

Uklanjanje SO₂ iz dimnih plinova brodskih motora pranjem morskom vodom

Čalaga, Božana

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:294125>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Božana Čalaga

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Božana Čalaga

UKLANJANJE SO₂ IZ DIMNIH PLINOVA BRODSKIH MOTORA
PRANJEM MORSKOM VODOM

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

prof.dr.sc. Aleksandra Sander

Zagreb, srpanj 2016.

SAŽETAK

U ovom radu istražuje se mogućnost uklanjanja SO_2 iz dimnih plinova brodskih motora pranjem morskom vodom. Brodski motori kao gorivo uglavnom koriste teško loživo ulje s relativno visokim sadržajem sumpora koji tijekom izgaranja oksidira u SO_2 , reaktivan i korozivan plin štetan za okoliš. Prije ispuštanja dimnih plinova u okoliš potrebno ga je ukloniti, kako bi se zadovoljili sve stroži međunarodni propisi o zaštiti zraka. Jedna od najekonomičnijih metoda uklanjanja SO_2 je skrubiranje morskom vodom, koja se može koristiti kao medij za odsumporavanje zbog svog prirodnog alkaliteta. Uz alkalitet, važan parametar jest i salinitet morske vode, koji utječe na ionsku jakost otopine te tako doprinosi većem stupnju uklanjanja. Kako bi se ispitala mogućnost korištenja morske vode za skrubiranje, napravljen je model procesa odsumporavanja u programskom paketu *ChemCAD*. Simulacija je provedena za morske vode različitih vrijednosti alkaliteta i saliniteta, koje se mogu naći u morima duž svjetskih plovni putova. Analizom osjetljivosti utvrđeni su parametri i nezavisne varijable procesa za četiri različita sastava morske vode. Proračun je napravljen za protoke dimnog plina od $1000 \text{ m}^3/\text{h}$, koliki je protok dimnog plina u pilot postrojenju u sklopu brodogradilišta „Viktor Lenac“ i za stvarni protok dimnog plina brodskog motora od $130.000 \text{ m}^3/\text{h}$.

Ključne riječi: brodski motor, odsumporavanje, alkalitet i salinitet morske vode, skrubiranje

ABSTRACT

In this work, a study on SO₂ removal from marine engine exhaust gas by seawater scrubbing is researched. Marine engines use heavy fuel oil, with high content of sulphur, which is oxidized to SO₂ during combustion. SO₂ is highly reactive and corrosive gas with harmful effects on the environment. Before exhaust gases are released into the atmosphere, SO₂ content must be reduced to comply with more and more stringent environmental protection laws. One of the most cost-effective abatement methods is flue gas desulphurisation by sea water scrubbing. Sea water can be used for desulphurisation due to its natural alkalinity. Besides alkalinity, salinity is an important parameter contributing to process efficiency by increasing ionic strength of sea water. To explore this process, a desulphurisation model was developed in *ChemCAD*. Simulation study was then performed for different values of alkalinity and salinity, which can be encountered in seas along different shipping routes. Sensitivity study was used to determine process parameters and independent variables for four different sea water compositions. Analysis was made for flue gas flow rate of 1000 m³/h, as encountered in „Viktor Lenac“ test facility, and for real marine engine flue gas flow rate of 130.000 m³/h.

Keywords: marine engine, desulphurisation, seawater alkalinity and salinity, scrubbing

SADRŽAJ

ABSTRACT.....	4
1 UVOD.....	1
2 OPĆI DIO.....	2
2.1 Teško loživo ulje	2
2.2 Međunarodni propisi o sprječavanju onečišćenja zraka.....	2
2.2.1 MARPOL konvencija	3
2.3 Apsorpcija i skrubiranje.....	6
2.3.1 Metode odsumporavanja dimnih plinova.....	6
2.4 Skruher s morskom vodom	7
2.4.1 Alkalitet i salinitet morske vode	7
2.4.2 Proces uklanja SO ₂ u skruberima s morskom vodom.....	8
2.5 Modeliranje procesa apsorpcije u ChemCAD-u	11
3 MATERIJALI I METODE.....	14
3.1 Materijali.....	14
3.2 Metode	15
3.2.1 Simulacija procesa	15
3.2.2 Model morske vode.....	16
3.2.3 Simulacija kolone.....	18
3.2.4 Analiza osjetljivosti	20
4 REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1 Proračun modela morske vode.....	22
4.1.1 Sastav morske vode: A _T = 2800 μmol/L, S = 40 ppt.....	22
4.1.2 Sastav morske vode: A _T = 2300 μmol/L, S = 35 ppt.....	23
4.1.3 Sastav morske vode: A _T = 1950 μmol/L, S = 18 ppt.....	25
4.1.4 Sastav morske vode: A _T = 1450 μmol/L, S = 8 ppt.....	26
4.2 Utjecaj saliniteta i alkaliteta.....	28

4.3	Proračun skrubera za protok dimnog plina od 1000 m³/h.....	29
4.3.1	Proračun skrubera za sastav morske vode: $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$, $S = 40 \text{ ppt}$	29
4.3.2	Proračun skrubera za sastav morske vode: $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$, $S = 35 \text{ ppt}$	32
4.3.3	Rezultati skrubera za sastav morske vode: $A_T = 1950 \mu\text{mol/L}$, $S = 18 \text{ ppt}$	34
4.3.4	Rezultati skrubera za sastav morske vode: $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$, $S = 8 \text{ ppt}$	37
4.3.5	Usporedba rezultata pilot postrojenja i modela	40
4.4	Proračun stvarnog modela skrubera.....	41
4.4.1	Proračun stvarnog modela skrubera za sastav morske vode: $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$, $S = 40 \text{ ppt}$	41
4.4.2	Proračun stvarnog modela skrubera za sastav morske vode: $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$, $S = 35 \text{ ppt}$	44
4.4.3	Proračun stvarnog modela skrubera za sastav morske vode: $A_T = 1950 \mu\text{mol/L}$, $S = 18 \text{ ppt}$	46
4.4.4	Proračun stvarnog modela skrubera za sastav morske vode: $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$, $S = 8 \text{ ppt}$	49
5	ZAKLJUČCI.....	52
6	POPIS OZNAKA	54
7	LITERATURA.....	56
8	ŽIVOTOPIS	58

1 UVOD

Izgaranje fosilnih goriva značajno doprinosi atmosferskom onečišćenju, a danas se sve veća pozornost pridaje onečišćenju zraka emisijama ispušnih plinova brodskih motora, pri čemu posredno dolazi i do onečišćenja mora.¹ Posljednjih desetljeća, najveća pažnja znanstvenika koji djeluju u području zaštite zraka usmjerena je na vodeća onečišćivača, u koje se ubrajaju ugljikov dioksid, sumporov dioksid te dušikovi oksidi. *Behrends* i *Liebezeit* navode kako ugljikov dioksid u najvećoj mjeri doprinosi globalnom zagrijavanju, dok sumporov dioksid i dušikovi oksidi uzrokuju pojavu kiselih kiša i eutrofikacije kopnenog i vodenog ekosustava. Brodski motori uglavnom koriste teško loživo ulje, s prosječnim sadržajem sumpora od 2,7%. Tijekom izgaranja goriva, sumpor se najvećim dijelom oksidira u SO_2 .³ SO_2 je reaktivan plin koji se u zraku oksidira u SO_3 te u konačnici prevodi u sumpornu kiselinu koja doprinosi stvaranju kiselih kiša. Upravo zbog izrazite reaktivnosti sumporovih oksida u atmosferi, većina SO_2 uzrokovana antropogenim djelovanjem zadržava se u lokalnim područjima, tako da brodski motori uglavnom doprinose onečišćenju zraka na priobalju. Također, emisije uzrokovane brodovima nisu jednoliko raspodijeljene duž mora, jer većina brodova plovi u relativnoj blizini obale. Oko 70% emisija dimnih plinova pojavljuje se u obalnom području od 400 km širine. Utjecaj broskog onečišćenja u obliku emisija štetnih plinova najveći je na sjevernoj hemisferi, odnosno duž zapadne i istočne obale SAD-a, u sjevernoj Europi te sjevernom Pacifiku.²

Zbog svega navedenog, proizvođači brodskih dizelskih motora i znanstvenici istražuju razvoj različitih tehnika koje imaju zajednički cilj, a to je smanjenje emisija dizelskih motora, kao jednog od segmenta globalnog onečišćenja. Razlog intenziviranja potrebe za rješenjem ovog problema jest sve veći porast onečišćenja zraka brodskim emisijama. Taj porast uzrokovan je smanjenjem emisija stacionarnih proizvođača uslijed donošenja različitih ekoloških zakona. Tako je problem emisije brodskih motora postao primaran, pa se međunarodnima pridružuju i nacionalni propisi u pojedinim zemljama, i to posebno u onima koje su izložene brodskim emisijama i koje su bliže morskim plovima putovima.¹ Jedan od načina smanjenja emisija SO_2 jest ugradnja skrubera za ispiranje dimnih plinova morskom vodom.

2 OPĆI DIO

2.1 Teško loživo ulje

Teško loživo ulje (*heavy fuel oil - HFO*) je ostatak atmosferske destilacije sirove nafte koji još uvijek teče. Služi kao gorivo u velikim brodskim motorima, zbog cijene koja je dvostruko manja od cijene destiliranog goriva. Tipično *HFO* ima viskoznost $300 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pri 50°C , $25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pri 100°C te gustoću 990 kg/m^3 pri 15°C . Gornja toplinska vrijednost iznosi 43 MJ/kg , a plamište $60 - 80^\circ\text{C}$.⁴ Ugljikovodici koji ulaze u sastav *HFO* mogu se podijeliti u četiri glavne skupine (parafini, aromati, nafteni i olefini), a sumpor pripada njegovim glavnim kontaminantima.⁵ Smanjenje udjela sumpora u gorivu povećava kvalitetu goriva, ali i poskupljuje proizvodnju što u konačnici dovodi do više cijene goriva.

Sporohodni dizelski motori čine osnovu većine velikih trgovačkih brodova. Kako bi se postigla što veća djelotvornost brodskih motora, skraćuje se vrijeme izgaranja goriva u cilindru što utječe na povećanje kompresijskog omjera motora. To dovodi do izgaranja goriva u cilindru pri višim temperaturama, što uzrokuje pojavu dimnih plinova s većim udjelom SO_2 .¹ Zbog povećanog sadržaja sumpora u gorivu dolazi do znatnog nastanka korozivnih kiselina i znatnog onečišćenja zraka. Upravo iz tih razloga u posljednjih par desetljeća doneseni su razni propisi za smanjenje sadržaja sumpora u gorivima za brodske motore.⁵

2.2 Međunarodni propisi o sprječavanju onečišćenja zraka

Onečišćenje zraka regulirano je međunarodnim i regionalnim ugovorima koji se odnose na onečišćenje s kopna i s brodova te ugovorima kojima se nadziru emisije štetnih tvari u atmosferu. Treba spomenuti Konvenciju o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka na velikim udaljenostima (*Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution – LRTAP*), u kojoj se odredbama pokušavaju ograničiti i spriječiti onečišćenje zraka.¹ Ona je općeg karaktera te su uz nju doneseni razni protokoli, među kojima se nalazi i protokol za smanjenje emisija sumpora koji obvezuje smanjenje emisija SO_2 za 30%.^{1,6} Hrvatska je stranka ove Konvencije te sudjeluje u Međunarodnom programu za računanje i kartiranje kritičnih opterećenja.¹

2.2.1 MARPOL konvencija

Međunarodna pomorska organizacija (*International Maritime Organisation – IMO*) donijela je *MARPOL 73/78* konvenciju, koja predstavlja najtemeljitiji i najpotpuniji međunarodni spis o sprječavanju onečišćenja mora i morskog okoliša prouzročenog utjecajem brodova. Njezin prilog VI posebno se bavi kontrolom emisija brodskih ispušnih plinova. Prilog VI. stupio je na snagu 19. svibnja 2005. Nakon tri godine, pojavila se potreba za dopunom priloga kako bi se daljnje spriječilo onečišćenje zraka. Tako je veliki broj dopuna ovom prilogu usvojen 1. lipnja 2010. godine.^{7,8} Dopušteni su i dodatni regionalni zahtjevi pod nazivom *ECA – Emission Control Area* koji podrazumijeva područje povećane kontrole gdje su posebni propisi usvojeni kako bi se spriječilo, reduciralo i kontroliralo onečišćenje zraka, a koje se odnosi prvenstveno na NO_x , SO_x i druga onečišćivala koja utječu na ljudsko zdravlje i okoliš.

