

Dr. sc. Enco Tireli, izv. prof.  
Josip Orović, dipl. ing.  
Pomorski fakultet u Rijeci  
Rijeka, Studentska 2  
e-mail: tirelli@pfri.hr, jorovic@pfri.hr

Pregledni članak  
UDK: 621.438  
504.3.064

## KONTROLA I SMANJENJE ŠTETNIH EMISIJA IZ PLINSKIH TURBINA

*U članku se prikazuju emisije ispušnih plinova iz plinskih turbina, moguće mjere njihove kontrole i smanjenje štetnosti. Emisija zagađivača iz plinske turbine obuhvaća dušične okside (NO i NO<sub>2</sub> - zajednički naziv NO<sub>x</sub>), ugljični monoksid (CO), neizgorene ugljikovodike (HC), okside sumpora (SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>) i čestice nečistoća. Metode za njihovu unutarnju kontrolu jesu: košuljice s kraćim plamenom, ubrizgavanje vode ili pare, sustav suhog odvajanja NO<sub>x</sub>-a (Dry low NO<sub>x</sub> - DLN), a za vanjsku kontrolu: selektivna katalitička redukcija (SCR) te nova katalitička tehnologija SCONOX.*

*Glavne riječi: plinska turbina, emisija ispušnih plinova, metode kontrole emisija*

### 1. UVOD

Sve veće zanimanje javnosti za emisiju i negativne utjecaje na okoliš dimnih plinova općenito, pa tako i dimnih plinova plinske turbine, te tehnološki i ekološki razvoj, pridonijeli su razvoju sustava za kontrolu emisije dimnih plinova.

Emisija zagađivača iz plinske turbine obuhvaća dušične okside (NO i NO<sub>2</sub> - zajednički naziv NO<sub>x</sub>), ugljični monoksid (CO), neizgorene ugljikovodike (HC), okside sumpora (SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub>) i čestice nečistoća.

Što se tiče onečišćenja zraka s brodova, okolnosti su prilično složene te su i zakoni i mjere ublažavanja onečišćenja sve stroži. Međunarodna konvencija o sprječavanju onečišćenja mora s brodova (MARPOL 73/78), uz opće i zajedničke odredbe za svaku vrstu onečišćivača koji potječu s pomorskih brodova, predviđa u svojim prilozima i posebne odredbe. Tako se Prilog VI. odnosi na sprječavanje onečišćenja atmosfere emisijom dima i plinova s morskih brodova.

Da bi udovoljili sve strožim zakonskim zahtjevima za što manjim sadržajem štetnih emisija plinova izgaranja, razvile su se dominantne tehnologije kontrole ispušnih plinova, posebno NO<sub>x</sub>-a, koje uključuju metode za unutarnju i vanjsku kontrolu ispuha. Metode za unutarnju kontrolu ispuha jesu: košuljice s kraćim

plamenom, ubrizgavanje vode ili pare, sustav suhog odvajanja  $\text{NO}_x$ -a (Dry low  $\text{NO}_x$  - DLN). Metode za vanjsku kontrolu ispuha jesu: selektivna katalitička redukcija (SCR) te nova katalitička tehnologija SCONOX. Ovaj rad obrađuje trenutne procjene emisije ispušnih plinova za postojeće plinske turbine te one koje se tek uvode u uporabu uz efekte tehnike kontrole emisije.

## 2. KARAKTERISTIKE EMISIJA ISPUŠNIH PLINOVA KOD KONVENCIONALNIH SUSTAVA IZGARANJA

Tipična emisija ispušnih plinova plinske turbine prikazana je u tablici 1. Postoje dvije različite kategorije. Veća grupa plinova ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{O}_2$ ) prisutna je u postocima. Manja grupa plinova (zagađivači) kao što su  $\text{CO}$ ,  $\text{HC}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  i čestice, prisutni su u ppm-ima. Općenito, kada imamo sastav goriva i uvjete rada stroja, sastav veće grupe dimnih plinova može se izračunati. Sastav manje grupe plinova, s iznimkom sumpornih oksida, ne može se izračunati. Karakteristike zagađivača mogu se odrediti samo pažljivim mjerenjem i teoretskim analizama. Za razliku od sustava izgaranja na kopnu gdje se više ne dopušta trgovina gorivima s više od 1% sumpora, u pomorstvu se, nažalost, i dalje smije koristiti gorivo i sa 5% sumpora.

Zagađivači prikazani u tablici 1. jesu funkcija radnih uvjeta plinske turbine i sastava goriva. Dalje u tekstu svaki zagađivač promatrat će se kao funkcija radnih uvjeta i široke podjele plinovitih i tekućih goriva.

