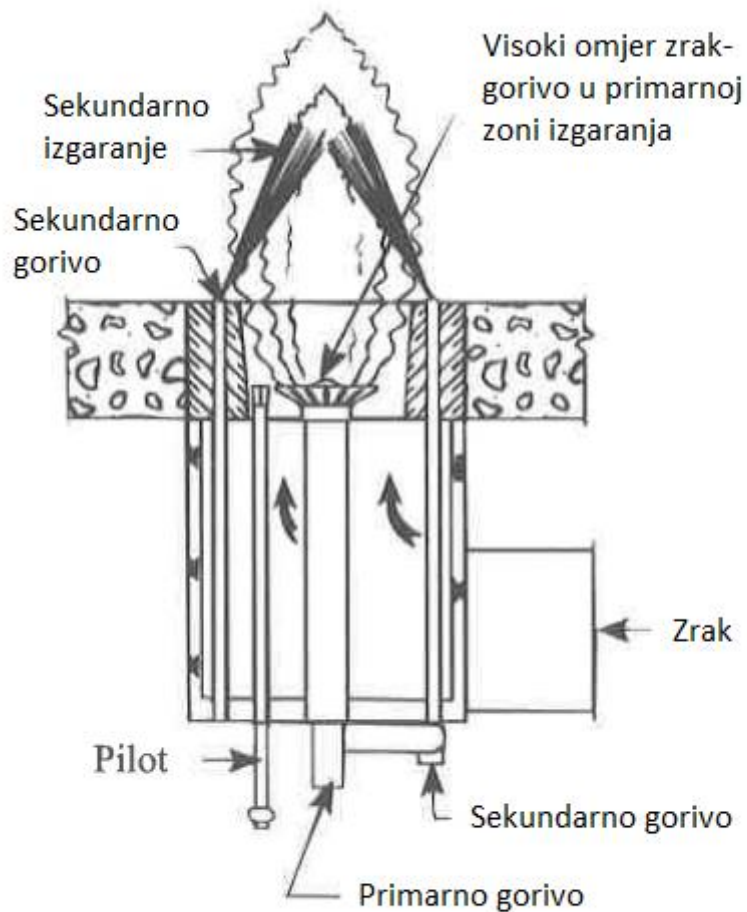
Low NOx plamenici dizajnirani su za usmjeravanje zraka ili goriva na izlazu iz plamenika. Plamenici su rađeni na prethodno opisanim principima smanjenja emisija NOx stupnjevanim dovođenjem bilo goriva, bilo zraka. Kod plamenika koji rade po principu stupnjevano dovođenog zraka, u prvoj zoni sagorijevaju bogatu smjesu goriva s malom količinom kisika gdje se stvara manje NOx plinova, dok se dodatni zrak dodaje u drugoj (vanjskoj) zoni gdje je temperatura niža što također pozitivno utječe na smanjenje emisija. (Slika 4.5.)



Slika 4.5. Low NOx plamenik sa stupnjevanim dovodom zraka [5]

Plamenici koji rade po principu stupnjevanog dovođenja goriva, dovode gorivo u dva stupnja. U prvom stupnju dolazi do izgaranja jednog dijela goriva u uvjetima bogatog zrakom jer se u tom stupnju ujedno upuhuje sav zrak koji se koristi. U takvim uvjetima nastaje veća količina NO_x plinova, no u drugom stupnju gdje se ubrizgava ostatak goriva, imamo malu količinu kisika, pa se nastali NO_x iz prvog stupnja zbog više temperature raspada u bazične atome kisika i dušika te na taj način brzom reakcijom poništava nastali NO_x u prvom stupnju. (Slika 4.6.)

Zbog stupnjevanog dovoda zraka ili goriva, sama dužina plamena je produžena između 50% i 100% u odnosu na stare standardne plamenike, pa je potrebno uzeti tu činjenicu u obzir ako želimo postojeće postrojenje nadograđivati.

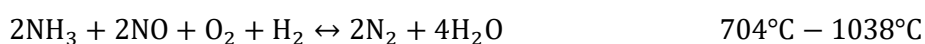
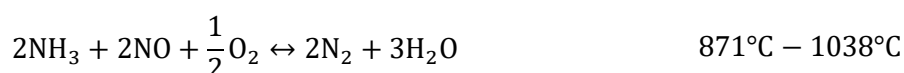


Slika 4.6. Low NO_x plamenik sa stupnjevanim dovodom goriva [5]

Također postoje Ultra low NOx plamenici koji kombiniraju više parametara, a ne samo stupnjevano dovođenje zraka ili goriva. Takvi plamenici često koriste recirkulaciju dimnih plinova unutar same peći potaknute samim protokom plina i obrascem miješanja plinova zajedno sa stupnjevanim dovođenjem zraka ili goriva. Sami plamenici koriste često nekakve umetke koji potiču miješanje goriva i samim tim pospješuju izgaranje uz malu količinu kisika što na koncu rezultira manjom emisijom NOx plinova. Dakle, za uspješno smanjenje štetnih emisija NOx, potrebno je obratiti pozornost na vrijeme, temperaturu i turbulentnost izgaranja.

4.3.2. Sekundarne mjere za smanjenje NO

U ovaj dio spadaju metode tretmana ispušnih plinova. Jedna od tih metoda je selektivna nekatalitička redukcija (SNCR) koja koristi većinom amonijak NH₃ koji pretvara NOx u dušik i vodu.



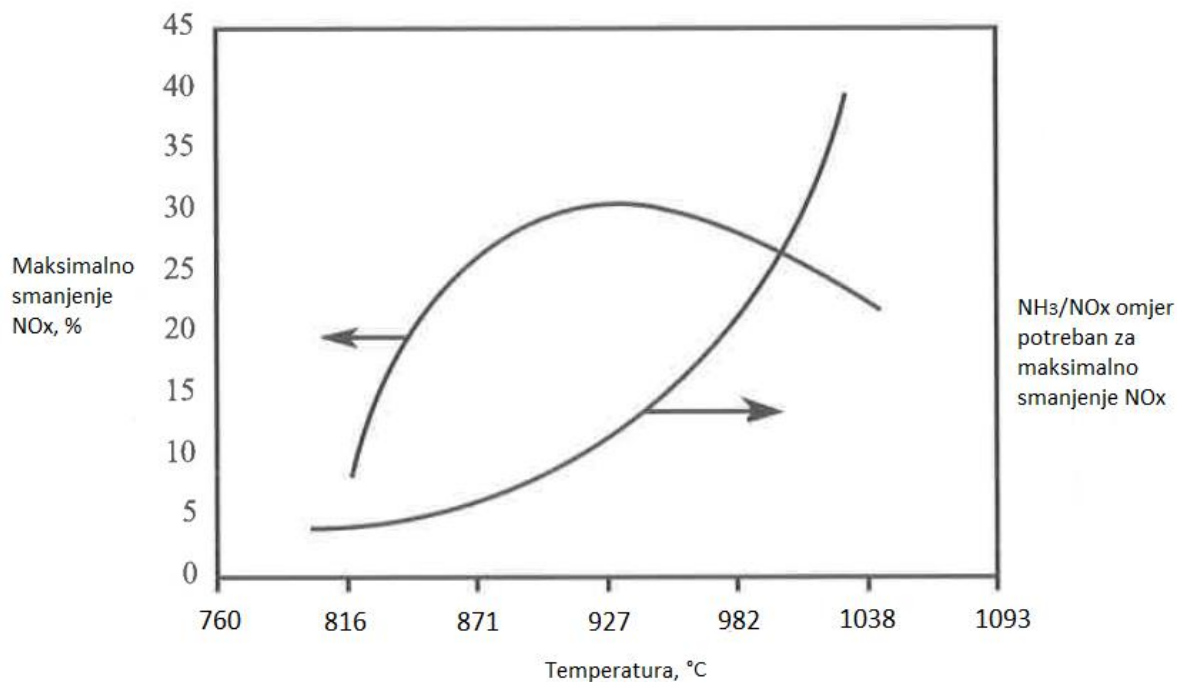
Za ovaj proces nije potreban katalizator već dobro miješanje i provedeni vremenski period u reakciji, ali postoji uvjet da se taj proces odvija u relativno uskom temperaturnom intervalu. U slučaju viših temperatura, amonijak oksidira te imamo nepoželjan efekt stvaranja dušikova oksida, stoga temperatura ne smije biti viša od 1038°C, jer u suprotnom imamo slijedeću reakciju:



Problematika selektivne nekatalitičke redukcije (SNCR) je upravo u uvjetu temperature. (Slika 4.7.)

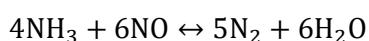
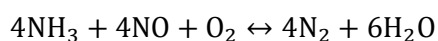
S obzirom na parametre rada generatora pare, moguće je SNCR smjestiti u raznim dijelovima GP, no pritom moramo zadovoljiti uvjet odgovarajuće temperature. Moguće je već pretpostaviti potencijalne probleme kao što su nejednoliki uvjeti rada, gašenje ili paljenje, nejednoliki učin i sl. Svi navedeni slučajevi predstavljaju problem oko zadovoljavanja temperaturnog područja rada i dovoljno provedenog vremena u istim. Uobičajena efikasnost ovakvog nekatalitičkog sustava iznosi do 50%, a pošto je relativno jeftin, uz kombinaciju

selektivne katalitičke redukcije (SCR) koja sadrži katalizator, moguće je još dodatno smanjiti NOx plinovi.



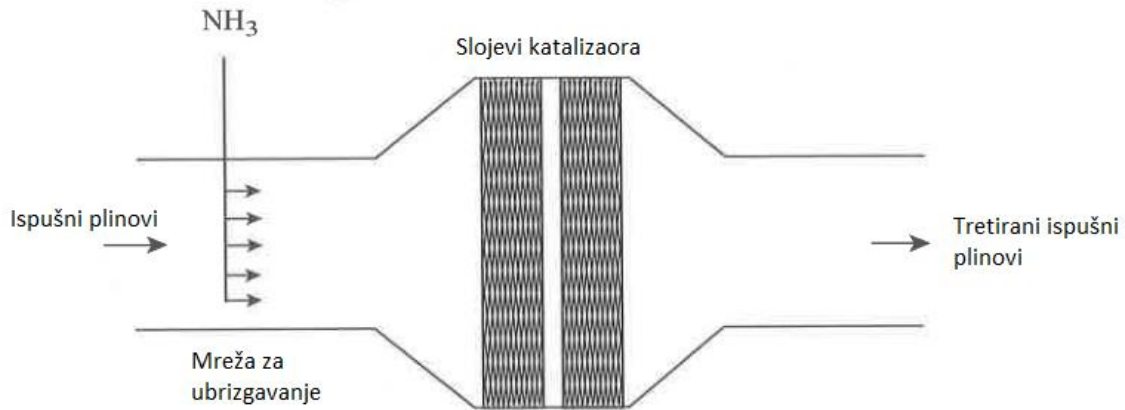
Slika 4.7. SNCR temperaturni prostor rada [5]

SCR sustav se primjenjuje u nižim temperaturnim područjima rada. Sustav se sastoji većinom samo od mreže za brizganje amonijaka te sloja katalizatora. Najvažnije kemijske reakcije koje se dešavaju su:



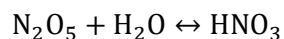
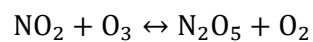
Prilikom rada katalizatora, mala količina amonijaka može proći kroz katalizator i tako emitirati malu količinu štetnih sastojaka. U samom katalizatoru se koriste razni plemeniti metali i sukladno koji su zastupljeni tako se i prilagođava temperaturni prostor u kojemu se djeluje. Kod plemenitih metala temperatura je 180-290°C, vanadijev pentoksid s titanijevim dioksidom 260-430°C, zeolit 450-600°C. Ono što na katalizator štetno djeluje je SO₂ i SO₃, a kako bi se smanjila oksidacija sumpora, koristi se volfram dioksid i molibden trioksid. Uz to, ono što štetno utječe na rad katalizatora je prašina, odnosno čestice koje se često nakupljaju i začepljuju katalizator. To je

poseban problem kod ugljena kao pogonskog goriva, ali za takvo postrojenje se koriste posebni katalizatori s tehnologijama čišćenja kako bi bili sustavi operativni. SCR sustav je sposoban ukloniti 70-90% NO_x emisija.

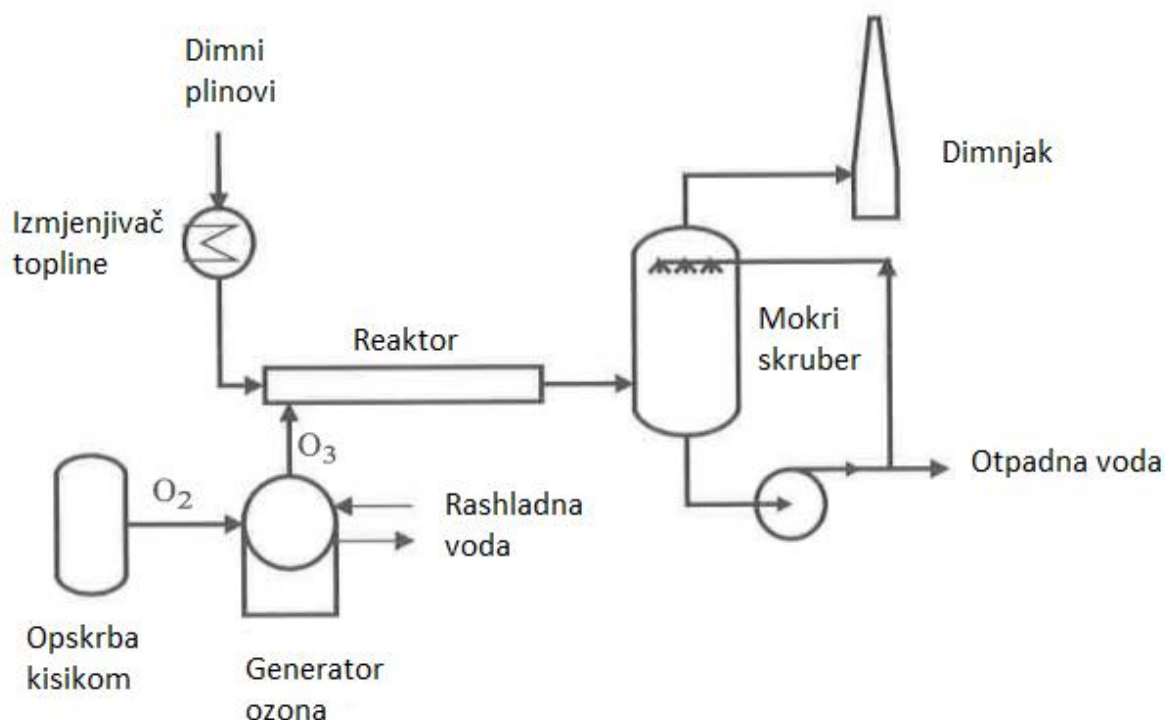


Slika 4.8. SCR shema [5]

Jedna od novijih metoda tretmana ispušnih plinova s ciljem smanjenja NO_x je nisko-temperaturna oksidacija s apsorpcijom, gdje imamo oksidaciju NO_x s visoko topljivim N₂O₅ koji apsorbira u apsorpcijskom tornju. Za oksidaciju se koristi ozon:



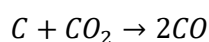
Oksidacija s ozonom se dešava već pri 150°C što pruža mogućnost upotrebe na samom kraju ispušnih plinova, a gornja granica rada je oko 250°C zbog početka raspadanja ozona. U samom oksidacijskom procesu, najznačajnija oksidacija NO i ona brža NO₂, a iako oksidiraju CO i SO₂, te oksidacije su spore i imaju vrlo malu potrošnju ozona. Ova metoda je izrazito učinkovita, čak do 99% dušikovih oksida biva odstranjeno. Jedini problem koji postoji kod ove metode jest nitrat koji se nalazi u otpadnoj vodi pošto je NO_x uklonjen u obliku nitratne kiseline.