Tako se u područjima povećane kontrole SO_x -a (*SECA- SO_x Emission Control Area*) dopušta sadržaj sumpora od 1,5 % m/m. Ukoliko se koristi gorivo s većim udjelom sumporovih spojeva, mora se ugraditi sustav za pročišćavanje ispušnih plinova ili valja ograničiti emisiju na neki drugi način.¹

Nova ograničenja na sadržaj sumpora u brodskim gorivima izvan *ECA* smanjivat će se kako slijedi:

- do 1. prosinca 2011. sadržaj sumpora ne smije biti veći od 4,5 % m/m
- od 1. siječnja 2012. sadržaj sumpora ne smije biti veći od 3,5 % m/m
- od 1. siječnja 2020. sadržaj sumpora ne smije biti veći od 0,5 % m/m.

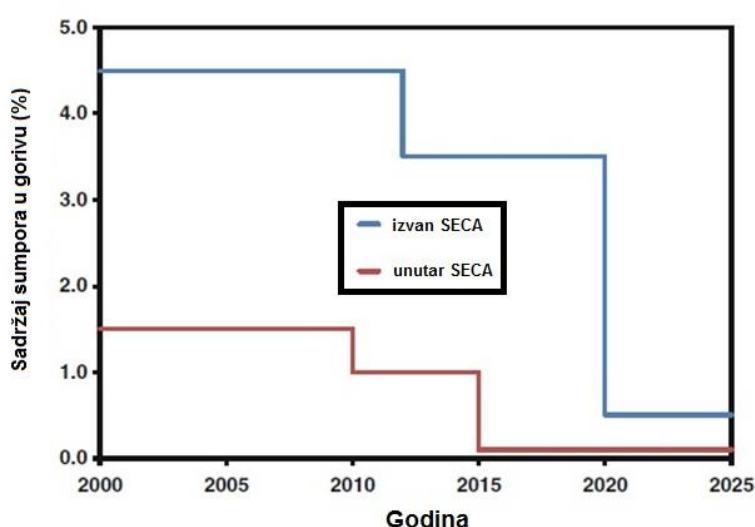
Unutar *ECA*:

- do 1. srpnja 2010. sadržaj sumpora ne smije biti veći od 1,5 % m/m
- od 1. srpnja 2010. do 31. prosinca 2014. sadržaj sumpora ne smije biti veći od 1,0% m/m
- od 1. siječnja 2015. sadržaj sumpora ne smije biti veći od 0,1% m/m.⁷

Plan smanjivanja dopuštenog udjela sumpora u gorivu unutar, odnosno izvan *SECA*, prikazan je na slici 2.1.

Uklanjanje SO_2 pranjem morskom vodom predstavlja obećavajuću alternativu korištenju goriva s niskim sadržajem sumpora poput brodskog dizelskog goriva (*Marine Diesel Oil- MDO*) i brodskog plinskog ulja (*Marine Gas Oil- MGO*) u transportu koji zadovoljavaju

stroge međunarodne propise. Troškovi goriva predstavljaju jedan od najvećih troškova općenito te promjena s *HFO* (koji sadrži oko 3,5 do 4,5% S m/m) na *MDO* (1,0% S m/m) ili *MGO* (0,1% S m/m) znači i veće pogonske troškove. Danas, *HFO* s maksimalnim sadržajem sumpora od 3,5% m/m još uvijek je dozvoljen izvan područja *SECA*-e, dok je *MDO* obavezan unutar *SECA*. 1. siječnja 2020. korištenje *HFO* neće biti dozvoljeno. Dok se *MDO* može proizvesti miješanjem *HFO*-a i goriva s niskim sadržajem sumpora, *MGO* zahtijeva različite i složenije tehnologije za proizvodnju (nije moguće miješanje). Uklanjanje sumpora pomoću morske vode predstavlja ekonomično rješenje budući da se uklanjanje temelji na prirodnom alkalitetu morske vode.⁹



Slika 2.1. Smanjivanje maksimalnog dopuštenog sadržaja sumpora u brodskim gorivima unutar i izvan područja povećane kontrole SO_2 (*SECA*)⁸

Za brodove koji koriste teško loživno ulje, doneseni su posebni propisi kako bi emisije SO_2 , nakon pročišćavanja plina, bile u skladu s Prilogom VI. Omjer volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 uzet je kao mjerodavni parametar u praćenju emisija SO_2 . Emisije SO_2 u dimnim plinovima, ekvivalentne zabilježenim sadržajima sumpora u Prilogu VI, prikazane su u tablici 2.1. Prema tome, ako je omjer SO_2 ppm/vol.% CO_2 pročišćenog plina isti ili manji od 4,5 unutar *ECA*, tada emisije SO_2 odgovaraju emisijama goriva sa sadržajem sumpora manjim od 0,1%.¹⁰

Tablica 2.1. Sadržaji sumpora u gorivu s odgovarajućim vrijednostima emisija SO₂

Sadržaj sumpora u gorivu (%m/m)	SO ₂ ppm/vol.%CO ₂
4,50	195,00
3,50	151,70
1,50	65,00
1,00	43,30
0,50	21,70
0,10	4,50

Međunarodna pomorska organizacija, *IMO*, također nalaže da *pH* efluenta nakon skrubiranja koji se ispušta u morsku vodu ne smije biti manji od 6. Uglavnom se efluent razrjeđuje dodatnom morskom vodom kako bi se dobila odgovarajuća *pH* vrijednost.¹¹

2.3 Apsorpcija i skrubiranje

Apsorpcija jest prijenos tvari pri kojem je jedna ili više komponenata smjese plinova topljiva u kapljevitini niske hlapivosti u uvjetima odvijanja procesa. Onečišćivalo difundira iz plinske faze u kapljevitu, u kojoj je koncentracija plinovitog onečišćivala manja od ravnotežne. Ta razlika između stvarne i ravnotežne koncentracije predstavlja pokretačku silu procesa. Prijenos tvari između faza uvelike ovisi o međufaznoj površini. Drugi važan faktor jest topljivost plina u određenom otapalu i stupanj kemijske reakcije. Protoci plinske i kapljevite faze mogu biti istostrujni, protostrujni i križni. Uglavnom se koriste protustrujni, pri čemu otapalo ulazi na vrhu, a izlazi na dnu. Onečišćeni plin ulazi na dnu i izlazi pri vrhu. Protustrujni dizajn osigurava najveći teoretski stupanj uklanjanja.^{12, 13}

Skruberi su uređaji u kojima se odvija proces apsorpcije ispiranja onečišćivala iz plinovite faze apsorpcijom u odgovarajućem otapalu. Koristi se uglavnom za uklanjanje anorganskih para i plinova topljivih u vodi (H_2S , NH_3 , SO_2 i drugih) te uklanjanje krutih čestica.¹⁴ Skruberi ili apsorpcijske kolone uglavnom se koriste za pročišćavanje dimnih plinova prije njihovog ispuštanja u okoliš kako bi se osigurali ekološki propisi. Plin koji se najčešće uklanja pomoću skrubera upravo je sumporov dioksid.¹⁵

2.3.1 Metode odsumporavanja dimnih plinova

Metode odsumporavanja procesom skrubiranja mogu se podijeliti na suhe, polusuhe i mokre. U ovom poglavlju bit će kratko opisane neke od metoda.²

Suho odsumporavanje dimnih plinova – emulzija gašenog vapnenca koristi se kao lužnati apsorbens. Emulzija se raspršuje u struju dimnih plinova, pri čemu se plin istovremeno hladi isparavanjem vode. Prisutni SO_2 reagira s apsorbensom pri čemu nastaje čvrsti produkt. Prednost ovog postupka je što ne nastaje efluent.²

Mokro odsumporavanje dimnih plinova vapnencom najčešće je korištena tehnologija u pročišćavanju ispušnih plinova zbog svoje jednostavnosti i pouzdanosti. Otopina usitnjenog vapnenca se ubrizgava u struju dimnih plinova. SO_2 reagira s kalcijevim ionima pri čemu nastaje kalcijev sulfit koji čini mulj. Aeracijom mulja komprimiranim zrakom, kalcijev sulfit se oksidira u kalcijev sulfat. Nakon uklanjanja vode, kalcijev sulfat se odlaže ili se može koristiti kao građevinski materijal. Iako redukcija SO_2 iznosi oko 90%, nedostatak ovog procesa je skladištenje vapnenca i nastajanje velike količine gipsa kao sporednog produkta.²

Wellman – Lord proces – tijekom ovog procesa vrući dimni plinovi najprije prolaze kroz skrubler u kojem se uklanjaju pepeo, vodikov klorid, vodikov fluorid i SO_3 . Nakon toga, plinovi se hlade te se uvode u apsorpcijsku kolonu pri čemu SO_2 reagira sa zasićenom otopinom natrijevog sulfita pri čemu nastaje natrijev bisulfit. Natrijev bisulfit se potom regeneracijom ponovno prevodi u natrijev sulfat. Preostali produkt, čisti SO_2 , može se ukapljiti ili konvertirati u elementarni sumpor i sumpornu kiselinu. Apsorbens se regenerira tijekom izgaranja kontinuirano. Nusproizvod (spojevi sumpora) moraju se skladištiti.²

Mokro odsumporavanje pomoću morske vode – skrubler s morskom vodom koristi alkalitet morske vode za neutralizaciju kiselih plinova, za razliku od odsumporavanja pomoću vapnenca pri čemu nastaju velike količine gipsa. Svaka od navedenih metoda ima određene prednosti, kao i mane, a koje se odnose na operativne troškove, učinkovitost uklanjanja i skladištenje nusprodukta. Što se tiče brodova, nedostatak prostora je važan kriterij koji utječe na izbor metode odsumporavanja. Prostor nije jedini kriterij, nego su bitne i korištene kemikalije, kao i skladištenje nusprodukta.²

2.4 Skrubler s morskom vodom

Primjena skrubera s morskom vodom na brodovima jako je prigodna jer ne zahtijeva skladištenje vapnenca te ne nastaje gips kao nusprodukt.²

2.4.1 Alkalitet i salinitet morske vode

Po svom kemijskom sastavu, more je nezasićena homogena otopina koja se u prosjeku sastoji od vode kao otapala (96,5 %), otopljene soli (3,5 %), manjih količina partikularne tvari, otopljenih plinova i organskih sastojaka. Najveći dio soli otpada na kloride (Cl^-) i natrij (Na^+) koji zajedno čine više od 85,65 % svih otopljenih tvari u morskoj vodi. Kada se ova dva iona povežu čine halit koji daje morskoj vodi karakteristično svojstvo – slanost. Također, sljedeći važni ioni su sulfati (SO_4^{2-}), magnezij (Mg^{2+}), kalcij (Ca^{2+}), kalij (K^+), bikarbonati (HCO_3^-), bromidi (Br^-), borna kiselina (H_3BO_3), stroncij (Sr^{2+}), fluoridi (F^-) i karbonati (CO_3^{2-}), koji zajedno s kloridnim i natrijeviom ionom čine preko 99,9% svih otopljenih tvari u moru. Važno je napomenuti da su u morskoj vodi otopljeni sljedeći plinovi: dušik (N_2), kisik (O_2), ugljikov dioksid (CO_2), vodik (H_2) te plemeniti plinovi.¹⁶