Tablica 1. Emisija plinova iz turbine koja koristi konvencionalna goriva

Osnovni plinovi	Tipična koncentracija (% volumno)	Izvor
Dušik ( $\text{N}_2$ )	66 – 72	Ulazni zrak
Kisik ( $\text{O}_2$ )	12 – 18	Ulazni zrak
Ugljični dioksid ( $\text{CO}_2$ )	1 – 5	Oksidacija C iz goriva
Vodena para ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1 – 5	Oksidacija H iz goriva
Štetni plinovi	Tipična koncentracija (ppmv)	Izvor
Dušični oksid ( $\text{NO}$ )	20 – 220	Oksidacija N iz atmosfere
Dušični dioksid ( $\text{NO}_2$ )	2 – 20	Oksidacija N iz goriva
Ugljični monoksid ( $\text{CO}$ )	5 – 330	Nepotpuna oksidacija C iz goriva
Sumporni dioksid ( $\text{SO}_2$ )	0 – 100	Oksidacija S iz goriva
Sumporni trioksid ( $\text{SO}_3$ )	0 – 4	Oksidacija S iz goriva
Neizgoreni ugljikovodici	5 – 300	Nepotpuna oksidacija goriva
Ostali dimni plinovi	0 – 25	Nečistoće, pepeo iz goriva, nepotpuna oksidacija goriva

## Dušikovi oksidi

Prema mehanizmu nastanka, dušikovi se oksidi ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) dijele u dvije klase. Dušični oksidi nastali oksidacijom slobodnog dušika iz zraka za izgaranje ili iz goriva zovu se "toplinski  $\text{NO}_x$ ". Ti su oksidi uglavnom funkcija stehiometrijske adijabatske temperature plamena, tj. temperature koju dosegne izgaranje teoretski ispravne smjese goriva iz zraka u posebnom uređaju.

Veza između radnih uvjeta komore za izgaranje i stvaranja toplinskog  $\text{NO}_x$ -a može se prikazati kroz nekoliko teza:

- $\text{NO}_x$  se značajno povećava s povećanjem omjera zraka i goriva ili temperature izgaranja
- $\text{NO}_x$  se povećava s povećanjem temperature ulaznog zraka za izgaranje
- $\text{NO}_x$  se povećava s povećanjem ulaznog tlaka komore za izgaranje
- $\text{NO}_x$  se povećava s produženjem vremena ostajanja gorive smjese u zoni plamena
- $\text{NO}_x$  se smanjuje s povećanjem ubrizgavanja vode ili pare.

Emisija koja nastaje zbog oksidacije organski ograničenog dušika iz goriva, naziva se organski  $\text{NO}_x$ . Samo nekoliko milijuntih dijelova (ppm) slobodnog dušika iz zraka oksidira u dušični oksid, ali oksidacija organskog dušika u  $\text{NO}_x$  vrlo je efikasna. Za konvencionalne sustave izgaranja sposobnost izgaranja organskog dušika u dušični oksid iznosi 100% pri malom udjelu organskog dušika. Pri većoj razini sadržaja organskog dušika, efikasnost pretvorbe se smanjuje.

Stvaranje organskog  $\text{NO}_x$ -a manje je razumljivo nego stvaranje toplinskog  $\text{NO}_x$ -a. Važno je uočiti da smanjenje temperature izgaranja radi smanjenja termalnog  $\text{NO}_x$ -a ima vrlo mali utjecaj na organski  $\text{NO}_x$ . Za tekuća goriva ubrizgavanje vode i pare u stvarnosti povećava stvaranje organskog  $\text{NO}_x$ -a. Njegovo je stvaranje također pod utjecajem temperature izgaranja. Udjel organskog  $\text{NO}_x$ -a važan je samo za goriva koja sadrže veću količinu organskog dušika kao što su sirova ili rezidualna goriva. Emisija iz tih goriva kontrolira se od slučaja do slučaja.

Tipično stvaranje  $\text{NO}_x$ -a u tipičnoj plinskoj turbini GE MS7001EA pri izgaranju prirodnog plina i dizelskog goriva No.2 (dizelsko gorivo za izgaranje na gorionicima) prikazano je na slici 1. kao funkcija temperature izgaranja.

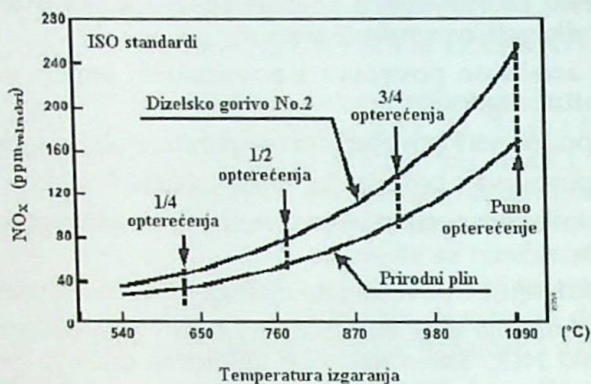
## Ugljični monoksid

Emisija ugljičnog monoksida (CO) iz konvencionalne plinske turbine manja je od 10 ppmvol.suhi (milijuntnih volumnih dijelova u suhim dimnim plinovima), osim pri vrlo malim opterećenjima mirnog rada. Tijekom paljenja i ubrzavanja turbine može se pojaviti veća razina emisije CO. Budući da paljenje turbine kratko traje, to povećanje ne utječe na ukupnu količinu emisije CO. Na slici 2. prikazana je emisija CO u odnosu na temperaturu izgaranja za plinsku turbinu GE MS7001EA. Kako se temperatura izgaranja smanjuje ispod 816°C, emisija ugljičnog monoksida vrlo se brzo povećava. Ova karakteristična krivulja tipična je za sve pogone s teškim uvjetima rada.