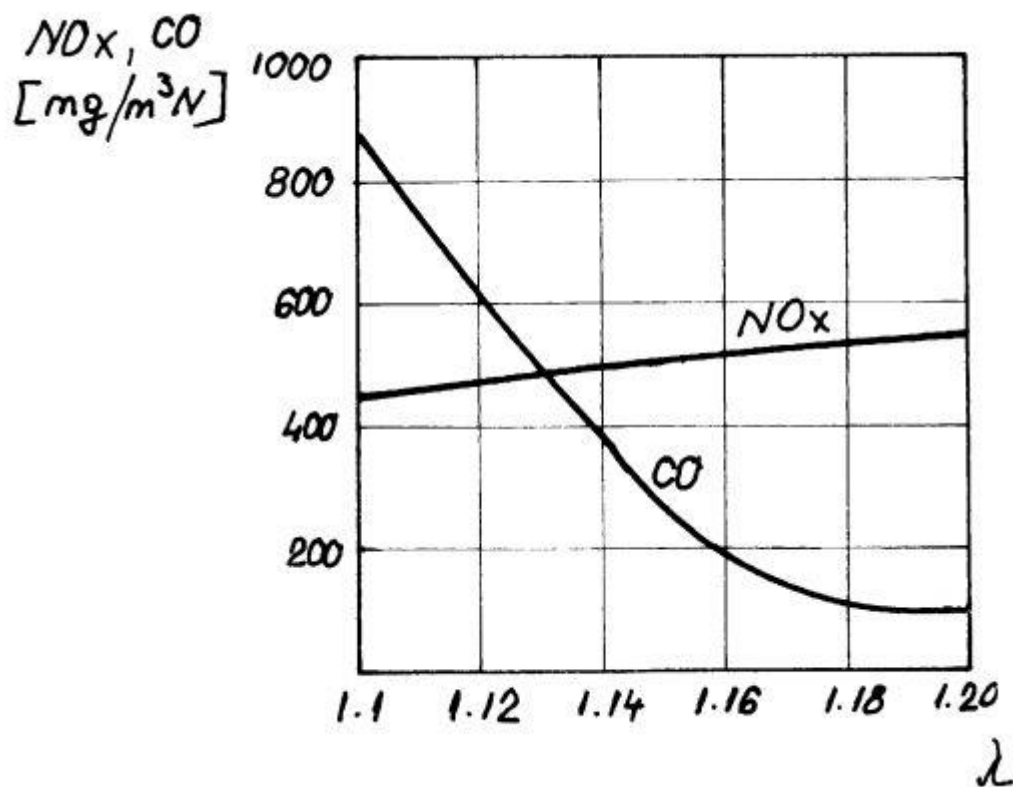
Slika 4.9. Nisko-temperaturni oksidacijski proces [5]

Relacija CO-NO_x

Znamo da do pojave emisije CO dolazi prilikom nepotpuna izgaranja, kada u zraku nema dovoljno kisika da reagira sa svim ugljikom i vodikom u smjesi goriva. Drugim riječima, potrebno je povećati koeficijent pretička zraka. Dobro je napomenuti da je za lož ulje potreban manji pretičak zraka nego za plin jer je plin teže izmiješati kisikom. Također, CO može nastati kao rezultat redukcije CO₂ kao što je prikazano na slijedećoj jednadžbi:

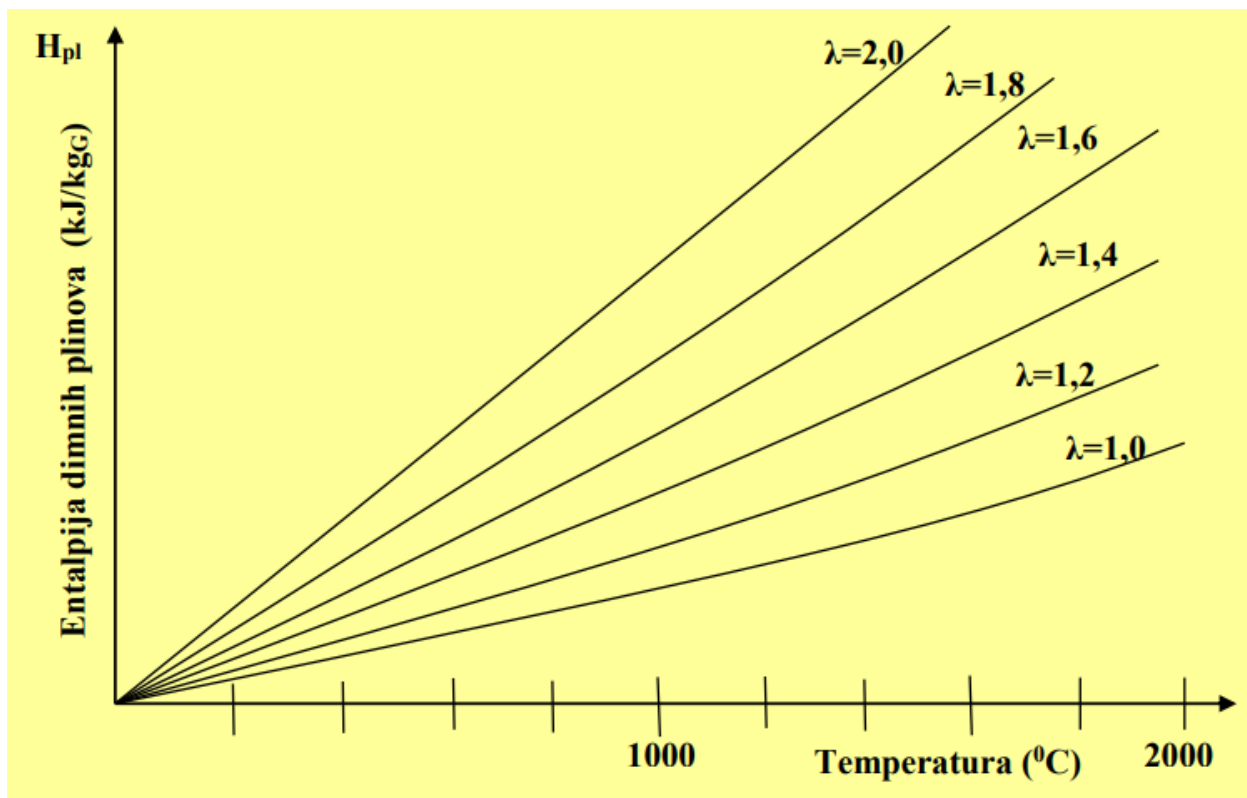


Ova reakcija je također rezultat manjka kisika u sustavu gdje potom dolazi do reakcije slobodnog ugljika s ugljikovim dioksidom što rezultira stvaranjem ugljikova monoksida. Možemo uočiti da imamo problem pronalaska optimalnog rješenja u korištenju određenog pretička zraka. Kao što je prije već spomenuto, padom pretička zraka, emisija NO_x opada, a u tom slučaju količina CO raste (Slika 4.10.). Uz to, treba imati na umu da CO za razliku od NO_x, ne ovisi o temperaturi u procesu. Izrazito je važno znati činjenicu da je toksičnost NO_x-a oko 20 puta veća od toksičnosti CO te nam je taj podatak važan za donošenje odluke što nam je više isplativo smanjiti.[12]



Slika 4.10. Relacija proizvodnje CO i NOx ovisno o prečišku zraka [12]

Spominjući prečišak zraka, potrebno je naglasiti da postoje dvije moguće situacije, kada imamo prevelik prečišak zraka te kada je premali. Prilikom manje količine nego što je potrebno, imamo nepotpuno izgaranje koje uzrokuje manju učinkovitost te dolazi do pojačanog stvaranja CO. S druge strane, pri upotrebi prevelike količine prečiška zraka, dolazi do povećanja količine dimnih plinova i sukladno tome imamo veće gubitke topline izlaznih dimnih plinova te manju ukupnu učinkovitost. [1]



Slika 4.11. Ovisnost entalpije dimnih plinova o pretičku zraka[1]

5. PRIMJENA ODABRANE TEHNIKE SMANJENJA EMISIJE ŠTETNIH PLINOVA U ATMOSFERU

5.1. OPTIMIZACIJA POSTOJEĆEG POSTROJENJA POGONJENA LOŽ ULJEM

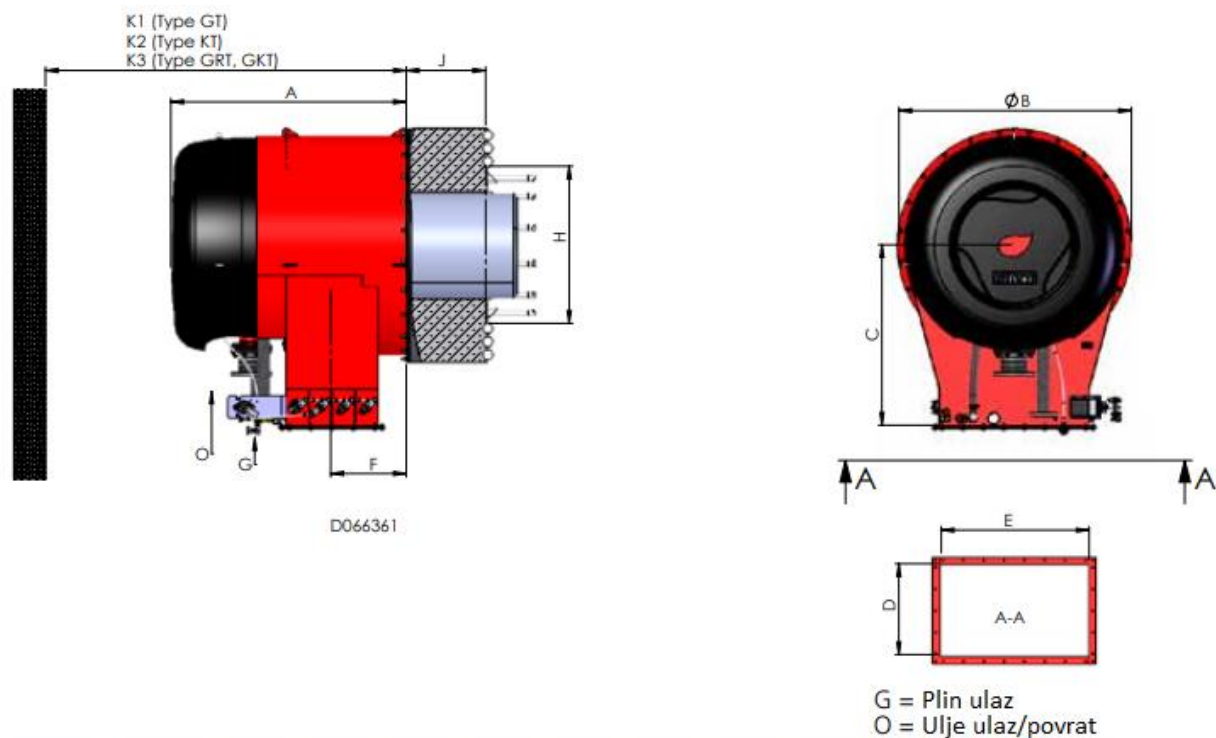
5.1.1. Promjena plamenika

Kao što je spomenuto, ugradnjom novih Low NOx plamenika postiže se veliko smanjenje NOx plinova. Jedan takav koji pristaje našem generatoru pare jest Oilon plamenik iz serije ACE. Plamenici tog modela mogu biti pogonjeni na plin, kombinaciju plina i lakog lož ulja, samostalno lako lož ulje ili kombinacija plina i teškog lož ulja. S obzirom na to da nam je cilj smanjiti emisije iz generatora pare, možemo i promijeniti vrstu goriva u plin. Stoga, uzet ćemo varijantu koja može biti pogonjena na plin i lako lož ulje. Uzevši u obzir da je učin pri maksimalnoj proizvodnji gotovo 26 MW, a pritom taj učin ostvaruju dva plamenika, uzimamo plamenik GKT-13A (*Slika 5.1.*)

BURNER	GKT-6A	GKT-8A	GKT-10A	GKT-13A	GKT-16A	GKT-19A	GKT-23A
Capacity MW*							
- gas	0,8 - 6,5	1,0 - 8,0	1,3 - 10,0	1,6 - 13,0	2,0 - 16,0	2,4 - 19,0	2,9 - 23,0
- oil	2,6 - 6,5	3,2 - 8,0	4,0 - 10,0	5,2 - 13,0	6,4 - 16,0	7,6 - 19,0	9,2 - 23,0
Connections							
- gas, burner	DN65	DN80	DN80	DN100	DN100	DN125	DN125
- oil, burner	R3/4"	R3/4"	R3/4"	R3/4"	R3/4"	R3/4"	R3/4"
Pilot burner	GPB20						
Atomizing type	Pressure atomizing						
Liquid fuel							
Control unit	WD200						
Weight kg	420	430	580	610	780	810	1250

Slika 5.1. Odabir plamenika [13]

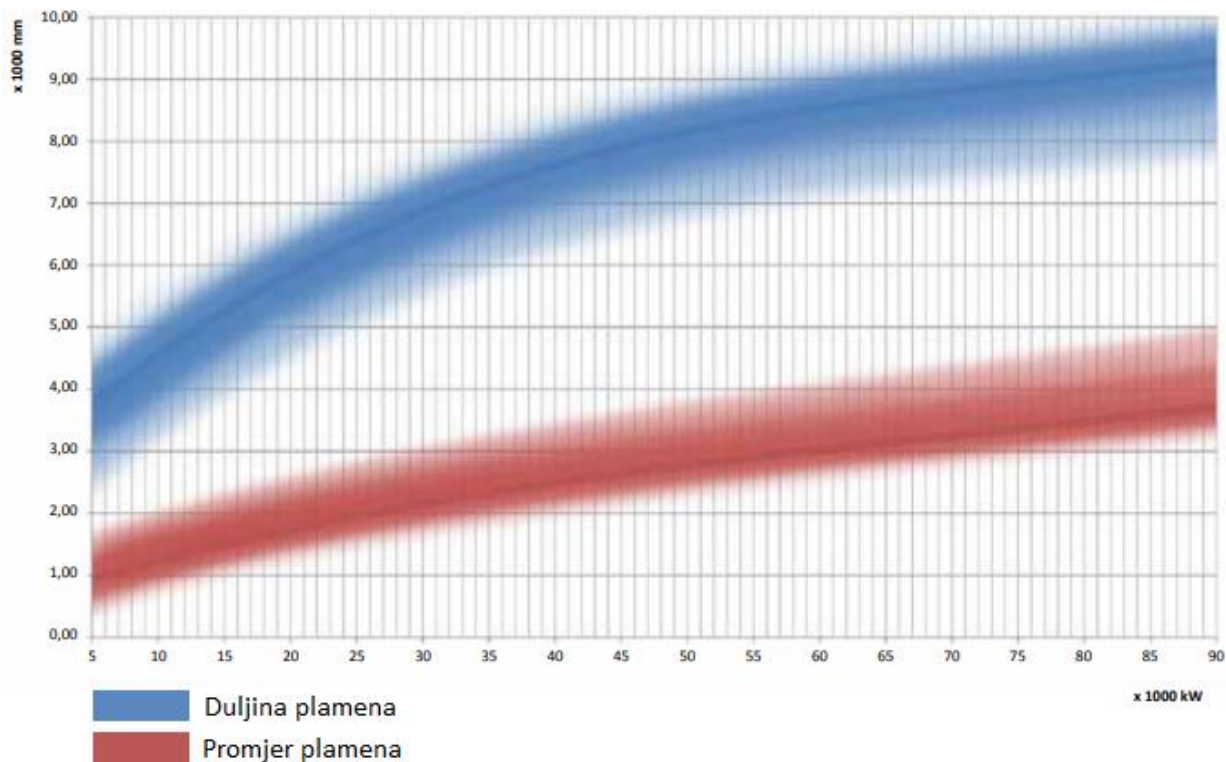
Dimenzije plamenika GKT-13A kojeg smo odabrali, prikazane su na *slici 5.2.*



Plamenik	A	ØB	C	D	E	F	J	H	K1	K2	K3
GT/KT/GRT/GKT-6A	1055	860	780	310	500	285	310	502	1900	2600	2600
GT/KT/GRT/GKT-8A	1055	860	780	310	500	285	340	591	1900	2600	2600
GT/KT/GRT/GKT-10A	1250	1020	856	395	625	317	360	613	2100	2800	2800
GT/KT/GRT/GKT-13A	1250	1020	856	395	625	317	400	685	2100	2800	2800
GT/KT/GRT/GKT-16A	1410	1210	990	470	750	386	420	765	2400	3100	3100

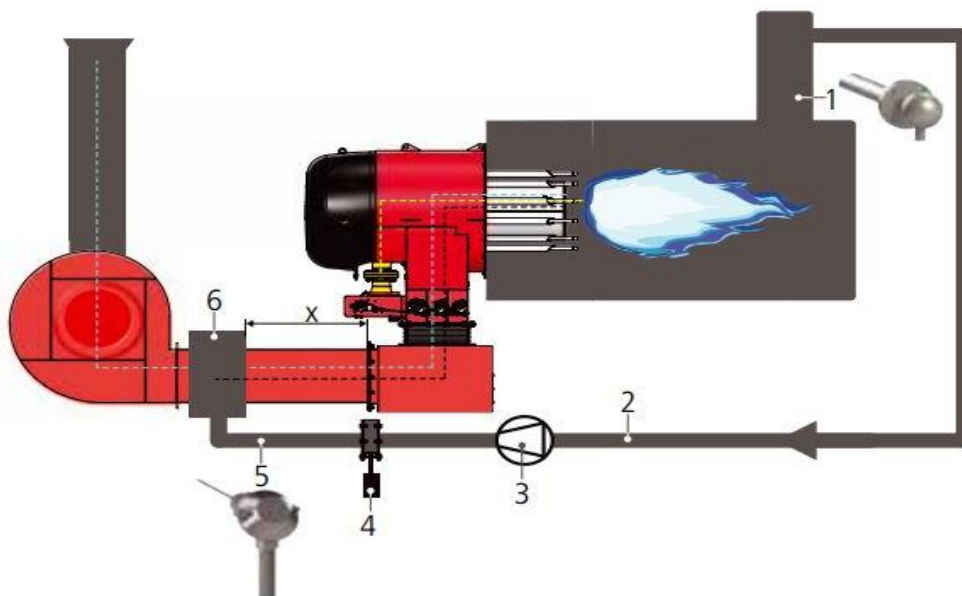
Slika 5.2. Dimenzije plamenika [13]

Prilikom rada plamenika, imamo plamen određenih fizičkih karakteristika kao što su dužina i širina. U našem slučaju, gdje je dulžina ložišta 5,5 metra, plamenik (pri nazivnom opterećenju oko 10 MW) baca plamen dulžine između 3-5 metra (slika 5.3), a pri maksimalnom opterećenju (oko 13 MW) do 5,5 metara. U slučajevima kada je dulžina plamena preduga, potrebno je izabrati onaj plamenik koji ima manju duljinu plamena.