Alkalitet morske vode definiran je kao razlika između viška koncentracije proton akceptora u odnosu na proton donore u 1 kg morske vode.¹⁷ Totalni alkalitet A_T predstavlja sposobnost morske vode da se opire promjeni pH dodavanjem kiseline. Kada mislimo na morsku vodu fokus je na njenoj sposobnosti da apsorbira proton (H^+). Iako u vrijednost totalnog alkaliteta ulaze kalcij, magnezij i druge slične otopljene tvari, ipak najveći doprinos alkalitetu daju HCO_3^- i CO_3^{2-} . Zanimajući doprinos ostalih tvari, ukupni alkalitet se može izračunati na sljedeći način:³

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (1)$$

Alkalitet morske vode najvažniji je parametar u procesu apsorpcije SO_2 . Prosječna vrijednost alkaliteta iznosi 100 – 110 mg $CaCO_3$ u litri morske vode, pri čemu pH vode iznosi između 7,6 i 8,4.¹⁸

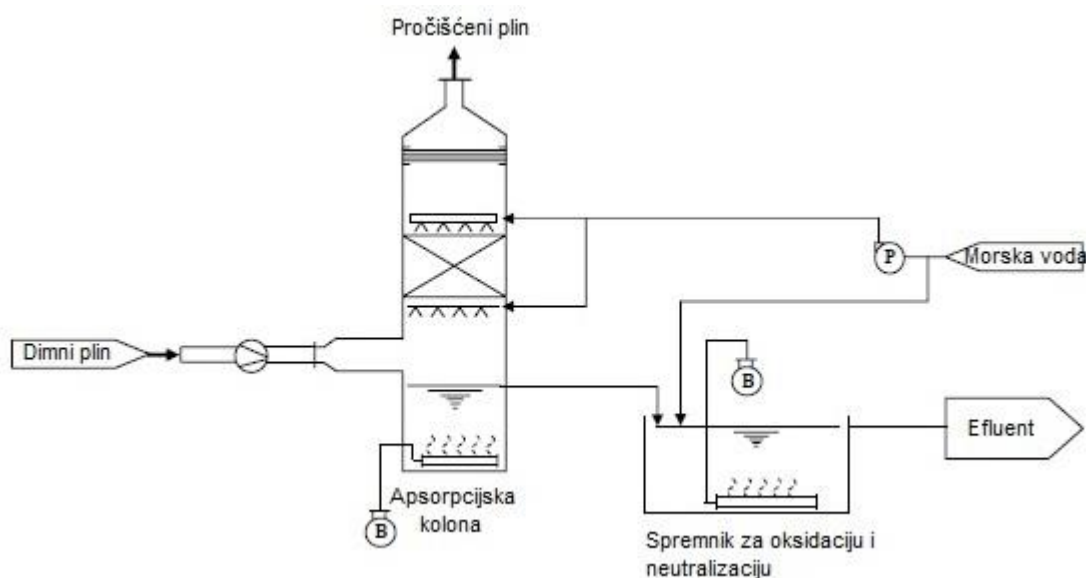
Uz alkalitet, bitan parametar pri apsorpciji morske vode je salinitet. Apsolutni salinitet S_A predstavlja maseni udio svih otopljenih tvari u morskoj vodi. Iskazuje se u masenim promilima ‰ (g/kg). Međutim, određivanje apsolutnog saliniteta u praksi je nemoguće. Tako se uglavnom salinitet procjenjuje kao sadržaj klorida u morskoj vodi, odnosno $m(NaCl)/m(\text{morske vode})$. Prosječna slanost morske vode iznosi 35 ‰.^{15, 19}

Salinitet utječe na ionsku jakost otopine što određuje koeficijente aktivnosti korištenih za računanje ionske ravnoteže.³

2.4.2 Proces uklanjanja SO_2 u skruberima s morskom vodom

U praksi proces skrubiranja se provodi u nekoliko stupnjeva. U prvom stupnju hladi se ispušni plin na temperaturu od 160 – 180 °C. Tijekom drugog stupnja se dodatno hladi. U trećem stupnju dimni plin se uvodi u protustrujni apsorber gdje dolazi u kontakt s vodom. SO_2 reagira s morskom vodom u apsorpcijskoj koloni, koja može sadržavati plitice ili punila, kako bi se poboljšao prijenos tvari između kapljevite i plinovite struje te povećala međufazna površina. Pročišćeni plin zatim prolazi kroz hvatač kapljica kako bi se uklonile kapljice prije oslobađanja plina. Procijenjeno je da se pomoću skrubera može smanjiti emisija SO_2 za 98 %.^{12, 18} Na slici 2.2. prikazana je pojednostavljena shema procesa.

Budući da je pH efluenta morske vode niži nakon procesa apsorpcije, potrebno je provesti neutralizaciju efluenta u zasebnom reaktoru dodavanjem svježje vode.¹⁸



Slika 2.2. Pojednostavljena shema apsorpcije SO_2 morskom vodom

Specifični zahtjevi za brodске skrubere uključuju malu potrošnju energije i mali pad tlaka, jednostavnu i prilagodljivu opremu, stabilnost i jednostavnu kontrolu. Jedan od mogućih kandidata je skruher s raspršivanjem, koji je učinkovit za odsumporavanje dimnih plinova goriva. *Caiazza et al.* prezentirali su skruher s raspršivanjem koji je usmjeren na korištenje morske vode te je smješten ispod brodskog dizelskog motora. Rezultati su pokazali da prirodni alkalitet morske vode te raspršivanje vode pokazuju učinkovitu apsorpciju SO_2 iz plinovite faze. Pridržavanje *MARPOL*-ovih propisa zahtijevalo je velike količine morske vode, što je značilo i velike dimenzije apsorpcijske kolone.⁹

Na slici 2.3. prikazana je izvedba skrubera *PureSO_x* za pranje dimnog plina morskom vodom tvrtke *Alfa Laval*.¹⁹

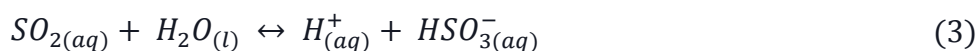


Slika 2.3. Izvedba skrubera *PureSO_x* za pranje dimnog plina morskom vodom tvrtke *Alfa Laval*⁹

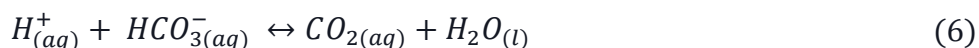
Korištenje morske vode za apsorpciju SO₂ odavno je prepoznato kao tehnologija za pročišćavanje dimnih plinova postrojenja za proizvodnju ugljena.⁸

Mehanizam uklanjanja SO₂ može se opisati sljedećim ravnotežnim reakcijama:

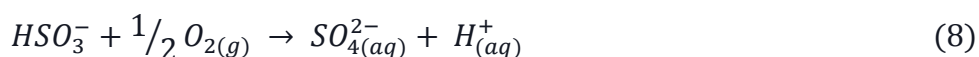
a) Reakcije apsorpcije:



b) Reakcije neutralizacije:



c) Reakcija oksidacije:



Reakcija 2. predstavlja otapanje plinovitog SO_2 u vodi. Budući da je SO_2 slabo topljivi plin pri niskom tlaku, njegova topljivost modelirana je Henryjevim zakonom. Reakcija 3. predstavlja reakciju između otopljenog sumporovog dioksida i vode pri čemu nastaje bisulfit (HSO_3^-). Reakcija 4. je disocijacija bisulfita na sulfita (SO_3^{2-}). Zahvaljujući kisiku koji je prisutan u dimnom plinu i morskoj vodi, bisulfiti i sulfiti brzo se oksidiraju u sulfate (SO_4^{2-}), što je opisano reakcijom 8. Međutim, sadržaj kisika u ovim izvorima uglavnom nije dovoljan za potpunu oksidaciju u SO_4^{2-} . Zbog toga se zrak dodatno upuhuje u apsorber kako bi se završila oksidacija. Cijeli proces apsorpcije može se gledati kao način preusmjeravanja SO_2 , koji bi inače završio u atmosferi, u morsku vodu. Ovaj proces također sprječava nastanak krute soli kalcijevog sulfata jer se njegova topljivost u vodi povećava u prisutnosti natrijevog klorida. Prema jednadžbama 3. i 4. (korak apsorpcije) te 8. (korak oksidacije) nastaju vodikovi ioni (H^+) koji snižavaju pH efluenta. Budući da se efluent vraća u more, pH se mora podesiti neutralizacijom prije ispuštanja. Neutralizacija se provodi pomoću HCO_3^- i CO_3^{2-} prisutnih u morskoj vodi. Jednadžbe 3. i 4. opisuju stupanj neutralizacije, koji se odvija u posebnom reaktoru (neutralizatoru) dodavanjem svježije morske vode.^{3,19,21}

Najvažniji parametar apsorpcije SO_2 u morskoj vodi jest alkalitet, iako i drugi čimbenici mogu imati značajan utjecaj. Jedan od tih čimbenika je salinitet te se smanjenjem saliniteta povećava potrebna količina morske vode potrebna za apsorpciju.³

2.5 Modeliranje procesa apsorpcije u ChemCAD-u

ChemCAD je programski sustav tvrtke *Chemstations Inc.* koji služi za simulaciju procesa kemijske industrije. Program se sastoji od sučelja za grafičko opisivanje procesa koje uključuje velik broj pripremljenih modela uređaja, opsežne baze podataka kemijskih spojeva, velikog broja termodinamičkih modela i procesnih jedinica. U *ChemCAD*-u moguće je simulirati kontinuirane, šaržne i polukontinuirane procese, koji mogu biti stacionarni i dinamički. Proces apsorpcije u ovom programu može se simulirati pomoću modela destilacijskih kolona, i to pomoću *SCDS* i *Tower* modela.²²

SCDS i *Tower* modeli predstavljaju složene, stroge proračune za para – kapljevina ravnotežu koji mogu simulirati proračun bilo koje kolone, uključujući destilacijsku, apsorpcijsku i dr. Ovi modeli temelje se na tzv. *MESH* sustavu jednadžbi (*Mass – Equilibrium – Summation – Enthalpy*). Na svakoj plitici uspostavlja se ravnoteža para – kapljevina, odnosno svaka plitica predstavlja jedan ravnotežni stupanj.

Na svakoj plitici računa se ravnoteža para – kapljevina, bilanca mase i energije te suma molnih udjela prisutnih komponenti. Jednadžbe 9. do 14. predstavljaju *MESH* jednadžbe razvijene za teorijsku pojnu pliticu prikazanu na slici 2.4.^{23,24}

a) Ukupna bilanca tvari:

$$L_{n-1} + V_{n+1} + F_n - L_n - L'_n - V_n - V'_n = 0 \quad (9)$$

b) Bilanca tvari po komponentama:

$$L_{n-1}x_{i,n-1} + V_{n+1}y_{i,n+1} + F_nz_{i,n} - (L_n + L'_n)x_{i,n} - (V_n + V'_n)y_{i,n} = 0 \quad (10)$$

c) Ravnotežna bilanca:

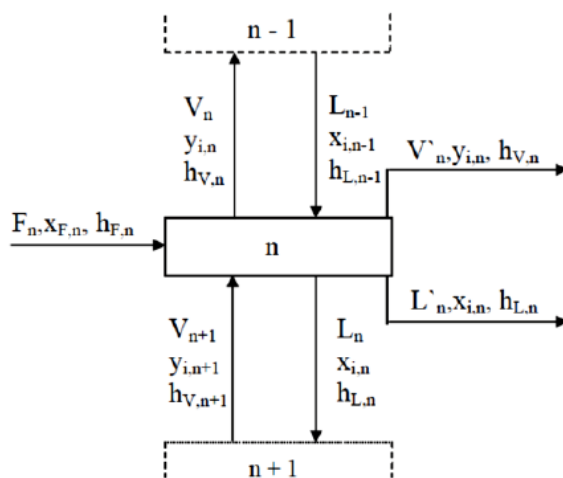
$$y_{i,n} - K_{i,n}x_{i,n} = 0 \quad (11)$$

$$\sum y_{i,n} - 1 = 0 \quad (12)$$

$$\sum x_{i,n} - 1 = 0 \quad (13)$$

d) Bilanca energije:

$$L_{n-1}h_{L,n-1} + V_{n+1}h_{V,n+1} + F_nh_{F,n} - (L_n + L'_n)h_{L,n} - (V_n + V'_n)h_{V,n} - Q_n = 0 \quad (14)$$



Slika 2.4. Teorijska pojna plitica s varijablama za razvijanje *MESH* jednadžbi²³

Jednadžbe se rješavaju iterativno te da bi se riješile potrebno je imati informaciju o protoku, sastavu i stanju pojne struje, broju stupnjeva (plitica) u koloni i padu tlaka u koloni.