## Neizgoreni ugljikovodici

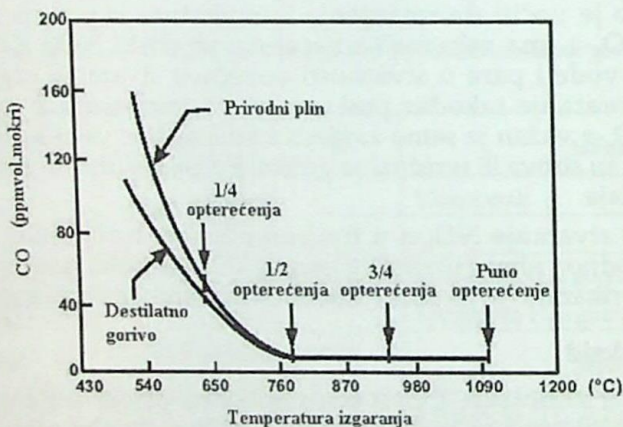
Neizgoreni ugljikovodici (HC), kao što je ugljični monoksid, volatilni organski spojevi (volatile organic compounds - VOC), metan i etan povezani su s

nepotpunim izgaranjem. Kada crtamo dijagram temperature izgaranja i emisije iz komora za izgaranje plinskih turbina za teške uvjete rada, dobivamo istu hiperboličnu krivulju ugljičnog monoksida (slika 2.). Pri vrlo niskim opterećenjima razina emisije neizgorenih ugljikovodika za dizelsko gorivo No.2 i prirodni plin manja je od 7 ppm<sub>vol.suhi</sub>.



Slika 1. Emisija NOx turbine GE MS7001EA

Izvor: Gas Turbine Emissions and Control, Roointon Pavri, Gerald D. Moore GE Energy Services, Atlanta, GA



Slika 2. Emisija CO za turbinu GE MS7001EA

Izvor: Gas Turbine Emissions and Control, Roointon Pavri, Gerald D. Moore GE Energy Services, Atlanta, GA

## Sumporni oksidi

Emisija sumpora u ispuhu plinske turbine posljedica je izgaranja sumpora iz goriva. Klasična plinska turbina za izgaranje koristi dizelsko gorivo (No.2) ili plinovito gorivo (prirodni plin) koji imaju vrlo mali udio sumpora te je emisija sumpornih oksida mala i u granicama dopuštenoga. Novije plinske turbine s

hlađenjem lopatica i sapnica mogu koristiti slična goriva kao i brodski dvotaktni dizelski motori, a u tim je gorivima sadržaj sumpora i do 5%. Zahvaljujući hlađenju lopatica i sapnica i najnovijim premazima visokotemperaturnih dijelova turbine, sumpor iz goriva neće imati nikakvih loših utjecaja na površine sve dok nema alkalnih metala u vrućim plinovima.

Iskustveno se pokazalo da se sumpor iz goriva potpuno pretvori u sumporne okside. Procjena emisije sumpornih oksida izračunava se pod pretpostavkom da se sav sumpor iz goriva pretvori u  $\text{SO}_2$ . Međutim, emisija sumpornog oksida je u formi  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ . Provedena mjerenja pokazuju da udio  $\text{SO}_3$  u odnosu na  $\text{SO}_2$  varira. Otprilike 95% dovedenog sumpora u turbinu u ispuhu se pretvori u  $\text{SO}_2$ . Ostatak se pretvori u  $\text{SO}_3$  koji se miješa s vodenom parom u ispuhu i tvori sumpornu kiselinu. To je posebno važno kod postrojenja za rekuperaciju topline zbog niskotemperaturne korozije na mjestima u dimnjaku gdje se temperatura smanjuje na točku kondenzacije kiseline. Procjenjuje se da je 10% masenog stvorenog  $\text{SO}_x$ -a sumporna magla. Uzimajući u obzir te odnose, možemo lako izračunati emisiju različitih sumpornih oksida iz protoka goriva i količine sumpora u gorivu.

Danas ne postoji plinska turbina s unutarnjim izgaranjem, koja može kontrolirati ili spriječiti emisiju sumpornih oksida. Kontrola emisije sumpornih oksida provodi se samo limitiranjem sadržaja sumpora u gorivu selekcioniranjem goriva s manje sumpornih sadržaja ili miješanjem goriva s manjim udjelom sumpora.

### Čestice u ispušnim plinovima

Količina čestica u ispušnim plinovima plinske turbine ovisi o konstrukciji sustava izgaranja, sastavu goriva i uvjetima rada komore za izgaranje. Osnovni sastav čestica je: pepeo, neizgorene čestice i produkti erozije i korozije. U posebnim slučajevima dvije dodatne komponente mogu biti: sumporna kiselina i neizgoreni ugljikovodici u tekućem stanju.

### Ostali utjecajni čimbenici na stvaranje $\text{NO}_x$ -a

Uz do sada spomenute unutarnje čimbenike koji se odnose na konstrukciju plinskih turbina, postoje i vanjski čimbenici koji utječu na emisiju  $\text{NO}_x$ -a u radnom ciklusu plinske turbine. To su: tlak i temperatura okoline te relativna vlažnost. Emisija  $\text{NO}_x$ -a raste kako se povećava tlak okoline. Specifična vlažnost varira s tlakom okoline tako da i taj čimbenik treba uzeti u obzir. Okolna temperatura značajno utječe na izlaznu snagu i temperaturu ispušnih plinova.  $\text{NO}_x$  se povećava s povećanjem temperature ulaznog zraka za izgaranje, dok se stvaranje  $\text{NO}_x$ -a povećava sa smanjenjem relativne vlažnosti. Utjecaj drugih parametara, kao što su ulazni/izlazni padovi tlaka, karakteristike regeneratorsa, ulazni hladnjaci itd., sličan je utjecaju parametara okoline koji su prije opisani. Treba imati na umu da su ovi parametri specifični za svaku turbinu.