Slika 5.3. Karakteristike plamena ovisno o opterećenju [13]

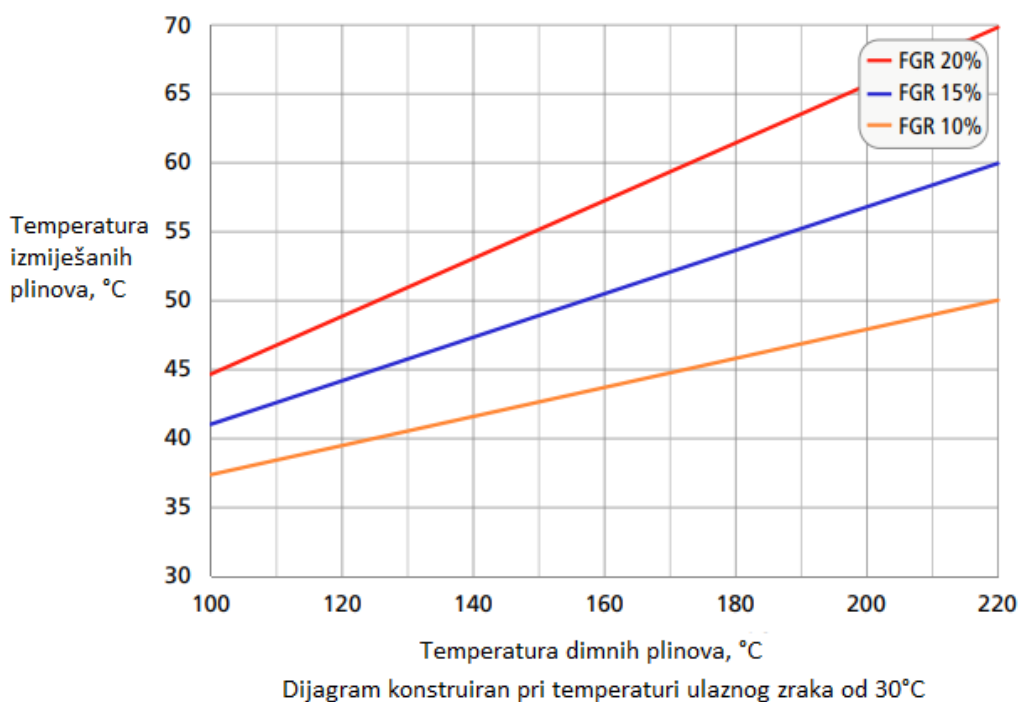
Recirkulacija plinova izgaranja (FGR-Flue Gas Recirculation), kao što je opisano u poglavlju 4.3.1., ima zadatac smanjiti NO plinove odvođeci jedan dio ispušnih plinova u cijev dovoda zraka u plamenik. Postoji više mogućih mjesta i načina dovođenja, no u našem slučaju imamo primjer kao na slici 5.4.



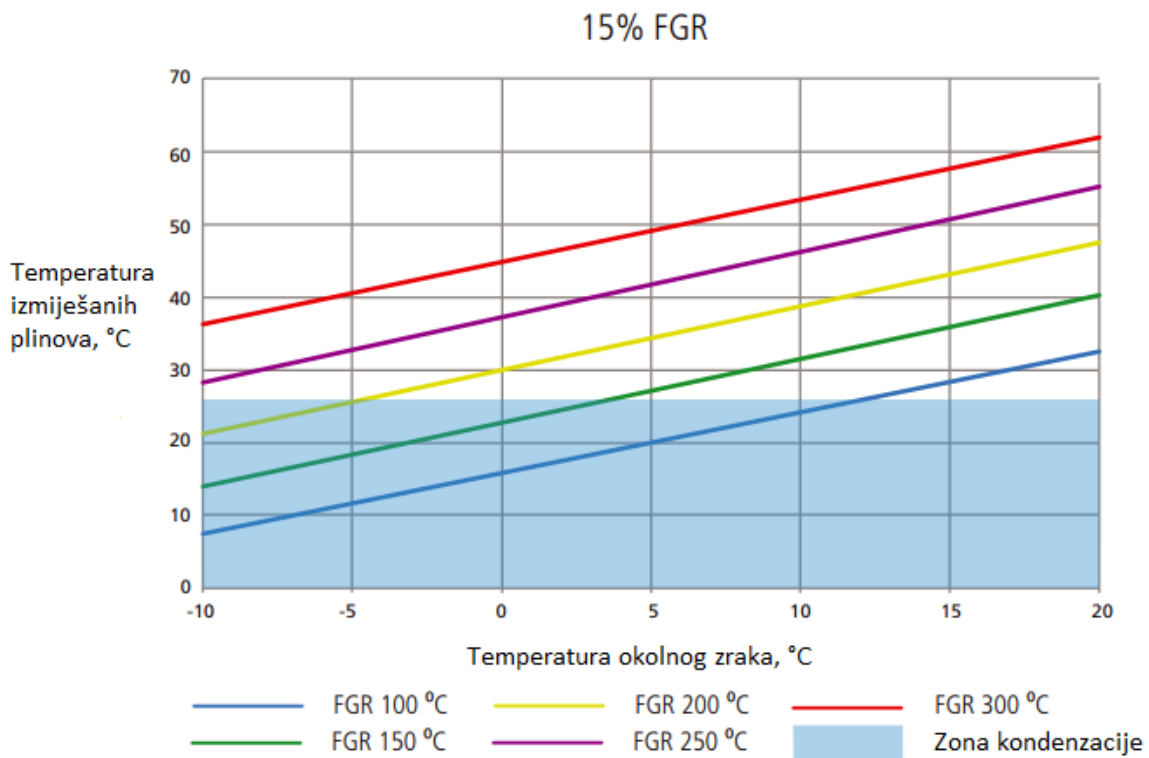
Slika 5.4. FGR sustav plamenika [13]

Opis slike 5.4.: - (1. O₂ senzor, 2. recirkulacijska cijev, 3. puhalo, 4. ventil regulacije dimnih plinova, 5. senzor temperature, 6. komora za miješanje.)

U slučaju primjene FGR-a, maksimalni učin plamenika je nešto niži zbog povrata dimnih plinova sadržanih u zraku koji se dovodi u sam plamenik. Na slici 5.5 prikazan je graf ovisnosti temperature mješavine zraka i ispušnih plinova o temperaturi samih dimnih plinova. Vidljivo je da što veću količinu plinova vraćamo u granu dovoda zraka za izgaranje, da je linija tim strmija, odnosno temperatura zraka za izgaranje će više rasti s porastom temperature povratnih dimnih plinova. Također, vrlo je važan graf prikazan na slici 5.6. Vidljivo je plavo područje koje označuje područje kondenzacije. Ono nam je vrlo bitno kako bismo znali hoće li i pri kojoj temperaturi doći do pojave kondenzacije. Lako je uočiti da što je temperatura okolnog zraka niža kao i temperatura dimnih plinova, tim je veća vjerojatnost za ulazak u područje kondenzacije. To je važno imati na umu prilikom konstrukcije rješenja gdje se dovode ispušni plinovi u sustav kako bi se mogli izbjeći nepoželjni efekti uzrokovani vodom. Zbog toga je izabrano dano rješenje (slika 5.4) gdje se ispušni plinovi dovode u tlačni vod zraka za izgaranje kako bi se izbjegla pojava tekućine u samom ventilatoru koji dovodi (tlači) zrak. Pošto je pojava vode sama po sebi štetna, po mogućnosti je potrebno napraviti odvodnju iste.

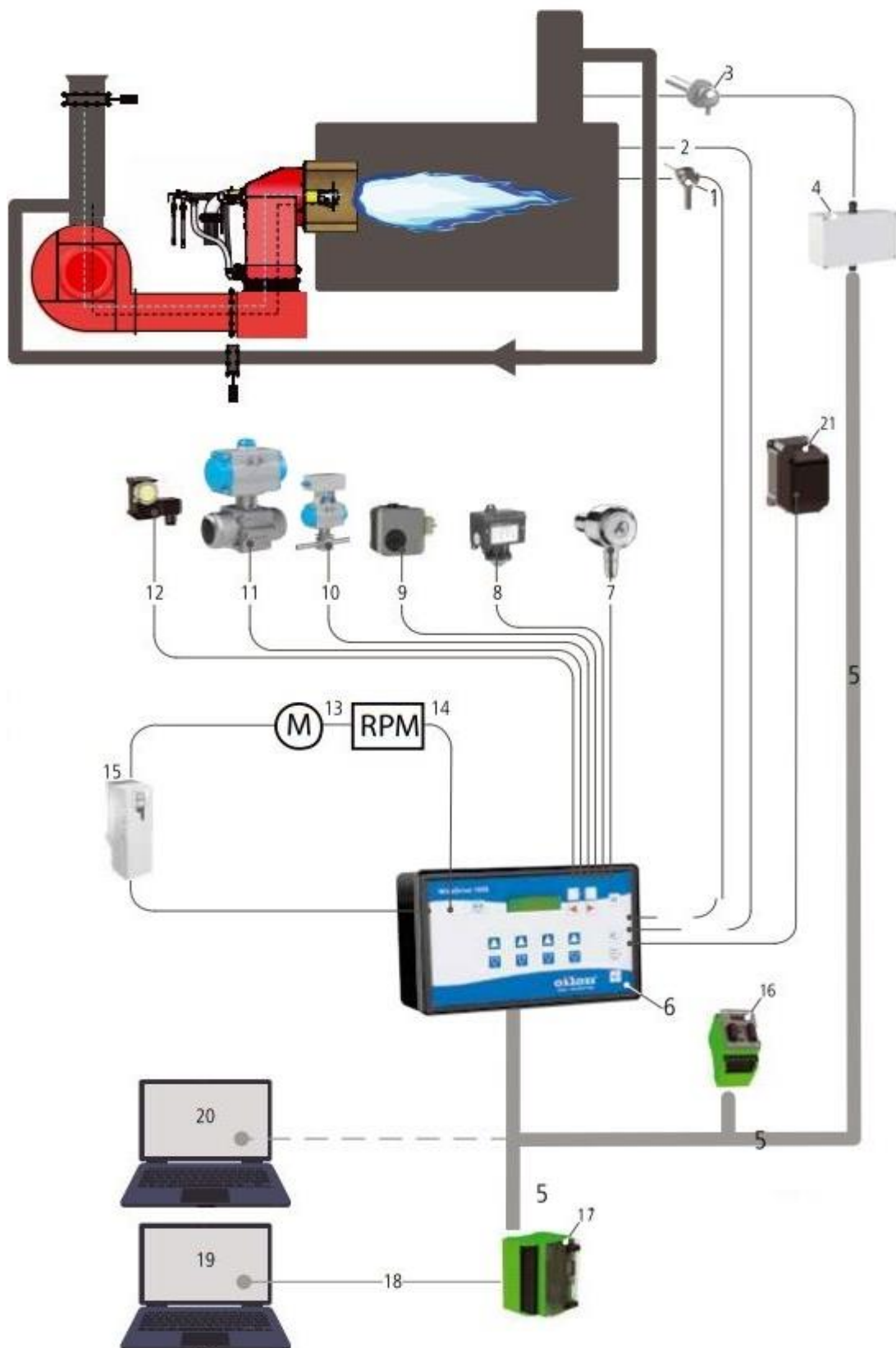


Slika 5.5. Primjer temperature izmiješanih plinova primjenom FGR-a [13]



Slika 5.6. Područje pojave kondenzata na mjestu miješanja plinova primjenom FGR-a [13]

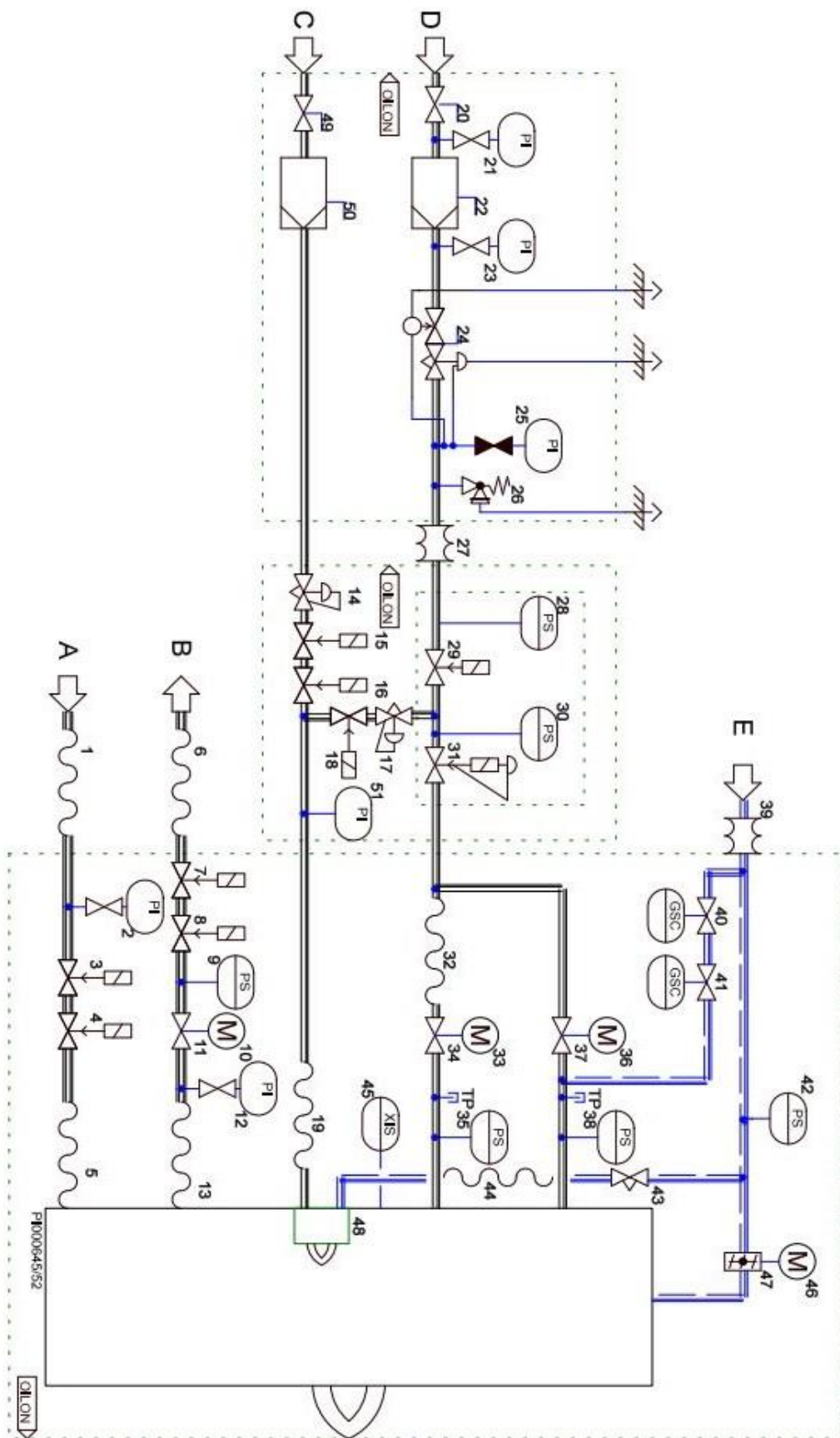
FGR sustav bi trebao sadržavati tri bitne komponente za uspješan rad, a to su puhalo koje stvara potrebnu cirkulaciju dimnih plinova kroz cjevovod, potom ventil za regulaciju dimnih plinova kako bi se kontrolirao protok te na posljetku senzor temperature dimnih plinova. Za kontrolu svega toga zadužena je automatska regulacija koja analizira podatke dobivene od raznih senzora, te nakon analize, šalje naredbe uređajima regulacije. Jedan takav primjer prikazan je na slici 5.7.