Osim ravnoteže para – kapljevina, potrebno je provesti proračun elektrolitskog modela, budući da morska voda predstavlja elektrolitski sustav. Ravnoteža koeficijenata aktiviteta provedena je pomoću *Pitzerove* metode. Stehiometrija svih elektrolitskih reakcija je specificirana te konstanta ravnoteže, K , korištena je pri izračunu svih elektrolitskih vrsta. Za hipotetsku reakciju 15.:²²



Konstanta ravnoteže, K , jednaka je jednadžbi 16.:

$$K = (a_A^+ \cdot a_B^-) / a_{AB} \quad (16)$$

Gdje je a_i aktivitet vrste i .

Program konstantu ravnoteže računa prema sljedećoj jednadžbi:

$$K = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (17)$$

Gdje je ΔG promjena slobodne Gibbsove energije, R opća plinska konstanta i T temperatura. Aktiviteti su izračunati izabranim elektrolitskim modelom, u ovom slučaju *Pitzerovim* modelom.²²

3 MATERIJALI I METODE

Cilj ovog rada je razviti model procesa za pranje dimnog plina pomoću morske vode, odnosno izračunati potreban protok morske vode za pranje tako da omjer SO_2 ppm/ vol.% CO_2 bude manji od 4,5 što nalažu propisi Priloga VI te izračunati protok morske vode za neutralizaciju efluenta nakon ispiranja tako da pH bude veći od 6. Model je razvijen za četiri prosječna sastava morske vode, odnosno za četiri različite kombinacije saliniteta i alkaliteta koje se mogu susresti u raznim morima, kako bi se odredio utjecaj ova dva čimbenika na sam proces apsorpcije. U tu svrhu najprije je u *ChemCAD*-u napravljen model morske vode, zatim procesa apsorpcijske kolone za uklanjanje SO_2 .

3.1 Materijali

Sastav dimnog plina, dobiven u pilot postrojenju firme *TPK Nova d.o.o. Zagreb* u sklopu brodogradilišta „Viktor Lenac“, prikazan je u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Sastav dimnog plina

T [°C]	40
P [bar G]	0,015
Q_{poc} [m ³ /h]	999,99
Q_{stv} [m ³ /h]	1000
Sastav (molni udjeli)	
N_2	0,7303
O_2	0,0588
SO_2	0,0010
CO_2	0,1395
H_2O	0,0704

Sastavi i svojstva morske vode za koje je potrebno razviti proces, prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2. Sastavi i svojstva morske vode

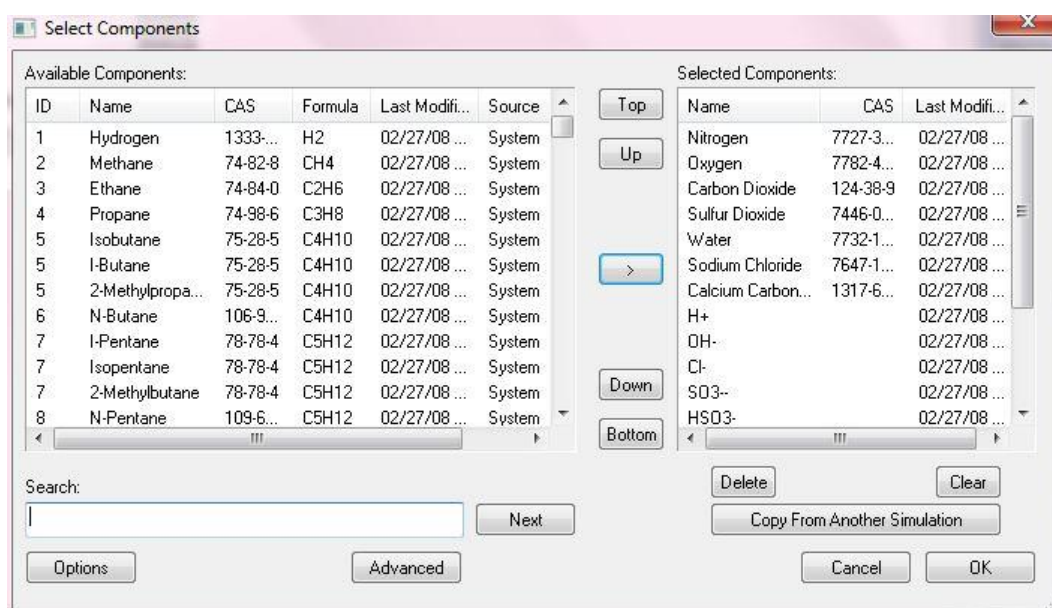
	A_T [$\mu\text{mol/L}$]	S [ppt]	T [$^{\circ}\text{C}$]
1.	2800	40	15,7
2.	2300	35	15,7
3.	1950	18	15,7
4.	1450	8	15,7

3.2 Metode

Nakon prikupljanja i pregleda literature napravljen je model morske vode na temelju zadanih vrijednosti saliniteta i alkaliteta. Potom je provedena simulacija hlađenja dimnog plina po izlasku iz motora te na kraju simulacija skrubera za ispiranje dimnog plina morskom vodom. S dobivenim rezultatima simulacije provela se analiza osjetljivosti.

3.2.1 Simulacija procesa

Prije same simulacije procesa pristupilo se unošenju komponenata prisutnih u dimnom plinu i morskoj vodi, što je prikazano na slici 3.1.



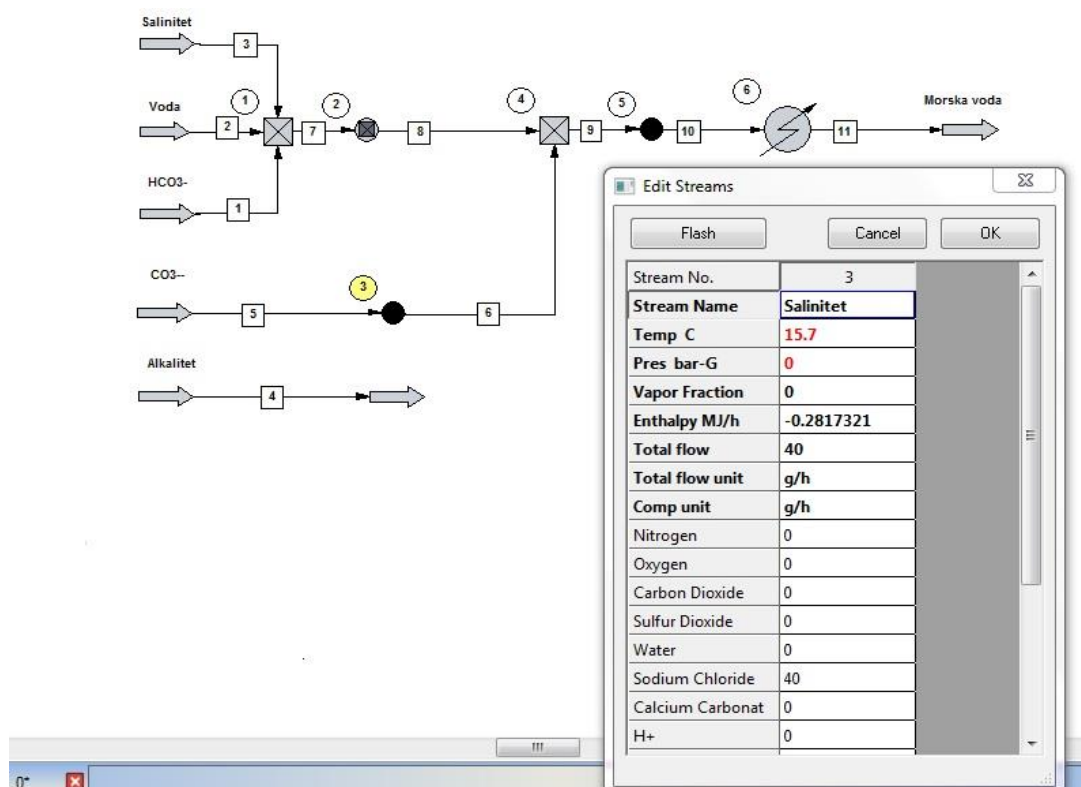
Slika 3.1. Odabir komponenata iz baze podataka

Nakon unosa komponenata, bilo je potrebno odabrati odgovarajući termodinamički model. Budući da je morska voda elektrolitski sustav, odabran je elektrolitski model i to *Pitzerova* metoda.

3.2.2 Model morske vode

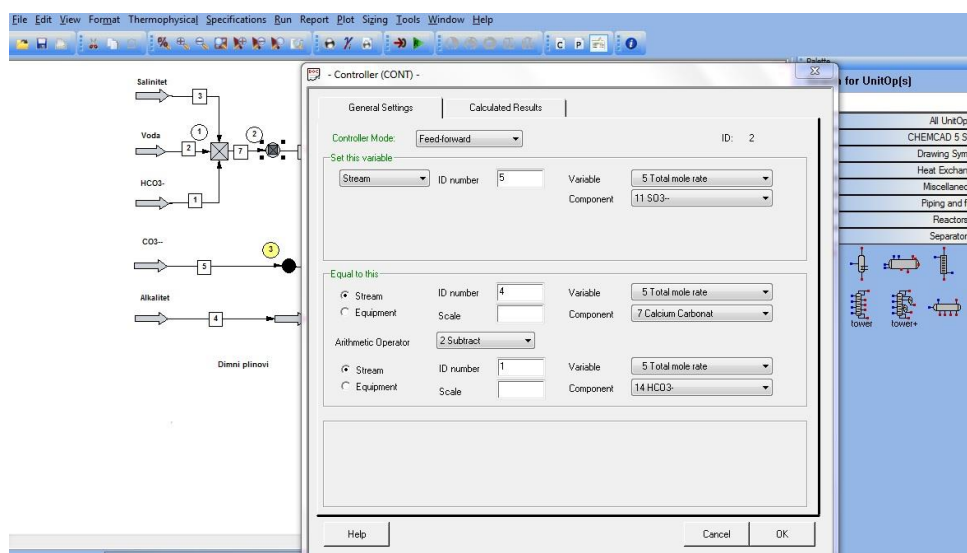
Da bi se uopće moglo pristupiti simulaciji uklanjanja SO_2 ispiranjem pomoću morske vode, trebalo je najprije modelirati sastav morske vode. Budući da je morska voda homogena smjesa, njen sastav može se simulirati miješanjem vode, natrijevog klorida (da se postigne traženi salinitet) i kalcijevog karbonata (da se postigne traženi alkalitet). Međutim, kako alkalitetu pridonose i HCO_3^- i CO_3^{2-} bilo je potrebno izračunati njihove pojedinačne udjele, kako bi bila ostvarena odgovarajuća vrijednost pH vode od oko 8.

U izbornik pojnih struje unose se podatci o svojstvima struja, odnosno vrijednosti temperature, tlaka, ukupnog protoka te molnih udjela komponenti. Na slici 3.2. prikazan je način unosa svojstava struje na primjeru saliniteta.