Učinak povećanja snage ubrizgavanjem pare sličan je učinku ubrizgavanja pare radi smanjenja  $\text{NO}_x$ -a. Približno 30% ubrizgane pare radi povećanja snage sudjeluje u smanjenju  $\text{NO}_x$ -a, a ostala para struji kroz otvore za odvodnju ispod prostora u kojem se stvara  $\text{NO}_x$ .

### 3. METODE SMANJENJA ŠTETNIH EMISIJA IZ ISPUŠNIH PLINOVA

Općenito, plinska je turbina slab izvor zagađenja jer gorivo izgara uz veliku količinu zraka (čimbenik pretička zraka je od 2 do 4) da bi se osigurao volumetrijski učinak stroja i smanjila temperatura stijenke lopatica i sapnica kod klasičnih plinskih turbina te osiguralo potpuno izgaranje u svim uvjetima rada turbine, osim pri minimalnom opterećenju ili tijekom pokretanja. Emisija ispušnih plinova i metode smanjenja emisije mogu se podijeliti u nekoliko kategorija, kao što je prikazano u tablici 2.

Tablica 2. Metode kontrole i smanjenje štetnih emisija

NO <sub>x</sub>	Košuljica s kraćim plamenom Ubrzavanje vode ili pare Sustav suhog odvajanja NO <sub>x</sub> -a
CO	Izvedba komore za izgaranje Katalitička redukcija
HC & VOC	Izvedba komore za izgaranje
SO <sub>x</sub>	Kontrola sumpora u gorivu
Nečistoće	Sastav goriva
Redukcija dima	Izvedba komore za izgaranje – sastav goriva – raspršivanje zraka
Redukcija nečistoća	Sastav goriva – sumpor – pepeo

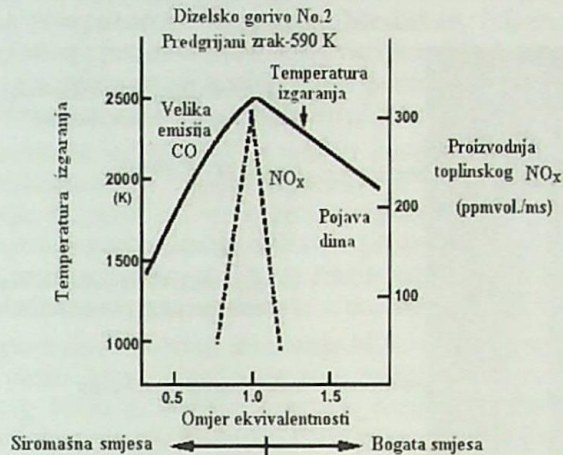
Izvor: Gas Turbine Emissions and Control, Roointon Pavri, Gerald D. Moore GE Energy Services, Atlanta, GA

#### Smanjenje dušičnih oksida

Metoda za smanjenje stvaranja termalnog NO<sub>x</sub>-a prikazana je na slici 3. Njome je prikazana temperatura izgaranja dizelskog goriva No.2 kao funkcije omjera ekvivalentnosti. Taj je omjer odnos omjera goriva i zraka u komori za izgaranje u odnosu na stehiometrijski omjer goriva i zraka. Pri jednakome omjeru postignuti su stehiometrijski uvjeti. Temperatura izgaranja najveća je u toj točki. Pri omjeru ekvivalentnosti manjim od jedan imamo siromašnu smjesu, a većim od jedan, smjesa je bogata. Sve plinske turbine konstruirane su za rad sa siromašnom smjesom, pretičak zraka iznosi od 2 do 4, tj. 2 do 4 puta se dovodi više zraka od teoretski potrebnog za izgaranje.

Slika 3. prikazuje jako brzu proizvodnju toplinskog NO<sub>x</sub>-a kada se dostigne stehiometrijska temperatura izgaranja. Dalje od te točke brzo opada proizvodnja NO<sub>x</sub>-a. Ova teorija prikazuje metodu kontrole toplinskog NO<sub>x</sub>-a. U difuzijskoj

komori za izgaranje glavni je način za kontrolu toplinskog  $\text{NO}_x$ -a smanjenje temperature plamena.



Slika 3. Proizvodnja  $\text{NO}_x$ -a

Izvor: Gas Turbine Emissions and Control, Ro inton Pavri, Gerald D. Moore GE Energy Services, Atlanta, GA

### Košuljica s kraćim plamenom (Lean Head End (LHE) Combustion Liners)

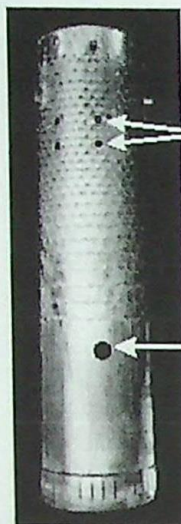
Budući da omjer ekvivalencije cijelog sustava izgaranja mora biti siromašniji (radi smanjenja ulazne temperature i bolje volumetrijske učinkovitosti), prvo djelovanje radi smanjenja emisije  $\text{NO}_x$ -a usmjereno je na izvedbu komore za izgaranje s manjom zonom reakcije. Kako većina plinskih turbina radi s velikom količinom zraka, jedan dio tog zraka može se usmjeriti prema kraju plamena, što će smanjiti njegovu temperaturu. Smanjujući zonu plamena (smanjenjem omjera ekvivalencije zone plamena) smanjuje se i dužina plamena, a to smanjuje vrijeme pri kojemu se molekule plina zadržavaju na temperaturi stvaranja  $\text{NO}_x$ -a. I jedna i druga metoda smanjuje  $\text{NO}_x$ . Izvedba LHE košuljice prikazana je na slici 4.