Slika 5.7. Primjer automatske regulacije [13]

1. Tlak kotla / temperatura kotla / signal opterećenja 4-20 mA	7. Detektor plamena	15. Frekvencijski pretvarač
2. Sigurnosni uređaji	8. Prekidač tlaka ulja	16. LSB moduli
3. O2 senzor	9. Tlačna sklopka plina	17. Field bus modul
4. O2 moduli	10. Ventil za zatvaranje ulja	18. Field bus
5. Sistem BUS	11. Ventil za zatvaranje plina	19. Kontrolna soba
6. Upravljačka jedinica	12. Tlačna sklopka zraka	20. Servisno računalo
	13. Motor ventilatora zraka	21. Pokretači
	14. RPM	

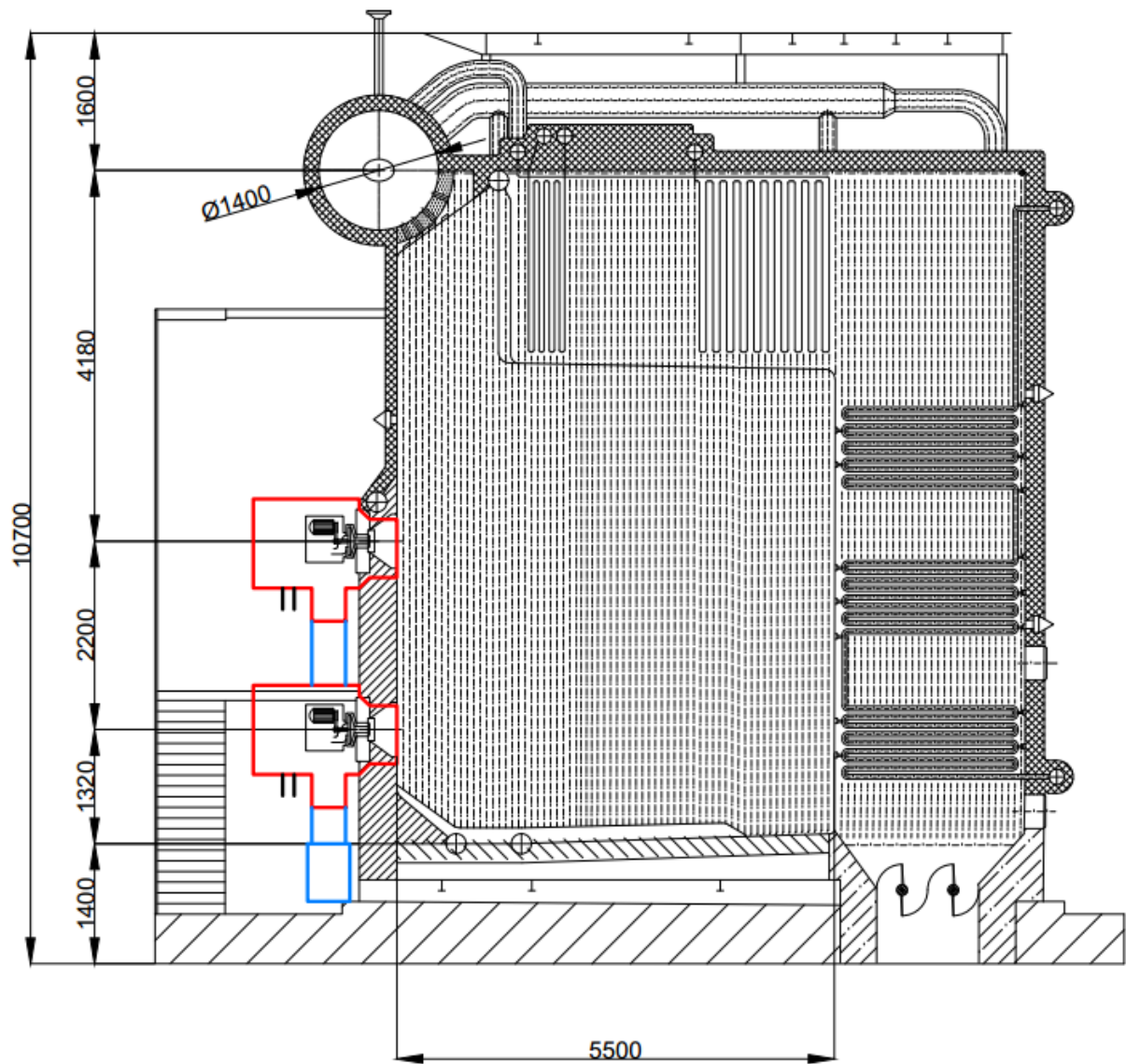
FGR sustav nije jedini koji ima nekakav oblik regulacije, postoji regulacija uvelike bitnije komponente plamenika, a to je dovod goriva i zraka u plamenik. Na *slici 5.8.* prikazan je PI dijagram u kojem je detaljno prikazan sustav cjevovoda i instrumentacije dovoda goriva/zraka do plamenika. Vidljivo je da u našem sustavu postoji sustav za dovod lož ulja (dovod i povrat viška), sustav dovoda plina koji se sastoji od jednog toka zaduženog za paljenje plamenika, a drugi tok (glavni) za funkcioniranje plamenika. Taj glavni tok, kao što vidimo, miješa se dijelom s zrakom, a ostatak zraka se dovodi kasnije u samom plameniku. Jedan dio zraka se također dovodi do pilot plamenika.



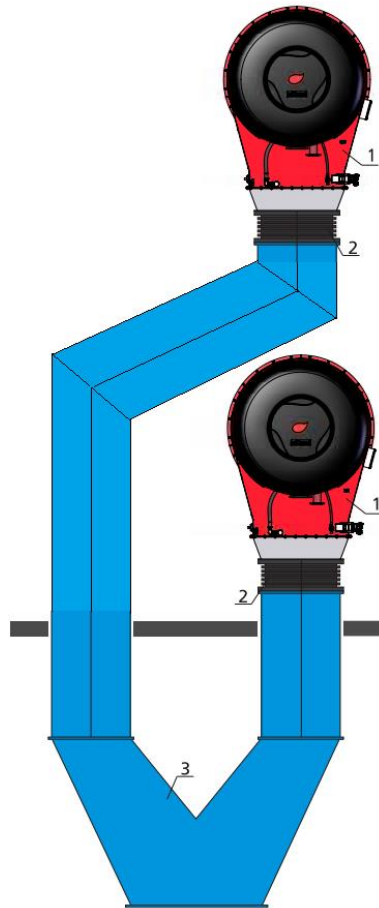
Slika 5.8. PI dijagram [13]

1. Fleksibilno crijevo, nije u isporuci Oilon	19. Fleksibilno crijevo	37. Kontrolni ventil plina
2. Tlakomjer	20. Ručni zaporni ventil	38. Tlačna sklopka / visoki
3. Sigurnosni zaporni ventil (115V)	21. Tlakomjer	39. Mjeh, nije u isporuci Oilon
4. Sigurnosni zaporni ventil (115V)	22. Filter plina	40. Ventil zraka za hlađenje
5. Fleksibilno crijevo	23. Tlakomjer	41. Ventil zraka za hlađenje
6. Fleksibilno crijevo, nije u isporuci Oilon	24. Regulator tlaka sa sigurnosnim isključivanjem	42. Tlačna sklopka / nizak
7. Solenoidni ventil (115V)	25. Tlakomjer	43. Igličasti ventil
8. Solenoidni ventil (115V)	26. Sigurnosni ventil za rasterećenje	44. Fleksibilno crijevo
9. Tlačna sklopka / visoki	27. Mjeh, nije u isporuci Oilon	45. Detektor plamena
10. Pokretač	28. Tlačna sklopka / nizak	46. Pokretač
11. Kontrolni ventil ulja	29. Sigurnosni zaporni ventil	47. Zaklopka zraka za izgaranje
12. Tlakomjer	30. Tlačna sklopka / niski i visoki	48. Pilot plamenik s detektorom plamena
13. Fleksibilno crijevo	31. Sigurnosni zaporni ventil	49. Ručni zaporni ventil, opcija
14. Ventil za regulaciju tlaka	32. Fleksibilno crijevo	50. Filter plina, opcija
15. Solenoidni ventil, NC	33. Pokretač	51. Tlakomjer
16. Solenoidni ventil, NC	34. Kontrolni ventil plina	A = Opskrba uljem
17. Ventil za regulaciju tlaka	35. Tlačna sklopka / visoki	B = Povrat ulja
18. Solenoidni ventil, NC	36. Pokretač	C = LPG
		D = Prirodni plin
		E = Dovod zraka

Na *slici 5.9.* prikazana je pozicija na koju se ugrađuju novi plamenici (crvenom bojom nacrtano). Plavom bojom su označeni kanali dovoda zraka do plamenika. Sam razmještaj plamenika i cijevi za dovod zraka gledano iz drugog kuta izgleda kao na *slici 5.10.*



Slika 5.9. Smještaj ugradnje novih plamenika na postojećem generatoru pare



Slika 5.10. Razmještaj cijevi dovoda zraka do plamenika [13]

Opis slike: 1 – plamenik
 2 – mjeH
 3 – zračni kanal

Kada govorimo o ukupnim uštedama na emisiji dušičnih oksida, imamo sljedeće vrijednosti:

Ukupna količina dušičnih oksida za lož ulje (vrijednosti dobivene iz brošure [13], pri referentnom udjelu O₂ u dimnim plinovima od 3%):

$$C_{NO} = 100 \left[\frac{mg}{m_{n,pl}^3} \right] = 0,1 \left[\frac{g}{m_{n,pl}^3} \right] = 100 * 10^{-6} \left[\frac{kg}{m_{n,pl}^3} \right]$$

Ukupna količina izlaznih dimnih plinova:

$$V_{pl,uk} = B * V_{pl} = 1896,5 * 11,924 = 22613,87 \left[\frac{m_n^3}{h} \right]$$

Ukupna količina emitiranog NO:

$$M_{NO} = C_{NO} * V_{pl,uk} = 100 * 10^{-6} * 22613,87 = 2,26 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

Ukupna količina NO₂:

$$M_{NO2} = 1,53 * M_{NO} = 1,53 * 2,26 = 3,46 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

Usporedba dobivenih rezultata korištenjem Oilon plamenika s originalnim proračunom:

Tablica 5.1. Usporedba proračuna i novog plamenika

	Proračun	Oilon	Smanjenje emisija, Δ
$C_{NO} \left[\frac{g}{m^3_{n,pl}} \right]$	1,208	0,1	91,72%
$M_{NO2} \left[\frac{kg}{h} \right]$	41,8	3,46	91,72%

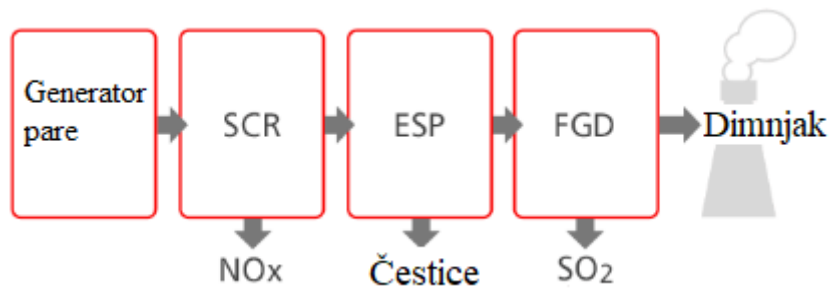
Tablica 5.2. Usporedba proračuna i novog plamenika nivou godišnjeg korištenja

	t/godišnje		Smanjenje emisija, Δ
	Proračun	Oilon	
M_{NO2}	300,96	24,9	91,72%

Možemo vidjeti u tablicama da samom promjenom plamenika možemo značajno smanjiti emisije dušikova oksida, u ovom slučaju za preko 90%.

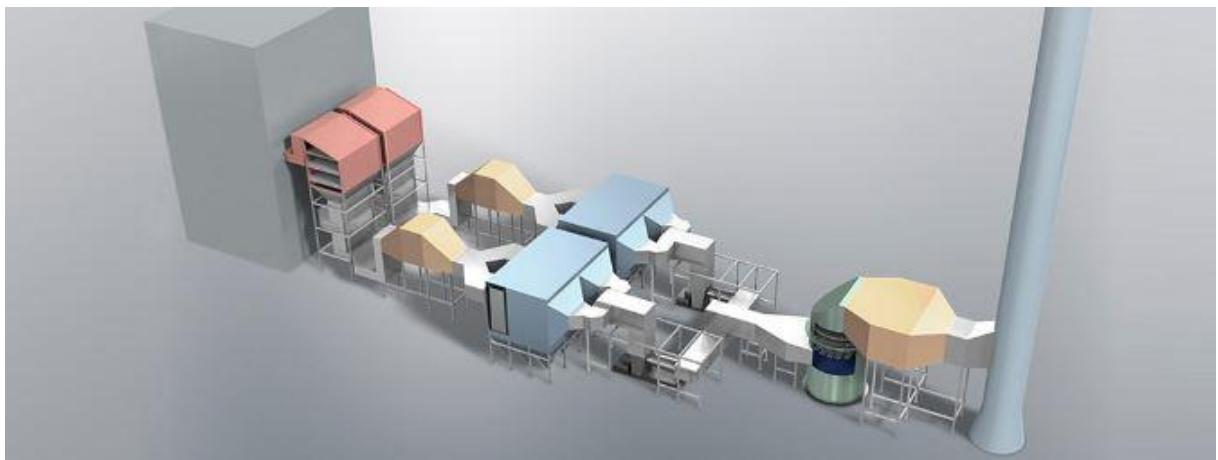
5.1.2. Tretman dimnih plinova

Uobičajeno je prilikom konstrukcije sustava za obradu dimnih plinova imati sustav kao što je prikazano na slici 5.11. Iz generatora pare dimni plinovi izlaze i idu u SCR ustav, gdje se dimni plinovi čiste od NO_x plinova, potom idu do ESP-a, sustava za uklanjanje čestica te na posljepku odlaze u sustav za obradu plinova kako bi se odstranio sumpor iz dimnih plinova. Nakon toga, dimovi se ispuštaju kroz dimnjak u atmosferu.