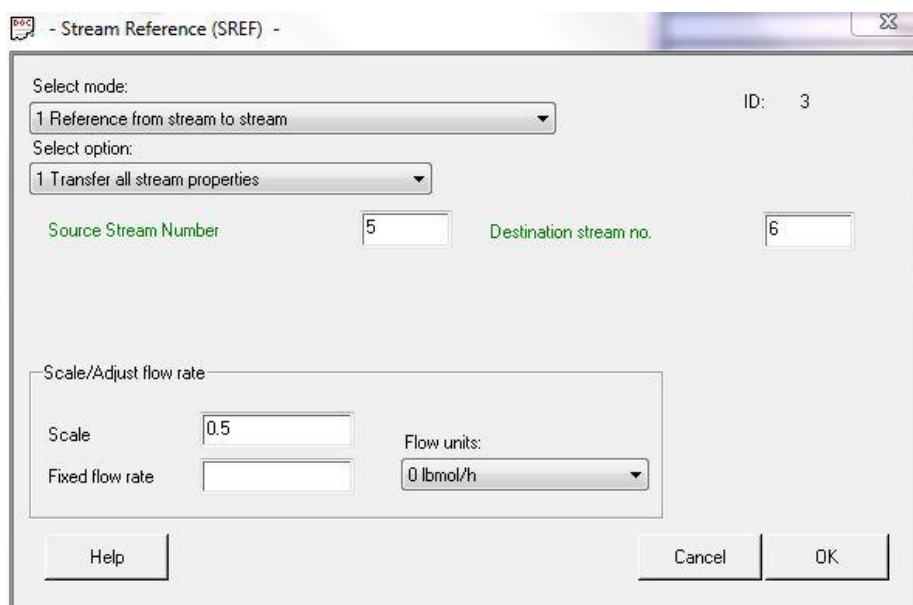
Slika 3.2. Model morske vode

Prvo se miješaju struje NaCl-a (salinitet), vode i HCO_3^- . Protok vode iznosi 1 L/h. Izlazna struja ulazi u *Controller* koji računa protok CO_3^{2-} . *Controller* se postavlja u unaprijedni način rada te se namješta da je ukupni molni protok struje 5 (CO_3^{2-}) jednak razlici ukupnih molnih protoka struje 4 (alkalitet – CaCO_3) i struje 1 (HCO_3^-), što je prikazano na slici 3.3.



Slika 3.3. Izbornik za specifikaciju funkcije *Controller*

Potom se izlazna struja iz *Controller*-a miješa sa strujom CO_3^{2-} , kojoj je prethodno protok namješten pomoću funkcije *Stream Reference* tako da se množi s 0,5 kako bi se zadovoljila stehiometrija i bilanca naboja. Funkcija *Stream Reference* prikazana je na slici 3.4.



Slika 3.4. Namještanje protoka struje CO_3^{2-} pomoću funkcije *Stream Reference*

Izlazna struja drugog miješala predstavlja izračunati sastav morske vode. Ona potom ulazi u drugi *Stream Reference* kojim se namješta ukupni volumni protok na 3 m³/h te u izmjenjivač topline kojim se namješta temperatura morske vode na željenu temperaturu od 15,7 °C. Izbornik za specifikaciju izmjenjivača topline prikazan je na slici 3.5. Izlazna struja predstavlja morsku vodu s odgovarajućim sastavom i svojstvima. Simulacija je provedena za sve kombinacije saliniteta i alkaliteta.

Simple Heat Exchanger (HTXR) - ID: 6

Specifications | Utility Rating | Cost Estimations

Pressure drop bar

For design mode, enter only ONE of the following:

Temperature of stream 11	15.7	C
Vapor fraction of stream 11		
Subcooling for stream 11		C
Superheat for stream 11		C
Heat Duty		MJ/h
Delta T stream 11 - stream 10		C

Backcalc Mode (for Autocalc):
 No back calculation

Calculated Heat Duty	7.76102	MJ/h
LMTD (End points)		C
LMTD Corr Factor	1	
Utility Flowrate (see Rating Case)		kg/h

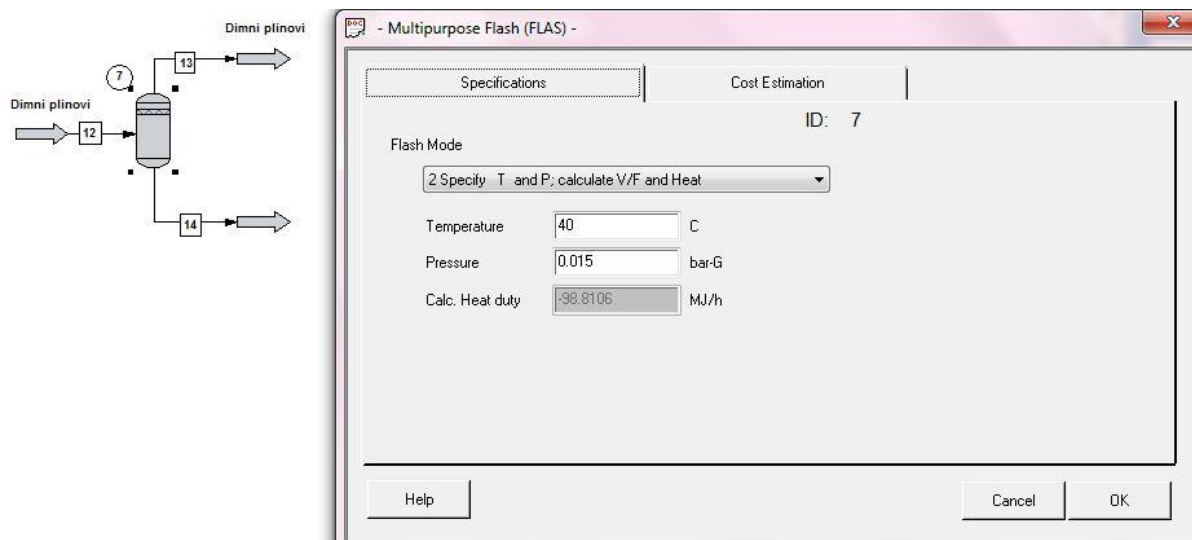
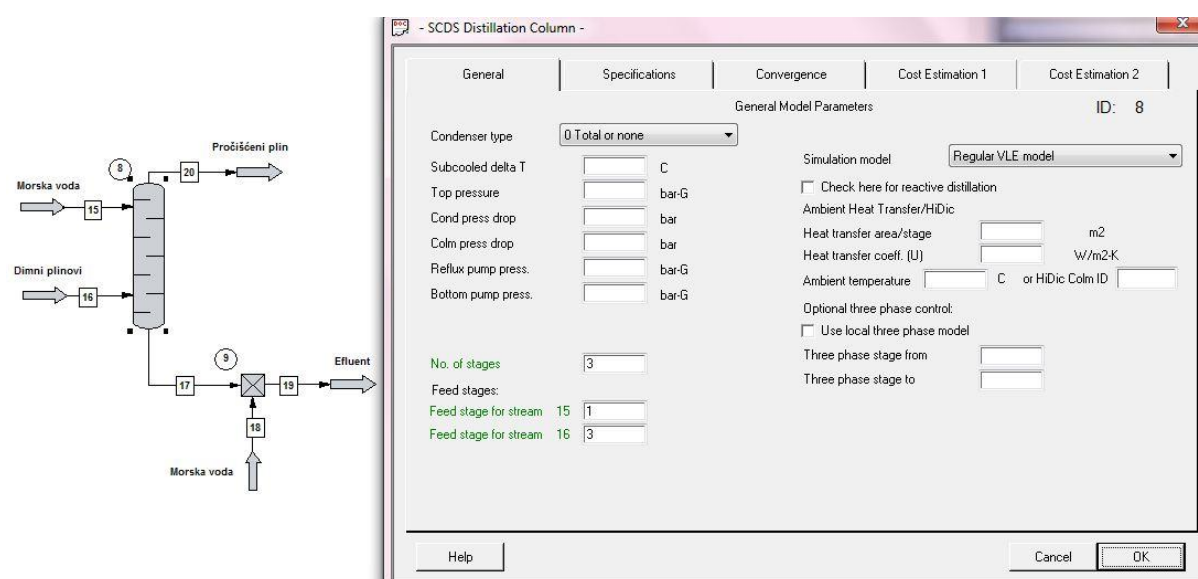
Help Cancel OK

Slika 3.5. Izbornik za specifikaciju izmjenjivača topline

3.2.3 Simulacija kolone

Prije ulaza u apsorpcijsku kolonu, dimni plin je prethodno ohlađen. Na slici 3.6. prikazano je hlađenje u *Multipurpose Flash*-u s temperature 112 °C na 40 °C.

Slijedi proračun apsorpcijske kolone. Morska voda čini ulaznu struju na vrhu *SCDS* kolone te je njen sastav definiran pomoću funkcije *Copy Stream Data* unutar izbornika *Specifications* koja se nalazi u alatnoj traci. Ona preusmjerava sastav i sva svojstva morske vode koja je prethodno modelirana. Dimni plinovi ulaze pri dnu kolone kao ulazna struja, koja je također specificirana pomoću funkcije *Copy Stream Data*.

Slika 3.6. Izbornik za specifikaciju *Multipurpose Flash*

Slika 3.7. Simulacija kolone za apsorpciju i neutralizaciju te izbornik za specifikaciju SCDS kolone

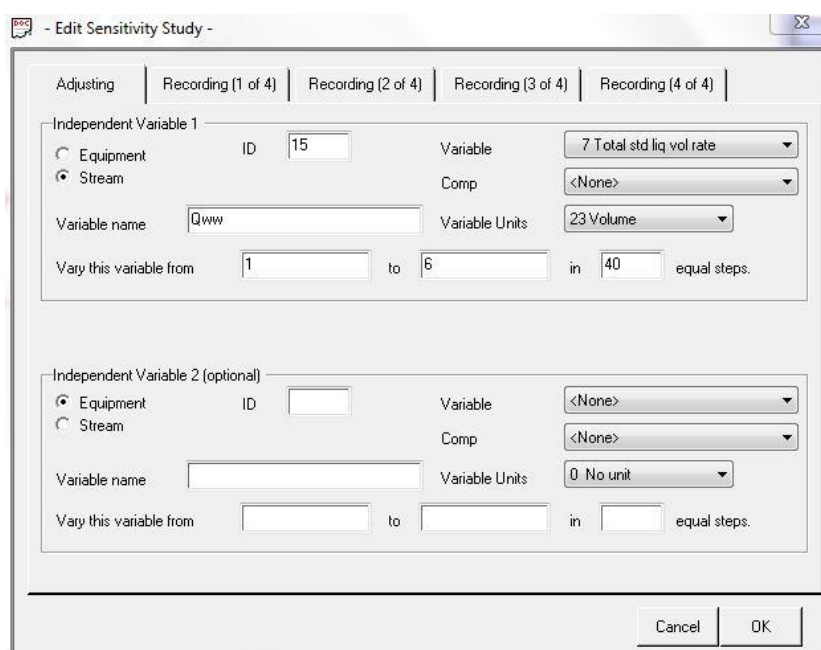
Izbornik za upisivanje podataka potrebnih za simulaciju kolone prikazan je na slici 3.7. Kolona se sastoji od tri ravnotežna stupnja, pri čemu struja morske vode ulazi na prvom, a struja dimnog plina na trećem ravnotežnom stupnju. Izlazna struja na dnu kolone jest effluent koji je potrebno neutralizirati. Neutralizacija se odvija miješanjem dodatnom morskom vodom.

3.2.4 Analiza osjetljivosti

Analiza osjetljivosti (*Sensitivity Study*) je simulacija koja omogućuje praćenje utjecaja nezavisnih varijabli, koje definira korisnik, na odabrane zavisne varijable. Izbornik analize osjetljivosti u *ChemCAD*-u, prikazan je na slici 3.8. U izborniku *Adjust* zadaju se nezavisne varijable, koje mogu pripadati modelu opreme (*Equipment*) ili struje (*Stream*). Moguće je zadati najviše dvije nezavisne varijable s pripadajućim rasponom vrijednosti i brojem koraka.