Za prosječno tekuće gorivo, teoretski potrebna količina zraka za izgaranje 1 kg goriva iznosi oko 15 kg zraka (15:1), a kod plinskih se turbina kreće oko 40:1. Brzo je postalo očito da je smanjenje omjera ekvivalencije u primarnoj zoni pri punim radnim uvjetima ograničeno zbog velikog smanjenja tog odnosa (na 30:1). Plamen u plinskim turbinama je difuzijski jer se gorivo i zrak direktno ubrizgavaju u područje reakcije. Izgaranje se događa pri približno stehiometrijskim uvjetima i postoji znatna recirkulacija unutar područja reakcije. Ti parametri u osnovi ograničavaju proširenje tehnologije LHE-košuljice pa se može postići najviše 40%-tno smanjenje  $\text{NO}_x$ -a. U ovisnosti o konstrukciji košuljice, stvarno postignuto smanjenje varira između 15 do 40%.

Na slici 5. dana je usporedba LHE-košuljice plinske turbine (plinska turbina GE MS5001P) sa standardnom košuljicom. Košuljica na desnoj strani je

LHE-košuljica. Ta košuljica ima dodatne otvore blizu kraja plamena i drukčije raspoređene otvore od standardne košuljice.

Jedan od nedostataka košuljice s kraćim plamenom jest povećanje emisije CO.



- LHE-košuljica ima isti promjer i dužinu kao i standardna košuljica

otvori za miješanje

- Broj, promjer i smještaj otvora za miješanje i odvod drukčiji je kod LHE-košuljice

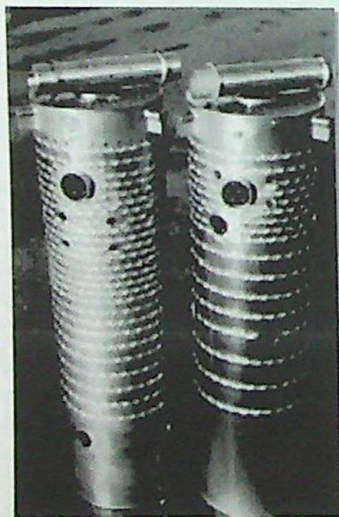
otvor za razrjeđivanje

Rezultat je:

- uvodi se više zraka na kraj plamena
- komore za izgaranje
- smanjuje se emisija NOx

Slika 4. Standardna košuljica komore za izgaranje jednostupanjske turbine MS5002

Izvor: Gas Turbine Emissions and Control, Roointon Pavri, Gerald D. Moore GE Energy Services, Atlanta, GA



Slika 5. Košuljice komora za izgaranje s otvorima za ispuštanje NOx-a

Izvor: Gas Turbine Emissions and Control, Roointon Pavri, Gerald D. Moore GE Energy Services, Atlanta, GA

## Ubrizgavanje vode/pare

Drugi način za smanjenje stvaranja NO<sub>x</sub>-a jest smanjenje temperature plamena dovodeći odvodnik topline u zonu plamena. Voda i para vrlo su učinkoviti u postizanju ovog cilja. Nedostatak je ovog sustava dodatni potrošak goriva za zagrijavanje vode na temperaturu izgaranja. Međutim, izlazna snaga turbine povećana je zbog dodatnog protoka mase kroz turbinu. Voda koja se ubrizgava u turbinu mora biti iste kvalitete kao napojna voda generatora pare da bi se izbjeglo stvaranje naslaga i korozije u odvodu toplih ispušnih plinova plinske turbine.

Ubrizgavanje vode učinkovit je način smanjenja stvaranja NO<sub>x</sub>-a. Međutim, pri izvedbi komore za izgaranje moraju se primijeniti određene mjere opreza pri korištenju te tehnike smanjenja emisije NO<sub>x</sub>-a. Da bi povećali učinkovitost vode, sapnice goriva imaju dodatne prolaze za ubrizgavanje vode na kraju komore za izgaranje. Voda se na taj način učinkovito miješa s ulaznim zrakom za izgaranje i dolazi u zonu plamena u najtopliji točki.

Ubrizgavanje pare za smanjenje stvaranja NO<sub>x</sub> u osnovi se provodi jednako kao i ubrizgavanje vode. Međutim, para nije toliko učinkovita kao voda pri smanjenju toplinskog NO<sub>x</sub>-a. Velika latentna toplina vode djeluje kao jaki odvodnik topline pri smanjenju temperature plamena. Općenito, za zadano smanjenje NO<sub>x</sub>-a u ispušnim plinovima, mora se koristiti 1,6 puta maseno više pare nego vode.

Postoje praktična ograničenja količine vode ili pare koja se može ubrizgati u komoru za izgaranje. Ta je količina eksperimentalno određena i mora se uzeti u obzir pri izvedbi komore za izgaranje kako bi se osigurao duži vijek dijelova.