Slika 5.11. Shematski prikaz tretmana dimnih plinova [14]

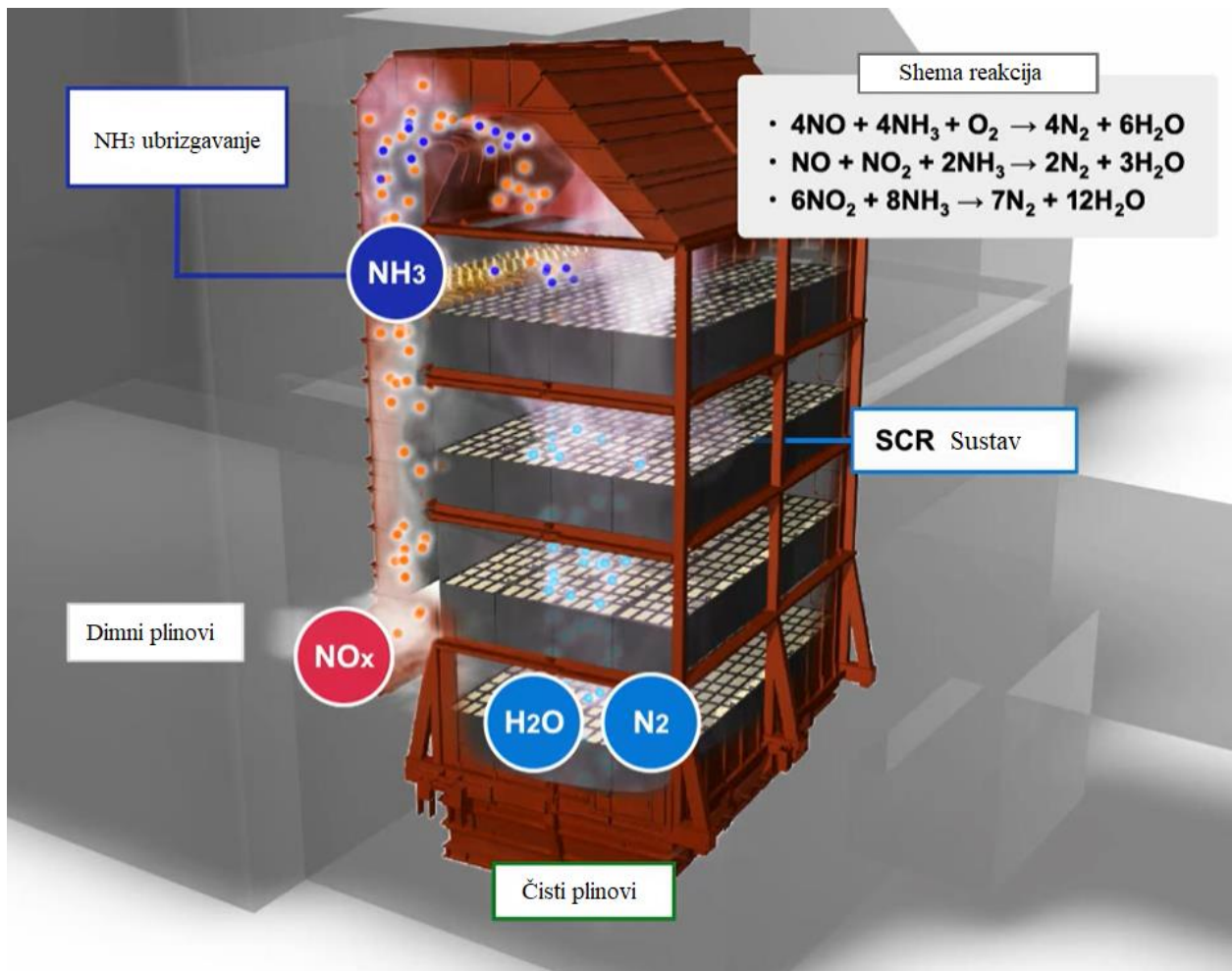
Na koncu, sustav izgleda okvirno kao što je prikazano na slici 5.12.



Slika 5.12. 3D prikaz postrojenja za tretman dimnih plinova [14]

Mi u našem slučaju imamo GP koji koristi kao gorivo lož ulje ili zemni plin. Sami dimni plinovi se shodno tome nešto drugačije tretiraju, tj. kako plin uglavnom nema sumpora (ili ga imam u zanemarivim količinama), tretman dimnih plinova za izbacivanje sumpora nam nije bitan. To može biti relevantno eventualno za lož ulje, ali pošto je najveća efikasnost u pogledu smanjenja sumpornih oksida korištenje lož ulja s niskim udjelom sumpora, a sam sustav tretmana dimnih plinova nije jeftin, zaključujemo da nam taj tretman nije toliko potreban i izbacujemo ga. Nadalje, ESP, sustav za odvajanje čestica, također za plin nije relevantan, a za lož ulje nije toliko bitan kao što bi bio da koristimo ugljen. Također bi vjerojatno efikasnije bilo koristiti filtre za pročišćavanje lož ulja prije korištenja kako bi imali čišće gorivo i samim time manje čestica tako da i taj sustav nije relevantan. Ono što nam ostaje jest tretman plinova za odvajanje NOx iz plinova SCR.

Jedan takav sustav je prikazan na *slici 5.13*. On koristi selektivnu katalitičku redukciju koja je najrelevantnija za tretman dimnih plinova u nižem temperaturnom području kao što ga mi imamo (temperatura izlaznih dimnih plinova našeg generatora pare iznosi 200°C).



Slika 5.13. SCR toranj[14]

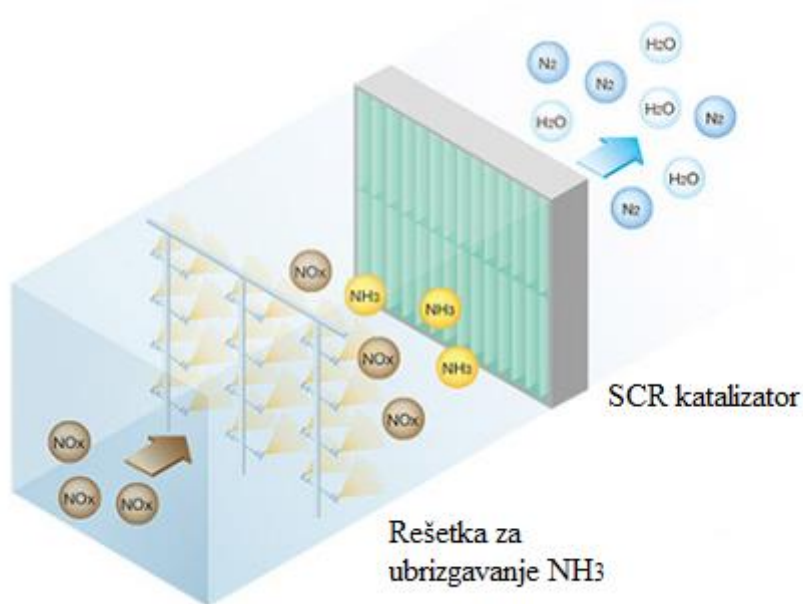
Korištenjem sustava kojeg nudi tvrtka Mitsubishi power, ima slijedeće karakteristike, (*slika 5.14.*)

Maksimalni kapacitet	Maksimalno NOx smanjenje	Malen utjecaj na okološ	SCR
1,050 MW	95%	Propušten NH ₃ < 2ppm	Visoka pouzdanost Visoka izdržljivost

Slika 5.14. SCR karakteristike[14]

Osnovni princip SCR-a je jednostavan. Amonijak se ubrizgava u dimni plin, a NO_x se razgrađuje na pare N₂ i H₂O. SCR katalizator učinkovito olakšava reakcije amonijaka i NO_x. Proces ne stvara štetne nusproizvode. Također, postrojenja koja koriste SCR katalizator jednostavna su za održavanje i sposobna su za stabilan rad. [14]

Kemijska pozadina procesa prikazana je na sljedećoj slici, *slika 5.15*.



Slika 5.15. Proces unutar SRC-a [14]

Još jedna shema sustava koji malo slikovitije pokazuje princip funkcioniranja, *slika 5.16*.

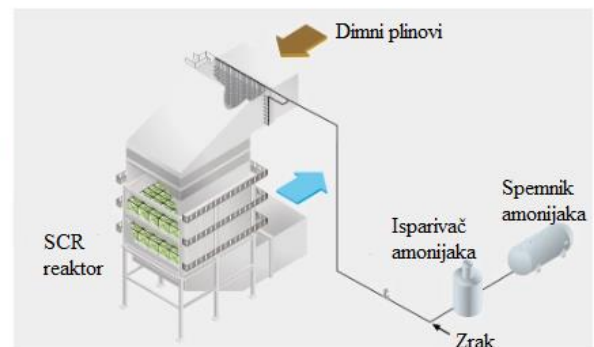
Primjena kod konvencionalnih bojlera

· Podučje primjene

Efikasnost uklanjanja NO_x-a: Max 95%

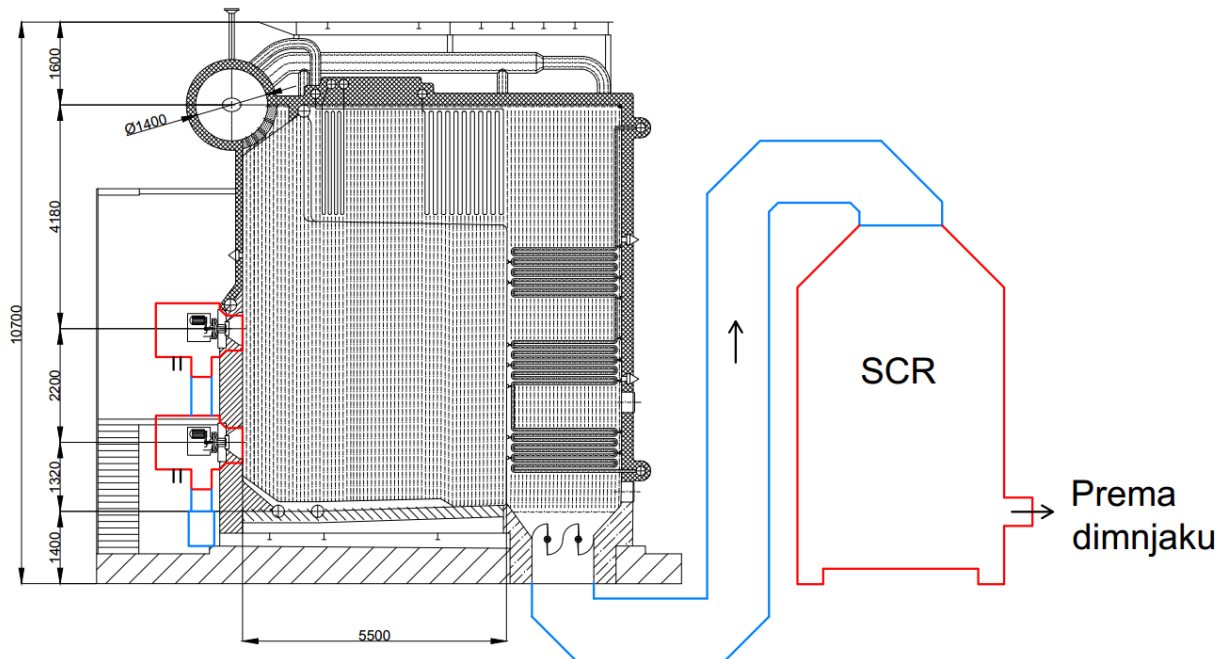
Kapacitet obrade dimnih plinova: 3,140,000 Nm³/h, vlažni

Goriva: Ugljen, Lož ulje, Plin, i dr.



Slika 5.16. Shema primjene SCR-a kod konvencionalnih bojlera [14]

Ne postoje serijske proizvodnje SCR sustava te ga ne možemo izabrati iz nekog kataloga kao što smo mogli odabrati plamenik, stoga bi u našem slučaju SCR sustav izgledao okvirno kao na slici 5.17..



Slika 5.17. Pozicija SCR sustava u našem slučaju

5.1.3. Rezultat promjena

U nastavku će biti prikazani podaci uštede na emisiji dušikova oksida primjenom novih plamenika i tretmanom dimnih plinova. Primjenom opisanog SCR sustava moguće je postići maksimalno smanjenje emisija od 95%, pa ćemo mi uzeti realnijih 90% pa slijedi:

Tablica 5.3. Uštede primjenom Low NOx plamenika i SCR-a

	t/godišnje		
	Proračun	Oilon	SCR (90%)
M_{NO_2}	300,96	24,9	2,5
Smanjenje emisija u odnosu na proračun, Δ		91,72%	99,17%

Vidljivo je ukupno smanjenja dušikova oksida u iznosu od oko 99% i možemo zaključiti da se primjenom opisanih tehnika smanjenja emisija štetnih plinova može poprilično smanjiti emisije NOx.

5.2. OPTIMIZACIJA POSTROJENJA PROMJENOM GORIVA U ZEMNI PLIN

5.2.1. Proračun s zemnim plinom

Jedna od varijanti smanjenja štetnih emisija je promjenom goriva, pa umjesto loživa ulja možemo koristiti zemni plin. Tvrtka Plinacro d.o.o. provodi svakodnevne provjere kvalitete zemnog plina u distribucijskoj mreži na više mjesta na području Republike Hrvatske i za mjesec studeni 2022. godine imamo sljedeće vrijednosti sastava zemnog plina:

Tablica 5.4. Sastav zemnog plina u RH za studeni 2022.(C1-CH₄, C2-C₂H₆, C3-C₃H₈)

N ₂ (mol %)	CO ₂ (mol %)	C1 (mol %)	C2 (mol %)	C3 (mol %)
1,5	0,2	94	3,8	0,5

- CH₄.....94%
- N₂.....1,5%
- C₂H₆.....3,8%
- CO₂.....0,2%
- C₃H₈.....0,5%

Na temelju sastava goriva, izračunata je donja ogrjevna vrijednost prema poznatoj formuli (4.1):

$$H_d = 108 * \varphi_{H_2}[\%] + 126 * \varphi_{CO}[\%] + 358 * \varphi_{CH_4}[\%] + 643 * \varphi_{C_2H_6}[\%] + 936 * \varphi_{C_3H_8}[\%] + 1216 * \varphi_{C_4H_{10}}[\%] + 1460 * \varphi_{C_5H_{12}}[\%] + 600 * \varphi_{C_2H_4}[\%] + 882 * \varphi_{C_3H_6}[\%] + 1140 * \varphi_{C_4H_8}[\%] + 1043 * \varphi_{C_6H_6}[\%] \quad (5.1)$$

$$H_d = 358 * 94 + 643 * 3,8 + 936 * 0,5$$

$$H_d = 36563,4 \left[\frac{kJ}{m^3_N} \right]$$

Stvarna količina zraka za izgaranje:

$$V_z = \lambda * \frac{1}{21} \left[0,5 * (\varphi_{CO}[\%] + \varphi_{H_2}[\%]) + 1,5 * \varphi_{H_2S}[\%] + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) \varphi_{C_mH_n}[\%] - \varphi_{O_2}[\%] \right] \quad (5.2)$$

$$V_Z = 1,04 * \frac{1}{21} [2 * 94 + 3,5 * 3,8 + 5 * 0,5] = 10,093 \left[\frac{m_N^3}{m_{N_G}^3} \right]$$

Teoretska količina zraka za izgaranje:

$$V_{Z,min} = \frac{V_Z}{\lambda} \quad (5.3)$$

$$V_{Z,min} = \frac{10,093}{1,04} = 9,705 \left[\frac{m_N^3}{m_{N_G}^3} \right]$$

Minimalna količina suhih dimnih plinova:

$$V_{pl,s,min} = \frac{1}{100} * (\varphi_{CO_2} [\%] + \varphi_{CO} [\%] + \varphi_{H_2S} [\%] + \Sigma m * \varphi_{C_m H_n} [\%] + \varphi_{N_2} [\%] + 79 * V_{Z,min}) \quad (5.4)$$

$$V_{pl,s,min} = \frac{1}{100} * (0,2 + 1 * 94 + 2 * 3,8 + 3 * 0,5 + 1,5 + 79 * 9,705) = 8,715 \left[\frac{m_N^3}{m_{N_G}^3} \right]$$

Stvarna količina suhih dimnih plinova:

$$V_{pl,s} = V_{pl,s,min} + (\lambda - 1) * V_{Z,min} \quad (5.5)$$

$$V_{pl,s} = 8,715 + (1,04 - 1) * 9,705 = 9,103 \left[\frac{m_N^3}{m_{N_G}^3} \right]$$

Količina H₂O u dimnim plinovima:

$$V_{H_2O} = \frac{1}{100} * [\varphi_{H_2} [\%] + \varphi_{H_2S} [\%] + \Sigma \frac{n}{2} * \varphi_{C_m H_n} [\%] + \varphi_W [\%]] \quad (5.6)$$

$$V_{H_2O} = \frac{1}{100} * [2 * 94 + 3 * 3,8 + 4 * 0,5] = 2,014 \left[\frac{m_N^3}{m_{N_G}^3} \right]$$