Zavisne varijable specificiraju se unutar izbornika *Recording*, što je prikazano na slici 3.9. Nakon unošenja podataka i pokretanja simulacije, rezultati se mogu prikazati grafički i tabelarno.

Analizom osjetljivosti provedene su ovisnosti *pH* vrijednosti o koncentraciji HCO_3^- iona za pojedine sastave morskih voda kako bi se mogao procijeniti alkalitet preko *pH*, koji se inače određuje titracijski. Također, analizom osjetljivosti za apsorpcijsku kolonu provedene su ovisnosti omjera SO_2 ppm/vol.% CO_2 o promjeni protoka vode za pranje te za neutralizator ovisnosti *pH* efluenta o promjeni protoka vode za razrjeđivanje.



Slika 3.8. Izbornik analize osjetljivosti za definiranje nezavisne varijable

The screenshot shows the 'Edit Sensitivity Study' dialog box with the 'Recording (1 of 4)' tab selected. It contains three sections for defining dependent variables:

- Dependent Variable 1:**
 - Type: ☒ Stream
 - ID: 20
 - Variable: Comp Mole fraction
 - Comp: 4 Sulfur Dioxide
 - Variable name: y(SO2)
 - Variable units: 0 No unit
- Dependent Variable 2:**
 - Type: ☒ Stream
 - ID: 20
 - Variable: Comp Mole fraction
 - Comp: 3 Carbon Dioxide
 - Variable name: y(CO2)
 - Variable Units: 0 No unit
- Dependent Variable 3:**
 - Type: ☒ Stream
 - ID: 17
 - Variable: 22 PH value
 - Comp: <None>
 - Variable name: pH
 - Variable Units: 0 No unit

Buttons: Cancel, OK

Slika 3.9. Izbornik analize osjetljivosti za definiranje zavisnih varijabli

4 REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Proračun modela morske vode

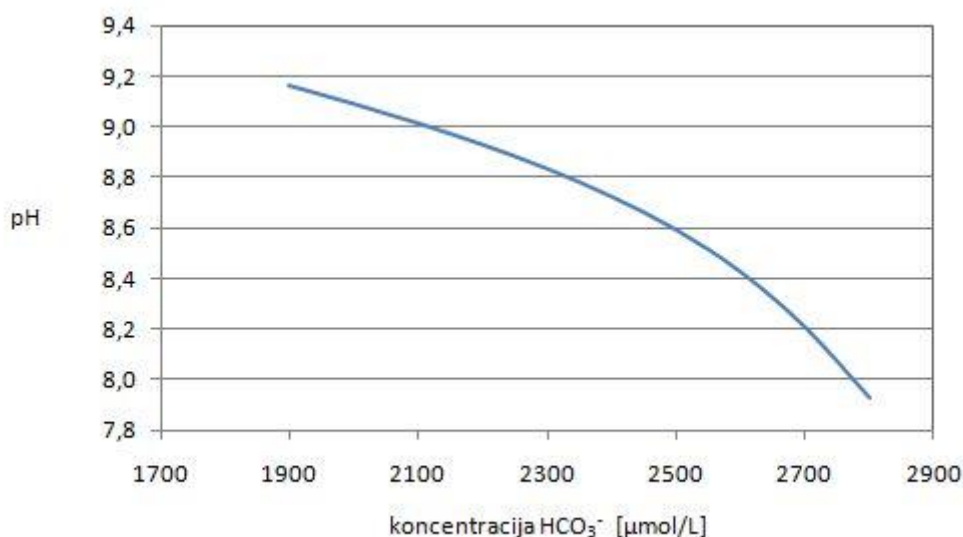
4.1.1 Sastav morske vode: $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$, $S = 40 \text{ ppt}$

U tablici 4.1. prikazani su sastav i svojstva morske vode izračunati na temelju pretpostavljenog alkaliteta od $2800 \mu\text{mol/L}$ i saliniteta 40 g/kg . Odnos molnih udjela CO_3^{2-} i HCO_3^- je podešen kako bi se dobila odgovarajuća vrijednost pH , koja za morsku vodu ovakvog alkaliteta iznosi oko 8,2. Pri molnom udjelu HCO_3^- od 47 ppm, pH vode iznosi 8,21. Tako izračunati sastav morske vode zatim se koristi za proračun skrubera.

Tablica 4.1. Svojstva i sastav morske vode

T	[°C]	15,7
Sastav		
H_2O	mol. %	97,590
Na^+	mol. %	1,203
Cl^-	mol. %	1,203
CO_2	mol. ppm	0,339
H^+	mol. ppm	$1,09 \cdot 10^{-4}$
OH^-	mol. ppm	0,025
SO_3^{2-}	mol. ppm	-
HSO_3^-	mol. ppm	-
CO_3^{2-}	mol. ppm	1,190
HCO_3^-	mol. ppm	46,810

Na slici 4.1. prikazana je ovisnost pH o promjeni koncentracije HCO_3^- . Iz rezultata se može zaključiti da se povećanjem udjela HCO_3^- u odnosu na CO_3^{2-} u vodi smanjuje pH vrijednost. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 10 različitih koncentracija HCO_3^- , između $1900 \mu\text{mol/L}$ i $2800 \mu\text{mol/L}$.



Slika 4.1. Ovisnost vrijednosti pH o koncentraciji HCO_3^- , $\mu\text{mol/L}$

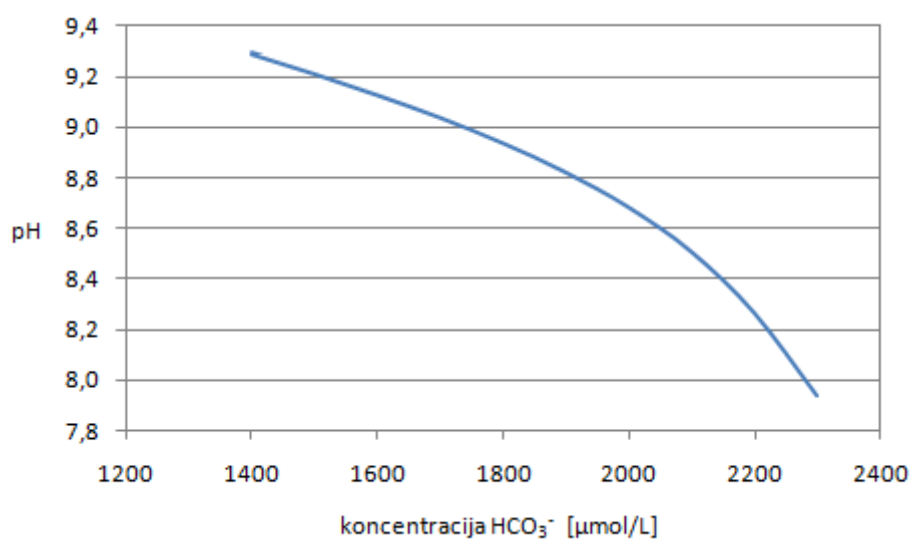
4.1.2 Sastav morske vode: $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$, $S = 35 \text{ ppt}$

U tablici 4.2. prikazani su sastav i svojstva morske vode izračunati na temelju pretpostavljenog alkaliteta od $2300 \mu\text{mol/L}$ i saliniteta 35 g/kg . Odnos molnih udjela CO_3^{2-} i HCO_3^- podešen je kako bi se dobila odgovarajuća vrijednost pH , koja za morsku vodu ovakvog alkaliteta iznosi oko 8. Pri molnom udjelu HCO_3^- od 39 ppm , pH vode iznosi $8,08$. Tako izračunati sastav morske vode zatim se koristi za proračun skrubera.

Na slici 4.2. prikazana je ovisnost pH o promjeni koncentracije HCO_3^- . Iz rezultata može se zaključiti da se povećanjem udjela HCO_3^- u odnosu na CO_3^{2-} u vodi smanjuje pH vrijednost. Ovisnost je dobivena za 10 različitih koncentracija HCO_3^- , između $1400 \mu\text{mol/L}$ i $2300 \mu\text{mol/L}$.

Tablica 4.2. Svojstva i sastav morske vode

T	[°C]	15,7
Sastav		
H ₂ O	mol. %	97,880
Na ⁺	mol. %	1,056
Cl ⁻	mol. %	1,056
CO ₂	mol. ppm	0,390
H ⁺	mol. ppm	$1,48 \cdot 10^{-4}$
OH ⁻	mol. ppm	0,019
SO ₃ ²⁻	mol. ppm	-
HSO ₃ ⁻	mol. ppm	-
CO ₃ ²⁻	mol. ppm	0,720
HCO ₃ ⁻	mol. ppm	39,090

Slika 4.2. Ovisnost vrijednosti pH o koncentraciji HCO_3^- $\mu\text{mol/L}$

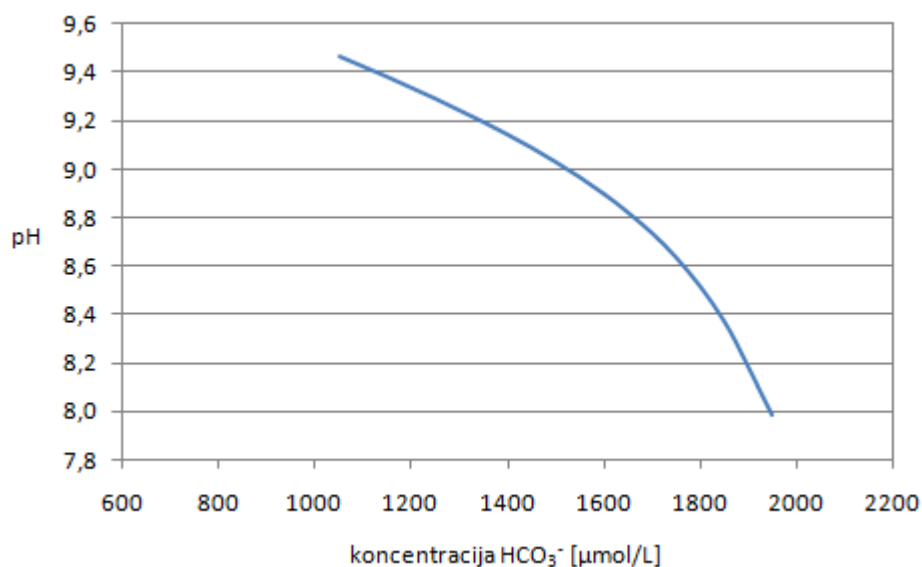
4.1.3 Sastav morske vode: $A_T = 1950 \mu\text{mol/L}$, $S = 18 \text{ ppt}$

U tablici 4.3. prikazani su sastav i svojstva morske vode izračunati na temelju pretpostavljenog alkaliteta od $1950 \mu\text{mol/L}$ i saliniteta 18 g/kg . Odnos molnih udjela CO_3^{2-} i HCO_3^- je podešen kako bi se dobila odgovarajuća vrijednost pH , koja za morsku vodu ovakvog alkaliteta iznosi oko 8. Pri molnom udjelu HCO_3^- od 34 ppm , pH vode iznosi 8,07. Tako izračunati sastav morske vode zatim se koristi za proračun skrubera.

Tablica 4.3. Svojstva i sastav morske vode

T	[°C]	15,7
Sastav		
H ₂ O	mol. %	98,900
Na ⁺	mol. %	0,550
Cl ⁻	mol. %	0,550
CO ₂	mol. ppm	0,370
H ⁺	mol. ppm	$1,52 \cdot 10^{-4}$
OH ⁻	mol. ppm	0,018
SO ₃ ²⁻	mol. ppm	-
HSO ₃ ⁻	mol. ppm	-
CO ₃ ²⁻	mol. ppm	0,530
HCO ₃ ⁻	mol. ppm	33,660

Na slici 4.3. prikazana je ovisnost pH o promjeni koncentracije HCO_3^- . Iz rezultata može se zaključiti da se povećanjem udjela HCO_3^- u odnosu na CO_3^{2-} u vodi smanjuje pH vrijednost. Ovisnost je dobivena za 10 različitih koncentracija HCO_3^- , između $1050 \mu\text{mol/L}$ i $1950 \mu\text{mol/L}$.