Proizvođači nastavljaju razvijati strojeve s višom temperaturom izgaranja kako bi povisili ukupan termodinamički učin. Međutim, veće temperature izgaranja podrazumijevaju veće stvaranje NO<sub>x</sub>-a te sve skupa rezultira potrebom za ubrizgavanjem više sredstava za postizanje iste razine emisije NO<sub>x</sub>-a. Potreba za većim smanjenjem emisije NO<sub>x</sub>-a zahtijeva više sredstva za ubrizgavanje. Povećan omjer ubrizgavanja smanjuje termodinamički učin, što se očituje u povećanju specifičnog utroška goriva. Ti toplinski gubici ostvaruju se trošenjem energije plinova za zagrijavanje vode ili pare. Kako se ubrizgavanje povećava, povećavaju se i dinamičke oscilacije tlaka u komori za izgaranje (tj. buka), što rezultira i većim trošenjem unutrašnjih dijelova.

Ugljični monoksid koji se može promatrati kao mjera za neučinkovitost procesa izgaranja, također se povećava s povećanjem ubrizgavanja. Dakle, sve više ubrizgane vode ili pare u komoru za izgaranje u svrhu smanjenja temperature izgaranja, utječe na stabilnost plamena pa se može dogoditi da voda na kraju ugasi plamen. Dakle, postoji kontradiktornost u konstrukciji jer se nastoji povećati učin procesa izgaranja, pri čemu se stvara više NO<sub>x</sub>-a, za čije se smanjenje mora koristiti više ubrizgavanja koje smanjuje termodinamički učin i povećava stvaranje CO, te smanjuje vijek dijelova. Povećanjem ubrizgavanja radi smanjenja emisije NO<sub>x</sub>-a, uvećavaju se i problemi vezani za ubrizgavanje. Najmanja razina NO<sub>x</sub>-a postignuta metodom ubrizgavanja je oko 25 ppm-a pri izgaranju prirodnog plina i 42 ppm-a pri izgaranju tekućega goriva.

## Kontrola ugljičnog monoksida i kontrola neizgorenih ugljikovodika

Ne postoji metoda direktne kontrole emisije ugljičnog monoksida za plinske turbine. U osnovi, emisija ugljičnog monoksida može se promatrati kroz nepotpuno izgaranje. Budući da konstrukcija komore za izgaranje povećava efikasnost izgaranja, emisija ugljičnog monoksida svodi se na minimum s pomoću temperature izgaranja određenoga radnog opterećenja turbine. Na slici 2. prikazano je kako se emisija ugljičnog monoksida povećava pri nižim temperaturama izgaranja. U nekim slučajevima, kada se poveća emisija ugljičnog monoksida pri malim opterećenjima (temperaturama izgaranja), može se smanjiti na sljedeće načine:

- smanjenjem količine ubrizgane vode ili pare za kontrolu  $\text{NO}_x$ -a ili
- zatvaranjem statorskih sapnica, što će povisiti temperaturu izgaranja pri istom opterećenju.

Slično kao kod ugljičnog monoksida, ne postoji direktna metoda smanjenja neizgorenih ugljikovodika koji su i posljedica nepotpunog izgaranja pa je komora za izgaranje konstruirana tako da smanji njihovu emisiju. Iste indirektno metode kontrole emisije kao što je rečeno za ugljični monoksid, mogu se koristiti za neizgorene ugljikovodike.

## Smanjenje čestica i pojave dima

Metode smanjenja emisije čestica ograničene su na kontrolu sastava goriva. Premda i emisija dima može biti pod utjecajem sastava goriva, komore za izgaranje mogu biti izvedene tako da smanje na minimum emisiju ovog zagađivača. Teška goriva, kao što su ostatna i miješana, imaju niži postotak vodika i viši postotak ugljika od destilatnih i plinovitih goriva, što pri izgaranju bogate smjese omogućuje pojavu dima. Neki proizvođači izvode komore za izgaranje teškoga goriva koje imaju sličnu emisiju dima kao one u kojima izgara destilatno gorivo.

Teška goriva uglavnom sadrže alkalne metale (Na, K) te vanadij i olovo koji uzrokuju visokotemperaturnu koroziju sapnica i lopatica turbina pri visokim temperaturama izgaranja na kojima uglavnom danas rade plinske turbine. Kako je cijena destilatnoga goriva 50% viša od ostatnoga goriva, razumljivo je da korisnici plinskih turbina nastoje koristiti upravo jeftinija goriva ako je to zakonima dopušteno. Ako se gorivo ispire vodom, svi se sastojci topivi u vodi (alkalne soli) uklone. Filtracija, centrifugiranje ili elektrostatsko uklanjanje taloga također učinkovito smanjuje krute čestice u produktima izgaranja.

Nečistoće koje se ne mogu ukloniti iz goriva (spojevi vandija), mogu se kontrolirati upotrebom inhibitora, tj. može se koristiti dodavanje magnezija za sprječavanje visokotemperaturne korozije u plinskim turbinama za teške uvjete rada. Aditivi magnezija uvijek stvaraju pepeo na ispuhu. Zbog toga takva kontrola zahtijeva i uklanjanje naslaga pepela iz turbine. Taj će pepeo pridonijeti emisiji nečistoća na ispuhu.