Količina vlažnih dimnih plinova:

$$V_{pl} = V_{pl,s} + V_{H_2O} \quad (5.7)$$

$$V_{pl} = 9,103 + 2,014 = 11,117 \left[\frac{m_N^3}{m_{N_G}^3} \right]$$

Količina CO₂ u dimnim plinovima:

$$V_{CO_2} = \frac{1}{100} * (\varphi_{CO}[\%] + \Sigma m * \varphi_{C_m H_n}[\%]) \quad (5.8)$$

$$V_{CO_2} = \frac{1}{100} * (1 * 94 + 2 * 3,8 + 3 * 0,5) = 1,031 \left[\frac{m^3_N}{m^3_{N_G}} \right]$$

Količina SO₂ u dimnim plinovima:

$$V_{SO_2} = \frac{1}{100} * \varphi_{H_2S}[\%] \quad (5.9)$$

$$V_{SO_2} = \frac{1}{100} * 0 = 0 \left[\frac{m^3_N}{m^3_{N_G}} \right]$$

Količina dušika u dimnim plinovima:

$$V_{N_2} = \frac{1}{100} * (\varphi_{N_2}[\%] + 79 * \lambda * V_{Z,min}) \quad (5.10)$$

$$V_{N_2} = \frac{1}{100} * (1,5 + 79 * 1,04 * 9,705) = 7,988 \left[\frac{m^3_N}{m^3_{N_G}} \right]$$

Količina kisika u dimnim plinovima:

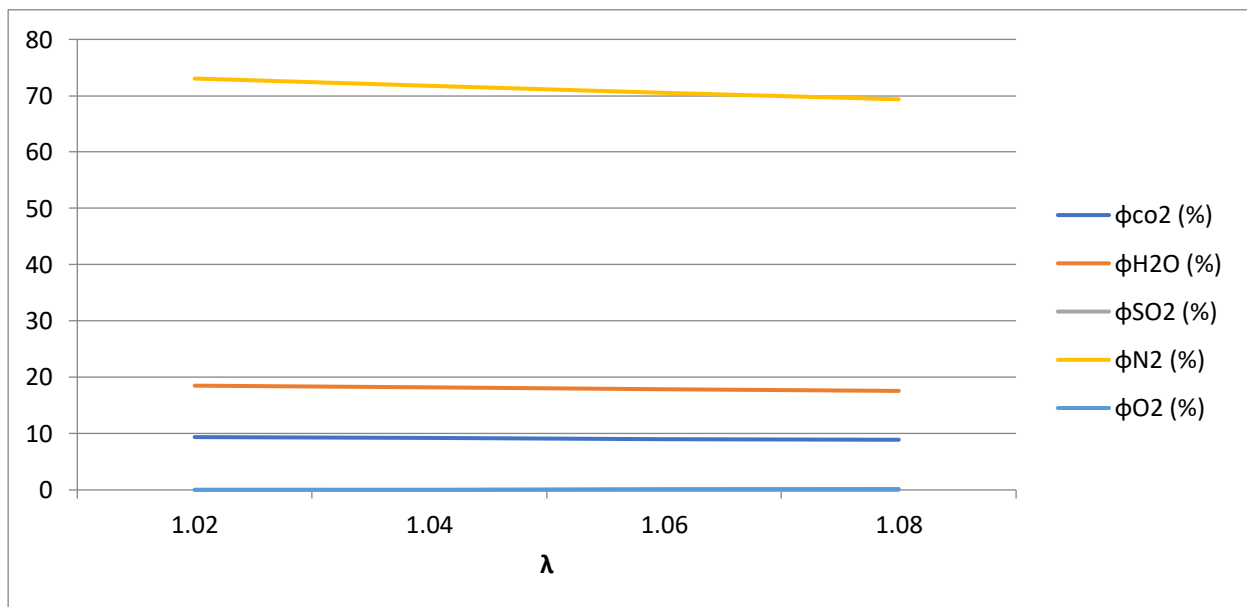
$$V_{O_2} = \frac{21}{100} * (\lambda - 1) * V_{Z,min} \quad (5.11)$$

$$V_{O_2} = 0,21 * (1,04 - 1) * 9,705 = 0,082 \left[\frac{m^3_N}{m^3_{N_G}} \right]$$

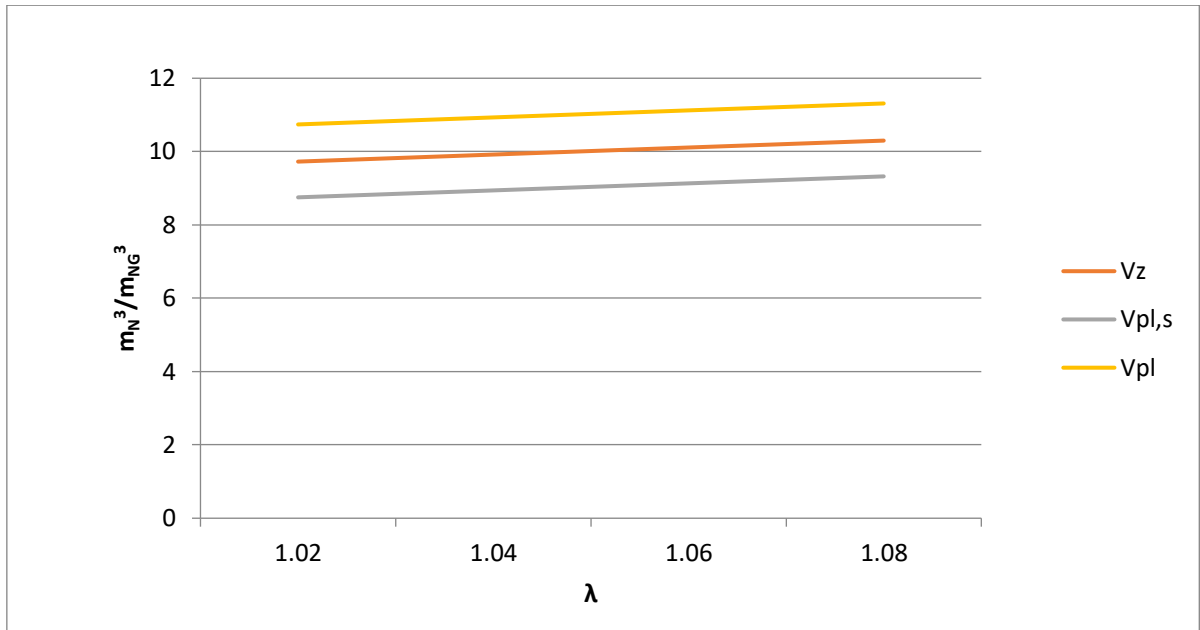
Nastavno na gore dobivene rezultate, možemo dobiti volumne udjele u ukupnim dimnim plinovima u ovisnosti o pretičku zraka kao što je prikazano u *tablici 5.5*.

Tablica 5.5. Tablica volumnih udjela plinova u ovisnosti o pretičku zraka

Plinovito gorivo		1,02	1,04	1,06	1,08
V_z	$[m_N^3 / m_N^3]$	9,899	10,093	10,287	10,481
$V_{pl,s}$		8,909	9,103	9,297	9,491
V_{pl}		10,923	11,117	11,311	11,505
ϕ_{CO_2} (%)		9,439	9,274	9,115	8,961
ϕ_{H_2O} (%)		18,438	18,116	17,806	17,505
ϕ_{SO_2} (%)		0	0	0	0
ϕ_{N_2} (%)		73,098	71,822	70,590	69,399
ϕ_{O_2} (%)		0,041	0,082	0,122	0,163



Slika 5.18. Graf promjene udjela pojedinih dimnih plinova ovisno o pretičku zraka



Slika 5.19. Graf ovisnosti volumena dimnih plinova i pretička zraka

H-t dijagram dimnih plinova

Nakon što smo izračunali količinu dimnih plinova, sada možemo konstruirati H-t dijagram dimnih plinova. Za potrebe konstrukcije dijagrama koristiti ćemo sljedeću formulu:

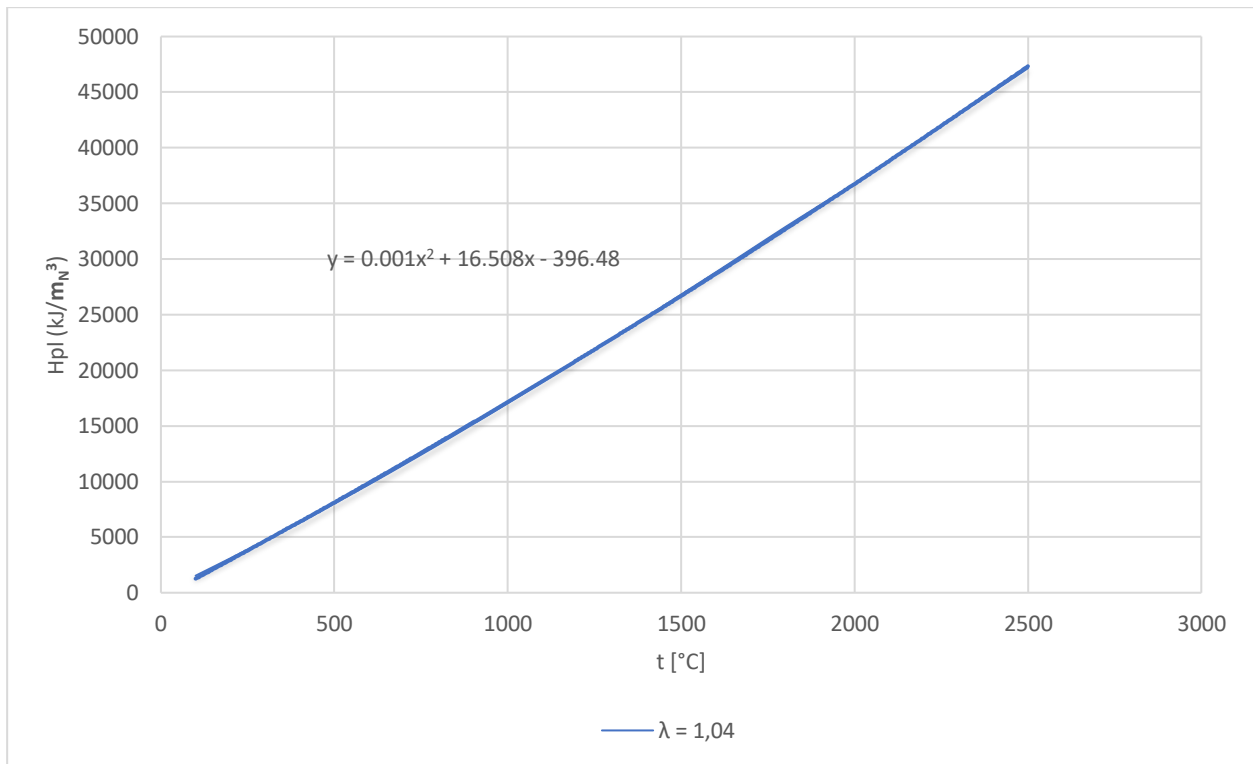
$$H_{pl(t)} = \sum_i V_i * h_i \left[\frac{m_N^3}{m_{NG}^3} * \frac{kJ}{m_N^3} = \frac{kJ}{m_{NG}^3} \right]$$

Dobiveni su sljedeći podaci u tablici za $\lambda=1,04$:

Tablica 5.6. Tablica entalpija dimnih plinova u ovisnosti o temperaturi za $\lambda=1,04$

Srednje specifične entalpije						
t [°C]	V _{CO2} x h _{CO2}	V _{SO2} x h _{SO2}	V _{H2O} x h _{H2O}	V _{N2} x h _{N2}	V _{O2} x h _{O2}	H _{pl(t)} = $\sum V_i \cdot h_i$
100	175,380	0	303,362	1039,643	10,751	1529,136
200	368,747	0	613,495	2085,181	21,786	3089,209
300	576,537	0	932,521	3144,109	33,190	4686,358
400	796,198	0	1262,108	4187,949	44,955	6291,209
500	1026,189	0	1601,851	5325,920	56,999	8010,959
600	1263,654	0	1952,512	6451,300	69,383	9736,850
700	1508,757	0	2315,338	7601,862	81,914	11507,871
800	1758,943	0	2689,698	8773,308	94,641	13316,590
900	2013,384	0	3075,590	9961,543	107,513	15158,029
1000	2273,739	0	3472,335	11170,662	120,531	17037,268
1100	2536,647	0	3879,253	12388,075	133,647	18937,622
1200	2802,957	0	4297,024	13622,276	146,860	20869,117
1300	3070,950	0	4722,926	14869,068	160,171	22823,115
1400	3341,494	0	5157,640	16124,153	173,580	24796,868
1500	3614,580	0	5603,888	17393,928	187,160	26799,556
1600	3887,667	0	6050,135	18663,703	200,739	28802,244
1700	4164,146	0	6510,289	19941,822	214,464	30830,721
1800	4440,626	0	6970,442	21219,941	228,190	32859,198
1900	4617,515	0	7447,556	22512,749	242,086	34819,905
2000	4794,404	0	7924,669	23805,557	255,982	36780,612
2100	5073,852	0	8398,381	25106,709	270,025	38848,966
2200	5353,300	0	8872,092	26407,861	284,067	40917,320
2300	5617,785	0	9359,030	27713,210	298,304	42988,329
2400	5883,235	0	9851,402	29022,706	312,615	45069,958
2500	6148,685	0	10343,774	30332,202	326,926	47151,587

Na temelju dobivenih podataka dobivamo slijedeći graf:



Slika 5.20. H-t dijagram dimnih plinova

Gubici

U skladu s proračunom iz poglavlja 2.2, gubici ostvareni korištenjem zemnog plina su sljedeći:

Stupanj iskorištenja količine goriva:

$$\eta_{g\%} = 100 - (g_1 + g_2 + g_3) = 100 - 0 = 100\%$$

Gubici uslijed kemijske nepotpunosti izgaranja:

$$g_4 = 0\%$$

Gubici uslijed pojave čađe:

$$g_5 = 0\%$$

Gubici uslijed zračenja u okolinu:

$$g_7 = g_{7L} + g_{7O.P.}$$

$$g_{7L} = \left(\frac{2}{5} + \frac{3}{5}\right) * g_7$$

$$g_7 = \left(\frac{3}{5}\right) * 1.5 = 0,9 \%$$

Stupanj iskoristivosti ložišta:

$$\eta_L = 100 - (g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 + g_6 + g_7) = 100 - (0,9) = 99.1\%$$

Stupanj iskorištenja količine goriva:

$$\eta_{g\%} = 100 - (g_1 + g_2 + g_3) = 100 - 0 = 100\%$$

Gubici osjetne topline izlaznih dimnih plinova:

$$g_8 = \eta_{g\%} * \frac{V_{pl} * C_{pl} \Big|_{t_0}^{t_{iz}} (t_{iz} - t_0)}{H_d + V_z * C_z \Big|_{t_0}^{t_z} (t_z - t_0)}$$

Gdje je:

t_z – temperatura zraka na ulazu u generator pare (°C) – zadano 20 °C

t_{iz} – temperatura dimnih plinova na izlazu iz generatora pare (°C) – zadano 200 °C

t_0 – temperatura okoline (°C) – zadano 20 °C

$C_{pl} \Big|_{t_0}^{t_{iz}}$ - srednja specifična toplota plinova – 1,3904 kJ/m³K

$C_z \Big|_{t_0}^{t_z}$ – srednja specifična toplota zraka – 1,3209 kJ/m³K

$$g_8 = 100 * \frac{11,117 * 1,3904 * (200 - 20)}{36563,4} = 7,609\%$$

Ukupna iskoristivost generatora pare:

$$\eta_{GP} = 100 - (g_1 + g_2 + g_3 + g_4 + g_5 + g_6 + g_7 + g_8)$$

$$\eta_{GP} = 100 - (0,9 + 7,609) = 91,491 \%$$

Sama iskoristivost generatora pare dobivena je zbrajanjem svih gubitaka te iskoristivost iznosi $\eta_{GP} = 91,491\%$.