Slika 4.3. Ovisnost vrijednosti pH o koncentraciji HCO_3^- , $\mu\text{mol/L}$

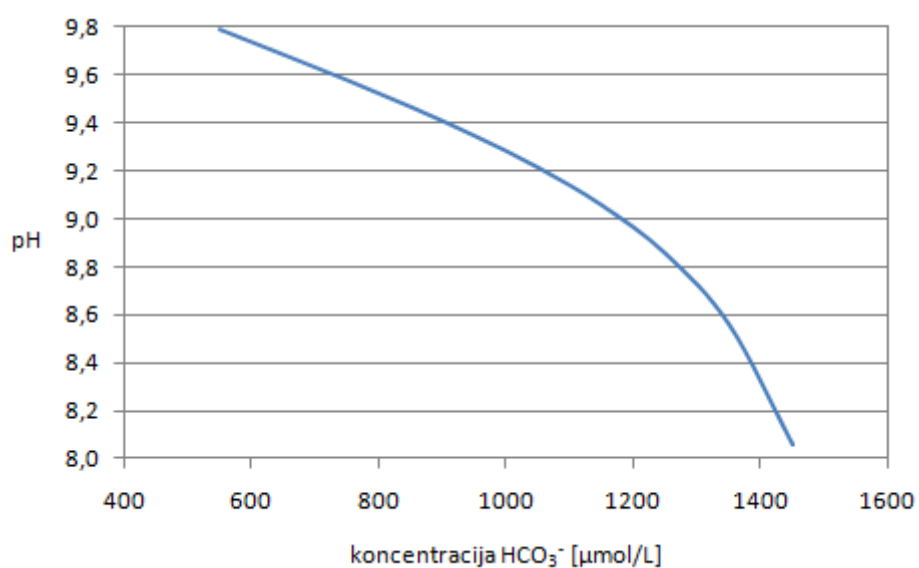
4.1.4 Sastav morske vode: $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$, $S = 8 \text{ ppt}$

U tablici 4.4. prikazani su sastav i svojstva morske vode izračunati na temelju pretpostavljenog alkaliteta od $1450 \mu\text{mol/L}$ i saliniteta 8 g/kg . Odnos molnih udjela CO_3^{2-} i HCO_3^- je podešen kako bi se dobila vrijednost pH , koja za morsku vodu ovakvog alkaliteta iznosi oko 8,1. Pri molnom udjelu HCO_3^- od 25 ppm, pH vode iznosi 8,12. Tako izračunat sastav morske vode zatim se koristi za proračun skrubera.

Na slici 4.4. prikazana je grafička ovisnost pH o promjeni koncentracije HCO_3^- , iz koje se može zaključiti da se povećanjem udjela HCO_3^- u odnosu na CO_3^{2-} u vodi smanjuje pH vrijednost. Ovisnost je dobivena za 10 različitih koncentracija HCO_3^- , između $550 \mu\text{mol/L}$ i $1450 \mu\text{mol/L}$.

Tablica 4.4. Svojstva i sastav morske vode

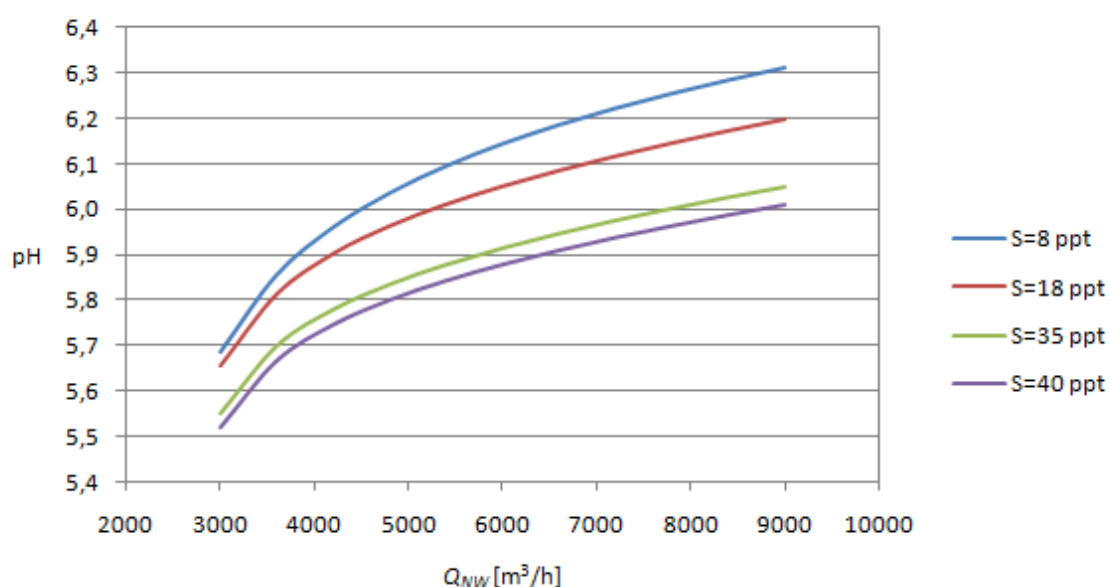
T	[°C]	15,7
Sastav		
H ₂ O	mol. %	99,50
Na ⁺	mol. %	0,25
Cl ⁻	mol. %	0,25
CO ₂	mol. ppm	0,29
H ⁺	mol. ppm	$1,36 \cdot 10^{-4}$
OH ⁻	mol. ppm	0,019
SO ₃ ²⁻	mol. ppm	-
HSO ₃ ⁻	mol. ppm	-
CO ₃ ²⁻	mol. ppm	0,36
HCO ₃ ⁻	mol. ppm	25,26

Slika 4.4. Ovisnost vrijednosti pH o koncentraciji HCO_3^- , $\mu\text{mol/L}$

4.2 Utjecaj saliniteta i alkaliteta

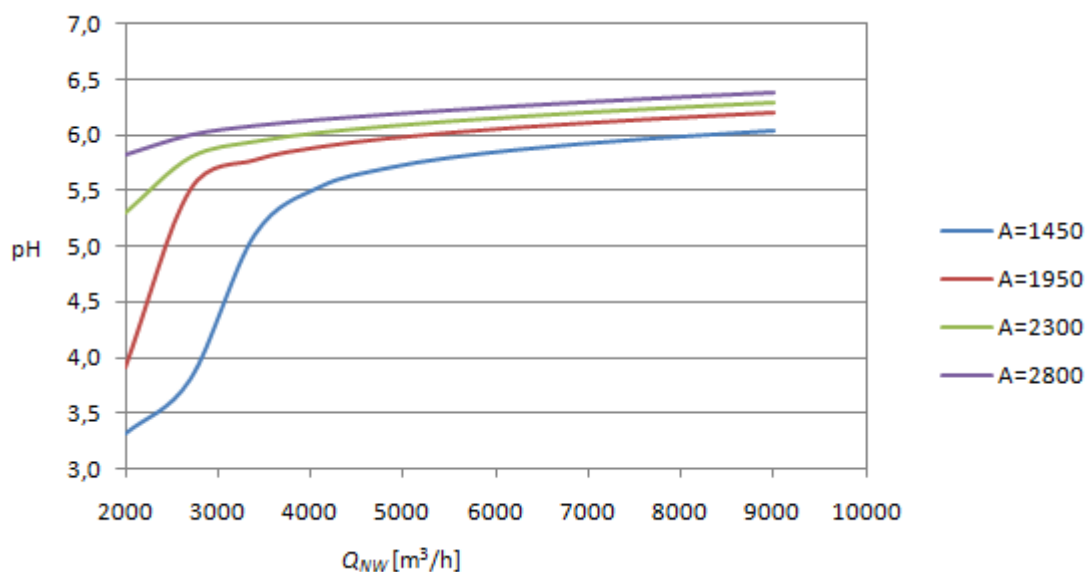
Kako bi se ispitao utjecaj saliniteta i alkaliteta na pH efluenta i potrebnog protoka morske vode za neutralizaciju, provedene su dvije analize osjetljivosti pH o protoku vode za neutralizaciju, jedna pri konstantnom alkalitetu uz promjenu saliniteta, a druga pri konstantnom salinitetu uz promjenu alkaliteta.

Analiza osjetljivosti za morsku vodu alkaliteta $1950 \mu\text{mol/L}$ te vrijednostima saliniteta od 8, 18, 35 i 40 ppt, prikazana je na slici 4.5. Iz grafa se može zaključiti da se s porastom saliniteta povećava potrební protok morske vode.



Slika 4.5. Utjecaj promjene saliniteta pri konstantnom alkalitetu od $1950 \mu\text{mol/L}$ na protok vode za neutralizaciju

U drugom slučaju salinitet je konstantan i iznosi 18 ppt, a alkalitet se mijenja. Ovisnosti su dobivene za vrijednosti alkaliteta od 1450, 1950, 2300 i $2800 \mu\text{mol/L}$. Iz slike 4.6. se može zaključiti da se protok morske vode smanjuje s porastom alkaliteta.



Slika 4.6. Utjecaj promjene alkaliteta pri konstantnom salinitetu od 18 ppt na protok vode za neutralizaciju

4.3 Proračun skrubera za protok dimnog plina od 1000 m³/h

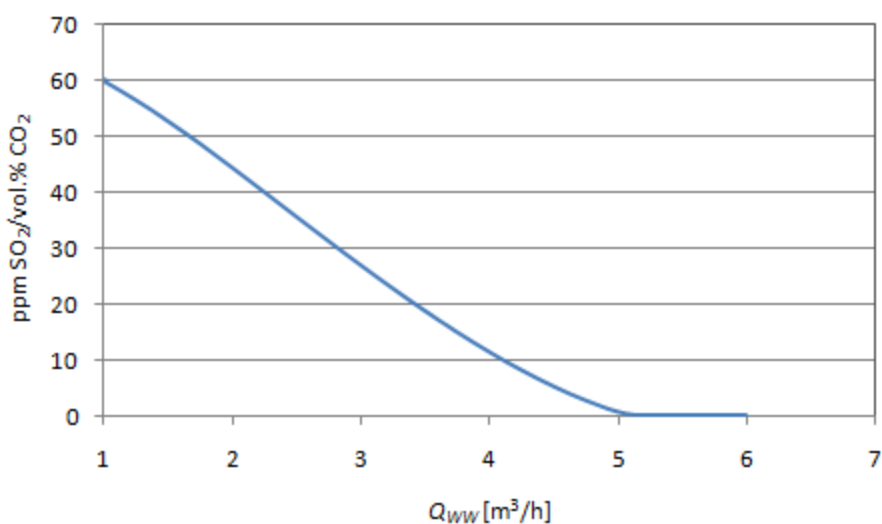
Proračun modela skrubera proveden je za volumni protok dimnog plina koji iznosi 1000 m³/h za sva četiri pretpostavljena sastava morske vode kako bi se provela usporedba rezultata modela s rezultatima pilot postrojenja u sklopu brodogradilišta „Viktor Lenac“. Tijekom proračuna bilo je potrebno ostvariti dva uvjeta:

- Omjer volumnog udjela SO₂ u ppm i volumnog postotka CO₂ u pročišćenom plinu (ppm SO₂/vol.% CO₂) mora biti manji od 4,5
- pH vrijednost efluenta koji se ispušta u morsku vodu mora biti veći od 6.