U nekim područjima kondenzirane komponente kao što su  $\text{SO}_3$  i kondenzirani ugljikovodici, izazivaju oštećenja korozijom.  $\text{SO}_3$  i  $\text{SO}_2$  najbolje se mogu smanjiti na minimum kontrolom količine sumpora u gorivu. Emisija neizgorivih ugljikovodika, koji mogu biti u tekućem ili krutom stanju pri okolnoj

temperaturi, vrlo je mala i značajno je manja po količini u odnosu na druge čestice u plinovima izgaranja.

### Selektivna katalitička redukcija (Selective Catalytic Reduction, SCR)

U SCR-procesu u struju ispušnih plinova turbine ubrizgava se amonijak ( $\text{NH}_3$ ) i dok prolazi kroz izmjenjivač topline generatora pare (heat recovery steam generator-HRSG) reagira u prisutnosti katalizatora s dušičnim oksidima ( $\text{NO}_x$ ) tvoreći molekule dušika i vodu. Temeljeći se na iskustvu, SCR najbolje radi pri nominalnom opterećenju plinske turbine s kombiniranim procesom, koja za gorivo ima prirodni plin. Glavni razlog za to je temperaturna ovisnost katalitičke reakcije  $\text{NO}_x$ -a i amonijaka i vijeka katalizatora, te veliki problemi povezani s upotrebom tekućih goriva s visokim sadržajem sumpora. Reakcija se odvija pri određenim granicama temperature od 290 do 400 °C, a iznad približno 460 °C katalizator je nepovratno oštećen. Zbog temperaturne ovisnosti kemijske reakcije i vijeka katalizatora, SCR se ne može koristiti pri jednostupanjskim izvedbama, osim mogućnosti rada sa sustavima koji imaju nižu temperaturu ispuha. Druga opasnost povezana sa SCR-tehnologijom jest ispuštanje amonijaka, tj. postoji zabrinutost vezana za slučajno ispuštanje uskladištenog amonijaka u atmosferu, za zaštitu okoliša te za cijenu i način uništavanja istrošenog katalizatora.

Nema uspješnog iskustva u SCR-kontroli  $\text{NO}_x$ -a kada turbina radi s gorivima velikog sadržaja sumpora (od 1 do 5%). Pri izgaranju goriva sa sadržajem sumpora pojavljuju se problemi sa stvaranjem soli amonijaka, tj. amonijak-bisulfata ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) i amonijak sulfata ( $\text{NH}_4\text{SO}_4$ ). Te se komponente stvaraju kemijskom reakcijom sumpornih oksida iz ispušnih plinova i amonijaka ubrizganog radi kontrole  $\text{NO}_x$ -a. Amonijak-bisulfat uzrokuje brzu koroziju metala, dok amonijak-sulfat nije korozivan, ali njegovo taloženje isto tako utječe na oštećivanje površina za prijelaz topline i na emisiju čestica.

Jedini učinkovit način za sprječavanje soli amonijaka jest ograničenje sadržaja sumpora u gorivu (ili prijelaz na goriva koja nemaju sumpora, kao što je butan) i/ili ograničavanje količine amonijaka dostupnog za reakciju sa sumpornim oksidima. Ipak, kada se teško gorivo upotrebljava kao primarno gorivo, iskustveno je dokazano da se ne smije koristiti SCR jer postoji velika opasnost od oštećenja dijelova, kvara, smanjenja učinkovitosti i povećanja emisije sitnih čestica nečistoće.

### SCONOX-sustav

SCONOX-katalitički sustav djeluje nakon izgaranja kojim se uklanjaju  $\text{NO}_x$  i CO iz ispuha plinske turbine, ali bez potrebe ubrizgavanja amonijaka. Katalizator je platina, a aktivan reagens za uklanjanje  $\text{NO}_x$ -a je kalijev karbonat. Jedini SCONOX-sustav koristi se u kombinaciji s plinskom turbinom LM2500 i s ubrizgavanjem pare te emisijom 25 ppm  $\text{NO}_x$ -a. Emisija NOx se upotrebom Sconox-a održava na 2 ppm-a ili manje, a CO na manje od 1 ppm.

Ispušni plinovi iz plinske turbine struje u prostor u kojemu reagiraju s kalijevim karbonatom kojim je premazana površina katalizatora od platine. CO oksidira u  $\text{CO}_2$  uz pomoć katalizatora platine i ispušta se kroz dimnjak. NO oksidira u  $\text{NO}_2$  i onda reagira s kalijevim karbonatom i tvori kalijev nitrat i nitrate na površini katalizatora. Kada karbonat postane zasićen  $\text{NO}_x$ -om, mora se

obnoviti. Opseg efektivne radne temperature je od 150 do 400 °C, s najboljim uklanjanjem  $\text{NO}_x$ -a na temperaturama od 270 do 380 °C. Dakle opseg optimalne temperature približno je isti kao i za SCR.