Potrošnja goriva

Entalpija izlazne pregrijane pare (h_p) iznosi 3331,8 kJ/kg, entalpija napojne vode (h_{nv}) iznosi 440,2 kJ/kg. Za zadano maksimalno opterećenje generator proizvodi 32 t/h (8,89 kg/s) pare, potrebno je dovoditi sljedeću količinu goriva u kotao:

$$B = \frac{(D * (h_p - h_{nv}))}{\eta_{GP} * H_d}$$

$$B = \frac{(8,89 * (3331,8 - 440,2))}{0,91491 * 36563,4} = 0,7685 \left[\frac{m_N^3}{s} \right] = 2766,6 \left[\frac{m_N^3}{h} \right]$$

Za zadano normalno opterećenje generator proizvodi 25 t/h (6,94 kg/s) pare, potrebno je dovoditi sljedeću količinu goriva u kotao:

$$B = \frac{(6,94 * (3331,8 - 440,2))}{0,91491 * 36563,4} = 0,5999 \left[\frac{m_N^3}{s} \right] = 2159,64 \left[\frac{m_N^3}{h} \right]$$

Masena količina proizvedenog CO₂:

$$\dot{V}_{CO_2} = V_{CO_2} * B = 1,031 * 2159,64 = 2226,59 \left[\frac{m_N^3}{h} \right]$$

$$M_{CO_2} = \frac{2226,59}{22,4} * 44 = 4373,66 \left[\frac{kg}{h} \right] = 4,374 \left[\frac{t}{h} \right]$$

Masena količina proizvedenog H₂O:

$$\dot{V}_{H_2O} = V_{H_2O} * B = 2,014 * 2159,64 = 4349,51 \left[\frac{m_N^3}{h} \right]$$

$$M_{H_2O} = \frac{4349,51 * 18}{22,4} = 3495,14 \left[\frac{kg}{h} \right] = 3,495 \left[\frac{t}{h} \right]$$

Teoretska temperatura:

$$t_t = \frac{\eta_L * H_d}{V_{pl} * C_{pl}} \Big|_{t_z, l}^{t_t} + t_z$$

gdje je:

η_L – stupanj iskorištenja ložišta

$t_{z,1}$ – temperatura zraka na ulazu u ložište (°C)

Kako bismo mogli izračunati teoretsku temperaturu, prvo je trebamo pretpostaviti, tako da možemo dobiti srednju specifičnu entalpiju dimnih plinova. S obzirom da pretpostavljena temperatura vjerojatno ne odgovara stvarnoj teoretskoj temperaturi, bit će potrebno provesti iteraciju postupka sve dok ne postignemo razliku između pretpostavljene i izračunate teoretske temperature manju od $t_t < 10^\circ\text{C}$.

Prva iteracija:

Pretpostavljena temperatura: 2100°C

Srednje specifične topline plinova $C_{pl}|_0^{2120}$ za raspon $0\text{-}2120^\circ\text{C}$ [$\text{kJ}/\text{m}^3_n\text{K}$]

$C_p \text{ CO}_2$ 2,4379

$C_p \text{ H}_2\text{O}$ 1,9857

$C_p \text{ SO}_2$ 2,4024

$C_p \text{ N}_2$ 1,4966

$C_p \text{ O}_2$ 1,5775

$C_{pl}|_{t_0}^{t_t}$ 1,6728

Izračunata teoretska temperatura:

$$t_t = \frac{0,991 * 36563,4}{11,117 * 1,6728} + 20 = 1968,43^\circ\text{C}$$

Odstupanje : $\Delta t = 2100 - 1968,43 = 131,57^\circ\text{C} > (\Delta t = 10^\circ\text{C})$

- potrebno je ponoviti iteraciju s novim vrijednostima

Za novu pretpostavljenu vrijednost teoretske temperature uzimamo gore izračunatu vrijednost teoretske temperature, pa slijedi:

Druga iteracija:

Pretpostavljena temperatura: $1968,43^\circ\text{C}$

Srednje specifične topline plinova $C_{pl}|_0^{1988,43}$ za raspon 0-1988,43 °C [kJ/m³_nK]

Cp CO₂ 2,4203

Cp H₂O 1,9604

Cp SO₂ 2,3806

Cp N₂ 1,4880

Cp O₂ 1,5683

$C_{pl}|_{t_0}^{t_t}$ 1,6604

Izračunata teoretska temperatura:

$$t_t = \frac{0,991 * 36563,4}{11,117 * 1,6728} + 20 = 1983,06 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Odstupanje : $\Delta t = 1968,43 - 1983,06 = -14,63 \text{ } ^\circ\text{C} > (\Delta t = 10^\circ\text{C})$

- potrebno je ponoviti iteraciju s novim vrijednostima

Za novu pretpostavljenu vrijednost teoretske temperature uzimamo gore izračunatu vrijednost teoretske temperature, pa slijedi:

Treća iteracija:

Pretpostavljena temperatura: 1983,06 °C

Srednje specifične topline plinova $C_{pl}|_0^{2003,06}$ za raspon 0-2003,06 °C [kJ/m³_nK]

Cp CO₂ 2,4225

Cp H₂O 1,9634

Cp SO₂ 2,3828

Cp N₂ 1,4890

Cp O₂ 1,5694

$C_{pl}|_{t_0}^{t_t}$ 1,6618

Izračunata teoretska temperatura:

$$t_t = \frac{0,991 * 36563,4}{11,117 * 1,6618} + 20 = 1981,3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Odstupanje : } \Delta t = 1983,06 - 1981,3 = 1,75 \text{ } ^\circ\text{C} < (\Delta t = 10^\circ\text{C})$$

-rezultat zadovoljava uvjet da je odstupanje manje od 10°C pa usvajamo novu izračunatu vrijednost teoretske temperature $t_t = 1981,3^\circ\text{C}$

Iz dijagrama na *Slika 2.3* možemo očitati vrijednost entalpije dimnih plinova. Ona u ovom slučaju iznosi $H_{pl(tt)} = 36236,4 \text{ kJ/kg}_G$.

Kada uzmemo u obzir, da se oslobođena toplina ipak raspršuje na okolne stijenke, tako smanjujući samu entalpiju dimnih plinova u ložištu, tada dobivamo stvarnu temperaturu u ložištu te se ona računa na sljedeći način:

$$t_{stv} = \frac{\eta_L * B * H_d - Q_{zr}}{B * V_{pl} * C_{pl}|_{t_z}^{t_{stv}}} + t_z$$

Kako bismo izračunali stvarnu temperaturu, trebamo je pretpostaviti kako bi izračunali entalpiju dimnih plinova, stoga pretpostavljena temperatura neka bude 1530°C, pa slijedi:

Srednje specifične topline plinova $C_{pl}|_0^{1550}$ za raspon 0-1550 °C [kJ/m³nK]

Cp CO₂ 2,3450

Cp H₂O 1,8641

Cp SO₂ 2,3216

Cp N₂ 1,4542

Cp O₂ 1,5334

$C_{pl}|_{t_0}^{t_{stv}}$ 1,6114

Za pretpostavljenu stvarnu temperaturu, iz H-t dijagrama očitavamo entalpiju dimnih plinova, $H_{pl}(t_{stv})$, odnosno $q_{zr(pl)}$:

$$H_{pl}(t_{stv}) = 27201,7 \left[\frac{kJ}{m_{nG}^3} \right]$$

$$q_{zr(pl)} = H_{pl}(t_t) - H_{pl}(t_{stv})$$

$$q_{zr(pl)} = 36236,4 - 27201,7 = 9034,7 \left[\frac{kJ}{m_{nG}^3} \right]$$

Količina topline predana zračenjem u ložištu:

$$Q_{zr} = q_{zr(pl)} * B$$

$$Q_{zr} = 9034,7 * 0,5999 = 5419,9 [kW]$$

Stoga, stvarna temperatura u ložištu iznosi:

$$t_{stv} = \frac{0,991 * 0,5999 * 36563,4 - 5419,9}{0,5999 * 11,117 * 1,6114} + 20 = 1538,4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Odstupanje : $\Delta t = 1530 - 1538,4 = -8,4 \text{ } ^\circ\text{C} < (\Delta t = 10 \text{ } ^\circ\text{C})$

-rezultat zadovoljava uvjet da je odstupanje manje od 10 °C pa usvajamo novu izračunatu vrijednost teoretske temperature $t_{stv} = 1538,4 \text{ } ^\circ\text{C}$

Apsolutna stvarna temperatura u ložištu iznosi $T = 1811,4 \text{ K}$. Prema teoriji N.N. Semenova, Ya.B. Zeldovicha i D.A. Frakn-Kamentsky, količina (koncentracija) NO u dimnim plinovima, koji nastaje iz zraka i iznosi:

$$C_{NO,zr} = 2500 * \sqrt{\frac{(\lambda - 1) * V_{z,min}}{V_{pl}}} * e^{\left(\frac{-10800}{T}\right)}$$

$$C_{NO,zr} = 2500 * \sqrt{\frac{(1,04 - 1) * 9,705}{11,117}} * e^{\left(\frac{-10800}{1811,4}\right)} = 1,203 \left[\frac{g}{m_{n,pl}^3} \right]$$

Za razliku od loživog goriva, kod prirodnog plina nema tvorbe NO u dimnim plinovima, iz dušika sadržanog u gorivu, te stoga iznosi:

$$C_{NO,g} = 0 \left[\frac{g}{m_{n,pl}^3} \right]$$

Ukupna količina dušičnih oksida:

$$C_{NO} = C_{NO,zr} + C_{NO,g} = 1,203 + 0 = 1,363 \left[\frac{g}{m_{n,pl}^3} \right]$$

$$C_{NO} = 1203 * 10^{-6} \left[\frac{kg}{m_{n,pl}^3} \right]$$

Ukupna količina izlaznih dimnih plinova:

$$V_{pl,uk} = B * V_{pl} = 2159,64 * 11,117 = 24008,72 \left[\frac{m_n^3}{h} \right]$$

Ukupna količina emitiranog NO:

$$M_{NO} = C_{NO} * V_{pl,uk} = 1203 * 10^{-6} * 24008,72 = 28,88 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

Ukupna količina NO₂:

$$M_{NO_2} = 1,53 * M_{NO} = 1,53 * 28,88 = 44,19 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

Ako računamo da u godini generator pare radi ukupno 7200 sati, pri uvjetima normalne proizvodnje pare 25 t/h, dobijemo sljedeće vrijednosti:

Tablica 5.7. Godišnje vrijednosti količine emisija plinova

	kg/h	t/godišnje
M_{CO_2}	4373,7	31490,6
M_{SO_2}	0	0
M_{NO_2}	44,19	318,17

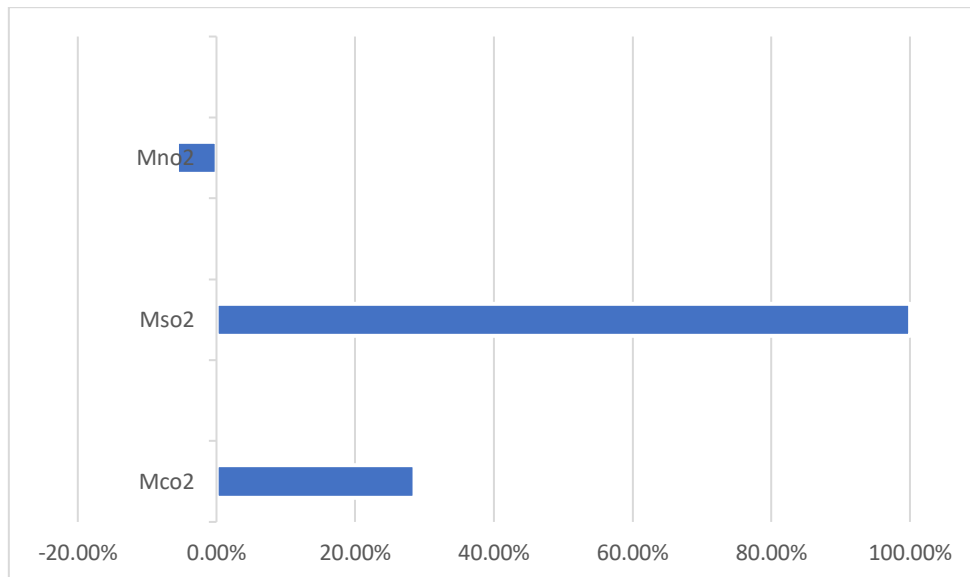
5.2.2. Usporedba lož ulja i zemnog plina

Na početku rada napravljen je proračun izgaranja korištenjem lož ulja kao pogonsko gorivo, a u ovom dijelu smo napravili isti proračun ali sa zemnim plinom. U nastavku slijedi usporedba ta dva proračuna u vidu usporedbe emisija.

Tablica 5.8. Usporedba količine teoretskih emisija lož ulje / zemni plin

	Gorivo	kg/h	Smanjenje emisija, Δ
M_{CO_2}	lož ulje	6121,5	28,55%
	z. plin	4373,7	
M_{SO_2}	lož ulje	19	100,00%
	z. plin	0	
M_{NO_2}	lož ulje	41,8	-5,72%
	z. plin	44,19	

Podaci u *tablici 5.8.*, dobiveni su isključivo kao teoretske vrijednosti kroz proračun, bez primjene bilo koje vrste tehnike smanjenja emisija, što znači da je stvarna temperatura izgaranja plina realno nešto niža, a samim time i količina stvorenog NO_x-a.



Slika 5.21. Grafički prikaz postotnog smanjenja/povećanja pojedinih emisija

Vidljivo je smanjenje emisija korištenjem zemnog plina kao pogonsko gorivo u svim segmentima osim u emisiji NOx. Također, zbog toga što smo se odlučili ugraditi nove plamenike u generator pare, potrebno je provesti kratak proračun za izračun uštede:

Ukupna količina dušičnih oksida [13] :

-bez FGR-a

$$C_{NO} = 60 * 10^{-6} \left[\frac{kg}{m_{n,pl}^3} \right]$$

-s FGR-om

$$C_{NO} = 30 * 10^{-6} \left[\frac{kg}{m_{n,pl}^3} \right]$$

Ukupna količina izlaznih dimnih plinova:

$$V_{pl,uk} = B * V_{pl} = 2159,64 * 11,117 = 24008,72 \left[\frac{m_n^3}{h} \right]$$

Ukupna količina emitiranog NO:

-bez FGR-a

$$M_{NO} = C_{NO} * V_{pl,uk} = 60 * 10^{-6} * 24008,72 = 1,44 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

-s FGR-om

$$M_{NO} = C_{NO} * V_{pl,uk} = 30 * 10^{-6} * 24008,72 = 0,72 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

Ukupna količina NO₂:

-bez FGR-a

$$M_{NO_2} = 1,53 * M_{NO} = 1,53 * 1,44 = 2,20 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

-s FGR-om

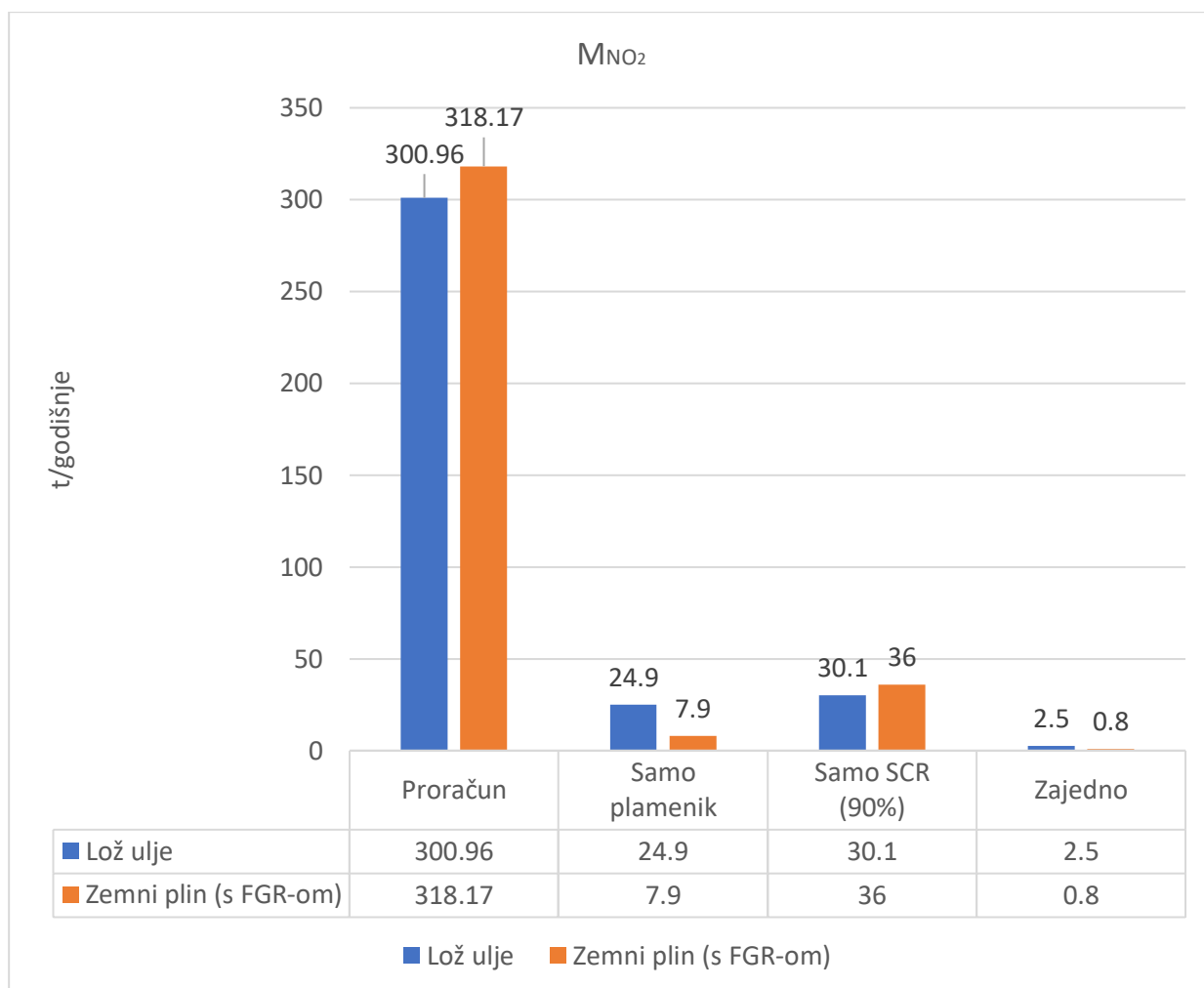
$$M_{NO_2} = 1,53 * M_{NO} = 1,53 * 0,72 = 1,10 \left[\frac{kg}{h} \right]$$

Uzevši u obzir karakteristiku plamenika da može radi s i bez FGR sustava, tako je i proveden proračun. Rezultat smanjenja emisija ide na stranu sustava s FGR-om. U nastavku slijedi tablica rezultata uključujući smanjenje emisija primjenom tehnike SCR-a opisane u poglavlju 5.1.2 za slučaj primjene goriva lož ulja i zemnog plina.

Tablica 5.9. Usporedba smanjena emisija NO₂ (kg/h) promjenom plamenika i SCR-a prema vrsti goriva

	Zemni plin		Lož ulje
	Bez FGR-a	Sa FGR-om	
Proračun	44,19		41,8
Olion plamenik	2,2	1,1	3,46
Smanjenje emisija, Δ	95,02%	97,51%	91,72%
SCR (90%)	0,2	0,1	0,3
Smanjenje emisija, Δ	99,50%	99,75%	99,17%

U nastavku možemo vidjeti usporedni graf koji prikazuje emisiju NO₂ s obzirom na vrstu goriva i tehniku smanjenja emisija.



Slika 5.22. Usporedba emisija NO_2 s obzirom na tehniku smanjenja

Uzmemo li kao činjenicu da je prvotno generator pare korištenjem lož ulja kao gorivo emitirao 300,96 t/godišnje dušikova oksida, a prelaskom na plin i primjenom novih plamenika i SCR sustava, imamo ukupno maksimalno smanjenje emisija u iznosu od 99,75%. Gledajući same uštede prema gorivu, za lož ulje ušteda iznosi 99%, a za zemni plin 99,8%. Usporedba maksimalnih iznosa emisija NO_x po gorivu, vidljivo je da korištenjem plina imamo oko 5% više emisija NO_2 , a razlog tome jest viša temperatura izgaranja što značajno pospješuje termičku tvorbu NO . Govoreći o razlici smanjenja upotrebom drugačijih goriva, vidljivo je kako najveća razlika postoji kod korištenja novog plamenika koja ujedno utječe na krajnju razliku smanjenja emisija.

6. ZAKLJUČAK

Analiza provedena u ovom diplomskom radu ukazuje na veliki potencijal smanjenja štetnih emisija iz termoenergetskih postrojenja gdje se koriste fosilna goriva. U ovom slučaju bila je potrebna optimizacija postojećeg generatora pare gdje se ugradio novi plamenik, SCR sustav u sam tretman dimnih plinova te je ponuđena opcija korištenja prirodnog plina kao goriva. Pošto koristimo dvije vrste goriva, najrelevantnije su metode vezane za smanjenje NO_x plinova. Proračuni su pokazali da samom promjenom goriva iz lož ulja u prirodni plin, imamo povećanje za oko 5%, no zajedno primjenom low NO_x plamenika i SCR sustava možemo u svakom slučaju smanjit emisije za okvirno 99%. Uspoređujući rezultate smanjenja po primijenjenoj tehnici, kod low NO_x plamenika uštede su 90-97%, a kod SCR sustava 90% ili više (ovisno o izvedbi) što implicira zaključak kako je efikasnost ovih mjera okvirno jednaka, te ovisno o mogućnostima primjenjujemo pojedinu ili obje varijante. Kod upotrebe novih plamenika, vrlo je česta situacija da duljina plamena dužinom prelazi širinu ložišta što nam onemogućuje tu vrstu optimizacije, stoga nailazimo na problem nemogućnosti unaprjeđenja starijih generatora pare. Prilikom ugradnje SCR sustava, zbog obično većih gabarita, potrebno je osigurati dovoljan prostor za ugradnju sustava što ponekad može biti problem kod starijih generatora pare. Prilikom ugradnje takvog sustava potrebno je obratiti pozornost na količinu čestica zbog potencijalnog začepljenja katalizatora. Ukoliko nije moguće koristiti takav sustav, potrebno je koristiti neki prikladniji kao što je nisko-temperaturna oksidacija ozonom i sl. Ukoliko neki generator pare koristi ugljen kao pogonsko gorivo, potrebno je sustav nadograditi sustavom tretmana dimnih plinova s ciljem dodatnog smanjenja sumpornih oksida te čestica koje su u velikom broju prisutne u tom gorivu.

POPIS LITERATURE

- [1] Nastavni materijali predmeta „Energetski i procesni uređaji“, Viktor Dragičević
- [2] Nastavni materijali predmeta „Inženjerstvo zaštite okoliša“, Viktor Dragičević
- [3] Internet stranica: https://climate.ec.europa.eu/climate-change/causes-climate-change_hr#uzroci-porasta-emisija, 13.10.2022.
- [4] INFORMATIVNO IZVJEŠĆE O INVENTARU EMISIJA ONEČIŠĆUJUĆIH TVARI U ZRAK NA PODRUČJU REPUBLIKE HRVATSKE 2022. (ZA RAZDOBLJE 1990. - 2020.), Ministarstvo gospodarstva i održivog razvoja
- [5] Air pollution control technology handbook, Karl B. Schnelle , Jr.;Charles A. Brown
- [6] Internet stranica: <https://ourworldindata.org/>, 20.10.2022.
- [7] European Environment Agency, <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>, 27.10.2022.
- [8] Principles of combustion, Kenneth K. Kuo, 2005.
- [9] Izgaranje primjenjeno u tehnici; Dr. Jürgen Warnatz; Dr. Ulrich Maas; Dr. R.W.Dibble;1996.
- [10] Nastavni materijali predmeta „Obnovljivi izvori energije“, Igor Wolf
- [11] Capturing CO2 from ambient air: a feasibility assessment, Joshuah K. Stolaroff, 2006
- [12] Energy Conversion and Management 46, Mircea Cardu, Malvina Baica, 2005
- [13] Oilon Duoblock Burners for Liquid and Gaseous Fuels, <https://oilon.com/en-gb/products/oilon-ace-burners/>, 15.11.2022.
- [14] S interneta, <https://power.mhi.com/>, 22.12.2022.

POPIS SLIKA

<i>Slika 2.1. Graf ovisnosti volumena dimnih plinova i pretička zraka</i>	5
<i>Slika 2.2. Graf promjene udjela pojedinih dimnih plinova ovisno o pretičku zraka</i>	6
<i>Slika 2.3. H-t dijagram dimnih plinova</i>	8
<i>Slika 2.4. Toplinska bilanca generatora pare</i>	10
<i>Slika 3.1. Emisija SO₂ (kt/god) i postotni udio po sektoru i promjene u emisiji SO₂ u RH [4]</i> ...	20
<i>Slika 3.2. Globalna godišnja emisija SO₂ [6]</i>	21
<i>Slika 3.3. Udio emisije NO_x po sektorima EU u 2011. godini [7]</i>	22
<i>Slika 3.4. Emisija NO_x (kt/god) i postotni udio po sektoru i promjene u emisiji NO_x u RH [4]</i> ..	23
<i>Slika 3.5. Priroda mehanizma stvaranja termičkog NO [8]</i>	25
<i>Slika 3.6. Tvorba NO u ovisnosti stehiometrijskog omjera [9]</i>	27
<i>Slika 3.7. Shema reakcija za tvorbu NO iz dušika vezanog u gorivu [9]</i>	28
<i>Slika 3.8. Tvorba spojeva dušika u plamenu propana i zraka za različite stehiometrijske omjere; rezultati mjerenja (lijevo) i rezultati simulacije (desno) [9]</i>	29
<i>Slika 3.9. Emisija CO (kt/god) i postotni udio po sektoru i promjene u emisiji CO[4]</i>	30
<i>Slika 3.10. Ukupna emisija CO₂ u svijetu u milijardama tona.[6]</i>	32
<i>Slika 3.11. Dnevna oscilacija promjene koncentracije ozona dušičnih oksida tijekom dana [2]</i> 34	
<i>Slika 3.12. Proces nastajanja prizemnog sloja ozona [2]</i>	35
<i>Slika 3.13. Prikaz procesa stvaranja kiselih kiša [2]</i>	36
<i>Slika 4.1. Shema procesa uklanjanja CO₂ [2]</i>	38
<i>Slika 4.2. Osnovna shema odvajanja CO₂ iz dimnih plinova [2]</i>	38
<i>Slika 4.3. Shema mokrog procesa odsumporivanja [2]</i>	41
<i>Slika 4.4. Efikasnost smanjenja NO_x plinova recirkulacijom plinova izgaranja [5]</i>	43
<i>Slika 4.5. Low NO_x plamenik sa stupnjevanim dovodom zraka [5]</i>	44
<i>Slika 4.6. Low NO_x plamenik sa stupnjevanim dovodom goriva [5]</i>	45
<i>Slika 4.7. SNCR temperaturni prostor rada [5]</i>	47
<i>Slika 4.8. SCR shema [5]</i>	48
<i>Slika 4.9. Nisko-temperaturni oksidacijski proces [5]</i>	49
<i>Slika 4.10. Relacija proizvodnje CO i NO_x ovisno o pretičku zraka [12]</i>	50
<i>Slika 4.11. Ovisnost entalpije dimnih plinova o pretičku zraka[1]</i>	51
<i>Slika 5.1. Odabir plamenika [13]</i>	52
<i>Slika 5.2. Dimenzije plamenika [13]</i>	53
<i>Slika 5.3. Karakteristike plamena ovisno o opterećenju [13]</i>	54
<i>Slika 5.4. FGR sustav plamenika [13]</i>	54
<i>Slika 5.5. Primjer temperature izmiješanih plinova primjenom FGR-a [13]</i>	55
<i>Slika 5.6. Područje pojave kondenzata na mjestu miješanja plinova primjenom FGR-a [13]</i>	56
<i>Slika 5.7. Primjer automatske regulacije [13]</i>	57
<i>Slika 5.8. PI dijagram [13]</i>	59
<i>Slika 5.9. Smještaj ugradnje novih plamenika na postojećem generatoru pare</i>	61
<i>Slika 5.10. Razmještaj cijevi dovoda zraka do plamenika [13]</i>	62
<i>Slika 5.11. Shematski prikaz tretmana dimnih plinova [14]</i>	64
<i>Slika 5.12. 3D prikaz postrojenja za tretman dimnih plinova [14]</i>	64
<i>Slika 5.13. SCR toranj[14]</i>	65
<i>Slika 5.14. SCR karakteristike[14]</i>	65
<i>Slika 5.15. Proces unutar SRC-a [14]</i>	66
<i>Slika 5.16. Shema primjene SCR-a kod konvencionalnih bojlera [14]</i>	66
<i>Slika 5.17. Pozicija SCR sustava u našem slučaju</i>	67
<i>Slika 5.18. Graf promjene udjela pojedinih dimnih plinova ovisno o pretičku zraka</i>	71

<i>Slika 5.19. Graf ovisnosti volumena dimnih plinova i pretička zraka.....</i>	<i>72</i>
<i>Slika 5.20. H-t dijagram dimnih plinova</i>	<i>74</i>
<i>Slika 5.21. Grafički prikaz postotnog smanjenja/povećanja pojedinih emisija.....</i>	<i>83</i>
<i>Slika 5.22. Usporedba emisija NO₂ s obzirom na tehniku smanjenja.....</i>	<i>85</i>

POPIS TABLICA

<i>Tablica 2.1. Tablica volumnih udjela plinova u ovisnosti o pretičku zraka</i>	5
<i>Tablica 2.2. Tablica volumnih udjela plinova za $\lambda=1,08$</i>	6
<i>Tablica 2.3. Tablica entalpija dimnih plinova u ovisnosti o temperaturi za $\lambda=1,08$</i>	7
<i>Tablica 2.4. Godišnje vrijednosti količine emisija plinova</i>	17
<i>Tablica 5.1. Usporedba proračuna i novog plamenika</i>	63
<i>Tablica 5.2. Usporedba proračuna i novog plamenika nivou godišnjeg korištenja</i>	63
<i>Tablica 5.3. Uštede primjenom Low NOx plamenika i SCR-a</i>	67
<i>Tablica 5.4. Sastav zemnog plina u RH za studeni 2022.(C1-CH₄, C2-C₂H₆, C3-C₃H₈)</i>	68
<i>Tablica 5.5. Tablica volumnih udjela plinova u ovisnosti o pretičku zraka</i>	71
<i>Tablica 5.6. Tablica entalpija dimnih plinova u ovisnosti o temperaturi za $\lambda=1,04$</i>	73
<i>Tablica 5.7. Godišnje vrijednosti količine emisija plinova</i>	82
<i>Tablica 5.8. Usporedba količine teoretskih emisija lož ulje / zemni plin</i>	82
<i>Tablica 5.9. Usporedba smanjena emisija NO₂ (kg/h) promjenom plamenika i SCR-a prema vrsti goriva</i>	84

POPIS OZNAKA I KRATICA

m_C	Maseni udio ugljika
m_H	Maseni udio vodika
m_O	Maseni udio kisika
m_S	Maseni udio sumpora
m_W	Maseni udio vode
m_N	Maseni udio dušika
m_a	Maseni udio čestica
φ_{CO_2} (%)	Volumni udio ugljikova dioksida u dimnim plinovima
φ_{H_2O} (%)	Volumni udio vodene pare (vode) u dimnim plinovima
φ_{SO_2} (%)	Volumni udio sumporova dioksida u dimnim plinovima
φ_{N_2} (%)	Volumni udio dušika u dimnim plinovima
φ_{O_2} (%)	Volumni udio kisika u dimnim plinovima
t_z	Temperatura zraka na ulazu u generator pare
t_{iz}	Temperatura dimnih plinova na izlazu iz generatora pare
D	Količina proizvedene pare
t_t	Teoretska temperatura
t_{stv}	Stvarna temperatura

SAŽETAK I KLJUČNE RIJEČI

Za potrebe grijanja ili proizvodnje električne energije, često se koristi para koja je proizvedena pomoću generatora pare. S obzirom na gorivo koje koristimo, sukladno tome imamo štetne emisije u atmosferu. U ovom radu, fokus je bio na smanjenju štetnih emisija NO_x, i sukladno tome primijenjene su tehnike tretmana dimnih plinova, primjena Low NO_x plamenika te promjena goriva iz lož ulja u zemni plin. Kroz rad opisana je tematika štetnih emisija i neke od metoda za smanjenje istih.

Ključne riječi: generatora pare, lož ulje, zemni plin, Low NO_x plamenici, štetne emisije

ABSTRACT AND KEY WORDS

For purposes of heating or electricity production, steam is often produced by a steam generator. Considering the fuel we use, we have specific harmful emissions into the atmosphere. In this work, the focus was on the reduction of harmful NO_x emissions, in order to achieve this, flue gas treatment techniques were applied, such as the use of Low NO_x burners and the change of fuel from oil fuel to natural gas. The work describes the topic of harmful emissions and some of the methods for reducing them.

Keywords: steam generators, fuel oil, natural gas, Low NO_x burners, harmful emissions