SCONOX-sustav ima nekoliko nedostataka. Prvo, vrlo je osjetljiv na sumpor, čak i pri vrlo malim količinama u prirodnom plinu. Drugo, inicijalni trošak je tri puta veći od troška SCR-a, iako se očekuje da se smanji kada dođe do povećane upotrebe ovog sustava. Treće, pouzdanost pokretnih dijelova je vrlo upitna kao i performanse sustava zbog raznih propuštanja, pogotovo kod većih plinskih turbina. Na kraju, upotreba bilo koje tehnologije za tretman ispušnih plinova (SCR ili SCONOX) rezultira padom tlaka, što smanjuje učinkovitost plinske turbine. Dodavanjem naknadnog sustava za pročišćavanje ispušnih plinova, troši se sve više goriva za smanjenje  $\text{NO}_x$ -a, a SCONOX ima dva puta veći pad tlaka od SCR-a.

### Komora izgaranja za suho odvajanje $\text{NO}_x$ -a (Dry Low $\text{NO}_x$ Combustor)

Razvoj komora za izgaranje suho-niskog  $\text{NO}_x$ -a započeo je 1973. godine da bi se odgovorilo na zahtjeve za smanjenjem  $\text{NO}_x$ -a. Prvobitni je cilj bio smanjenje razine  $\text{NO}_x$ -a na 75 ppmvol.suhi pri 15% kisika, što je bio zahtjev za plinske turbine. Taj je cilj postignut 1978. godine u laboratorijskoj konstrukciji komore za izgaranje teškoga goriva. Testiranje u praksi prototipa komore izgaranja za suho odvajanje  $\text{NO}_x$ -a pokazalo je da može udovoljiti postavljenim zahtjevima. Projekt koji je testiran u Houstonu 1980. godine uspio je postići razinu od 9 ppmvol.suhi pri 15% kisika za plinske turbine čije je gorivo za pogon prirodni plin.

Sustav komore za izgaranje sastoji se od četiri glavna dijela: od sustava za ubrizgavanje goriva, košuljice, Venturijeve cijevi i središnjeg dijela komore za izgaranje. Ti dijelovi tvore dvostupanjsku komoru za izgaranje. U prvom stupnju miješaju se gorivo i zrak te se tako jednoliki i uski mlaz smjese dovodi u drugi stupanj gdje se provodi kontrolirano izgaranje s pomoću primarne i sekundarne sapnice goriva.

Ovim sustavom izbjegavaju se tzv. vruće točke (hot spots) u komori izgaranja gdje nastaju oblici  $\text{NO}_x$ -a. Koristeći se ovom tehnologijom, proizvođači turbina uspjeli su smanjiti emisiju  $\text{NO}_x$  na 9 do 42 ppmv. Ova se tehnologija još razvija, a u početku primjene izazvala je štete u plinskim turbinama i proizvođači su se suočili s nemogućnošću ublažavanja velike buke.

## 4. ZAKLJUČAK

Zahvaljujući oštrijim kriterijima u zaštiti okoliša na kopnu, proizvođači plinskih turbina sva stečena saznanja primjenjuju na plinskim turbinama za brodski pogon.

Iz analize nastanka, kontrole i mogućnosti smanjenja utjecaja štetnih emisija iz plinova izgaranja plinskih turbina, uočava se realna mogućnost da plinske turbine u potpunosti zadovolje i najstrože kriterije emisija u zaštiti okoliša.

U radu su obrađene metode za unutarnju kontrolu ispušnih plinova: košuljice s kraćim plamenom, ubrizgavanje vode ili pare, sustav suhog odvajanja  $\text{NO}_x$ -a te metode za vanjsku kontrolu ispušnih plinova: selektivna katalitička redukcija (SCR) i katalitička tehnologija SCONOX. Sve prikazane metode za

kontrolu i smanjenje štetnih emisija iz ispušnih plinova zadovoljavaju najstrože kriterije o zaštiti morskog okoliša i uspješno se primjenjuju ovisno o namjeni plinske turbine.

## LITERATURA

- [1] Gas Turbine Emissions and Control, Roointon Pavri, Gerald D. Moore, GE Energy Services, Atlanta, GA, 2001.
- [2] Gas Turbine NO<sub>x</sub> Emissions, Approaching Zero - Is it Worth the Price?, Marvin M. Schorr, Consulting Engineer, Joel Chalfin, Manager, Environmental Engineering General Electric Power Systems; Schenectady, New York, 1999.
- [3] Dry Low NO<sub>x</sub> Combustion Systems for GE Heavy-Duty Gas Turbines, L.B. Davis, S.H. Black, GE Power Systems, Schenectady, NY, 2000.
- [4] Enco Tireli, Dragan Martinović, Nova generacija brodskih plinskih turbina u zamjenu za brodske sporohodne dizelske motore, Pomorstvo br. 16, 2002.
- [5] Annex VI of MARPOL 73/78 Regulations for the Prevention of Air Pollution from Ships and NO<sub>x</sub> Technical Code, IMO, London, 1998.

### Summary

#### CONTROL AND REDUCTION OF NOXIOUS EMISSIONS FROM GAS TURBINES

*The paper aims at presenting the emissions of exhaust gases from gas turbines, the possible control measures and the reduction of noxiousness. The gas turbine polluter emission includes nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub> or under common name NO<sub>x</sub>), carbon monoxide (CO), unburned hydrocarbons (HC), sulphur oxides (SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>) and impurity particles. The methods used to control them can be of the interior type: liners with a shorter flame jet, water or steam injection, a dry low NO<sub>x</sub> (DLN) system, while the external methods controlling the exhaust include: the selective catalytic reduction (SCR) and the new SCONOX catalytic technology.*

*Key words: gas turbine, emission of exhaust gases, emission control methods*