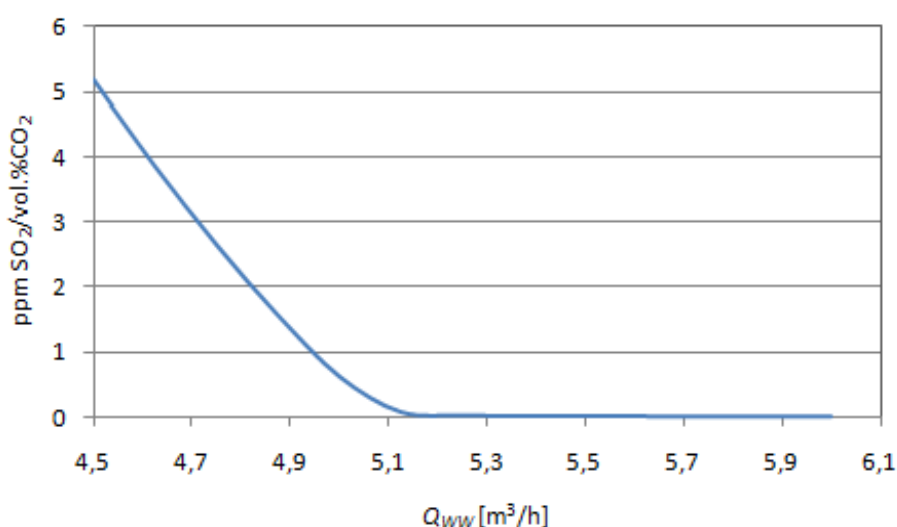
4.3.1 Proračun skrubera za sastav morske vode: $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$, $S = 40 \text{ ppt}$

Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost prikazana na slici 4.7. Ovisnost je dobivena za 40 vrijednosti protoka vode u rasponu 1 - 6 m³/h (slika 4.7.a), dok slika 4.7.b prikazuje zadnjih 13 točaka analize osjetljivosti. Može se zaključiti da se povećanjem protoka vode za pranje smanjuje omjer ppm SO₂/vol.% CO₂ što znači da se udio sumpora u pročišćenom plinu također smanjuje pri čemu se udio CO₂ neznatno mijenja. Prema modelu, omjer ppm SO₂/vol.% CO₂ iznosi 4,5 pri protoku od 4,56 m³/h. Za ovaj slučaj protok morske vode

potreban za pranje zaokružen je na $4,8 \text{ m}^3/\text{h}$ pri čemu ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 2,21, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu iznosi 33 ppm.



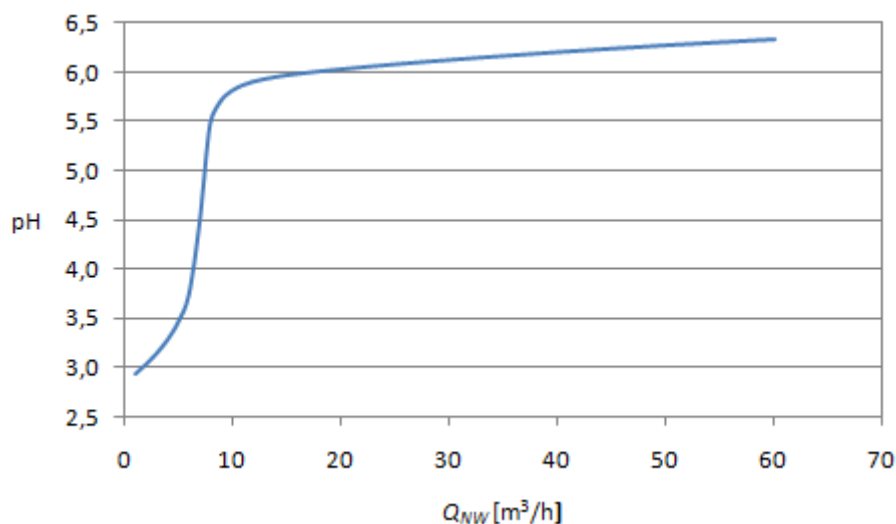
(a)



(b)

Slika 4.7. Ovisnost omjera volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 u pročišćenom plinu o protoku vode za pranje (Q_{WW}) sastava $A_T = 2800 \text{ } \mu\text{mol/L}$ i $S = 40 \text{ ppt}$

Slika 4.8. prikazuje ovisnost pH neutraliziranog efluenta (dobivenog pri protoku vode za pranje od $4,8 \text{ m}^3/\text{h}$) i protoku vode za neutralizaciju. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 60 vrijednosti protoka u rasponu $1 - 60 \text{ m}^3/\text{h}$. Iz grafa se može zaključiti da pH efluenta doseže vrijednost 5,88 kada je protok vode za neutralizaciju $18 \text{ m}^3/\text{h}$.

Slika 4.8. Ovisnost pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju (Q_{NW}) sastava

$$A_T = 2800 \text{ } \mu\text{mol/L i } S = 40 \text{ ppt}$$

U tablici 4.5. prikazani su rezultati proračuna apsorpcijske kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava alkaliteta $A_T = 2800 \text{ } \mu\text{mol/L}$ i saliniteta $S = 40 \text{ ppt}$.

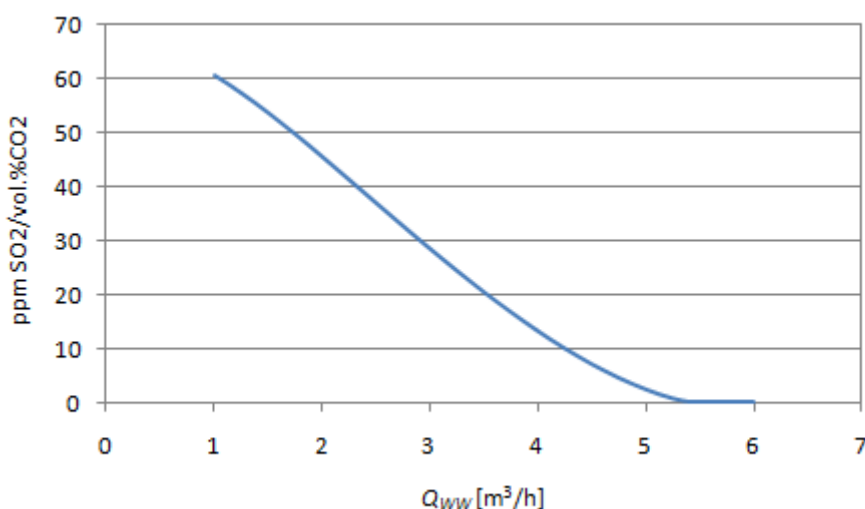
Tablica 4.5. Rezultati proračuna kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava

$$A_T = 2800 \text{ } \mu\text{mol/L i } S = 40 \text{ ppt}$$

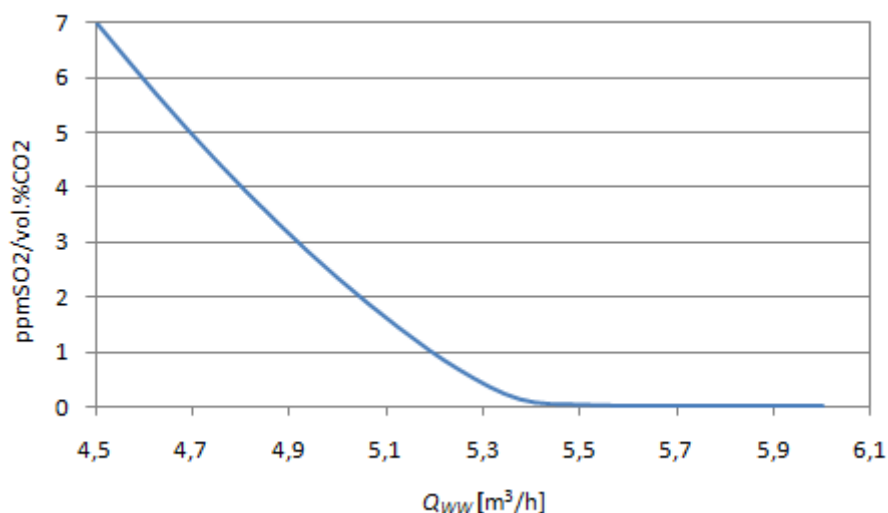
Protok vode za pranje, Q_{WW} , m^3/h	4,80
Protok vode za neutralizaciju, Q_{NW} , m^3/h	18,00
pH_1 efluenta prije neutralizacije	2,30
pH_2 efluenta nakon neutralizacije	5,88
Sastav pročišćenog plina, mol %	
N_2	77,3080
O_2	6,2240
SO_2	0,0033
CO_2	14,7340
H_2O	1,7330

4.3.2 Proračun skrubera za sastav morske vode: $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$, $S = 35 \text{ ppt}$

Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost prikazana na slici 4.9. Ovisnost je dobivena za 40 vrijednosti protoka morske vode u rasponu 1 - 6 m³/h (slika 4.9.a), dok slika 4.9.b prikazuje zadnjih 13 točaka analize osjetljivosti. Može se zaključiti da se povećanjem protoka vode za pranje smanjuje omjer ppm SO₂/vol.% CO₂ što znači da se udio sumpora u pročišćenom plinu također smanjuje pri čemu se udio CO₂ neznatno mijenja. Prema modelu, omjer ppm SO₂/vol.% CO₂ iznosi 4,5 pri protoku od 4,75 m³/h. Za ovaj slučaj protok morske vode potreban za pranje zaokružen je na 5,0 m³/h pri čemu ppm SO₂/vol.% CO₂ iznosi 2,34, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu iznosi 35 ppm.



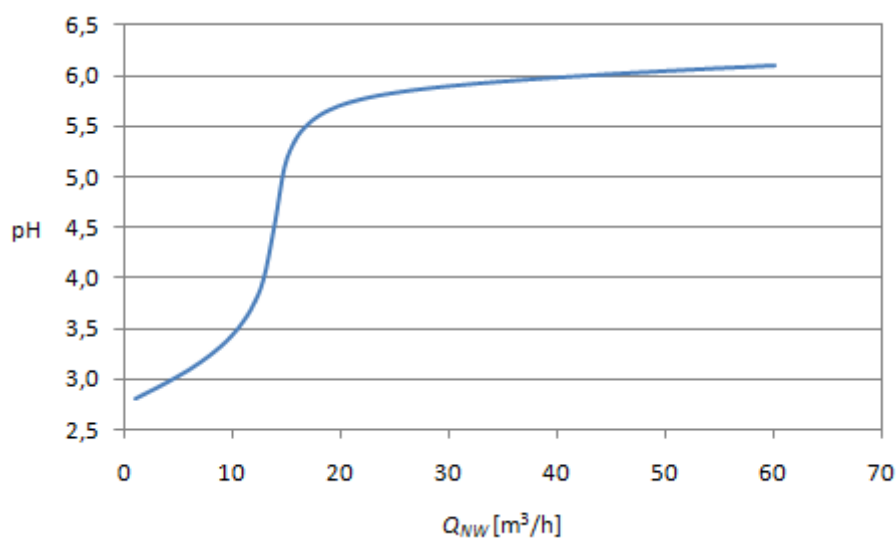
(a)



(b)

Slika 4.9. Ovisnost omjera volumnog udjela SO₂ u ppm i volumnog postotka CO₂ u pročišćenom plinu o protoku vode za pranje (Q_{WW}) sastava $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$ i $S = 35 \text{ ppt}$

Slika 4.10. prikazuje ovisnost pH neutraliziranog efluenta (dobivenog pri protoku vode za pranje od $5,0 \text{ m}^3/\text{h}$) i protoku vode za neutralizaciju. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 60 vrijednosti protoka u rasponu $1 - 60 \text{ m}^3/\text{h}$. Iz grafa se može zaključiti pH efluenta doseže vrijednost $5,78$ kada je protok vode za neutralizaciju $21 \text{ m}^3/\text{h}$.



Slika 4.10. Ovisnost pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju (Q_{NW}) sastava $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$ i $S = 35 \text{ ppt}$

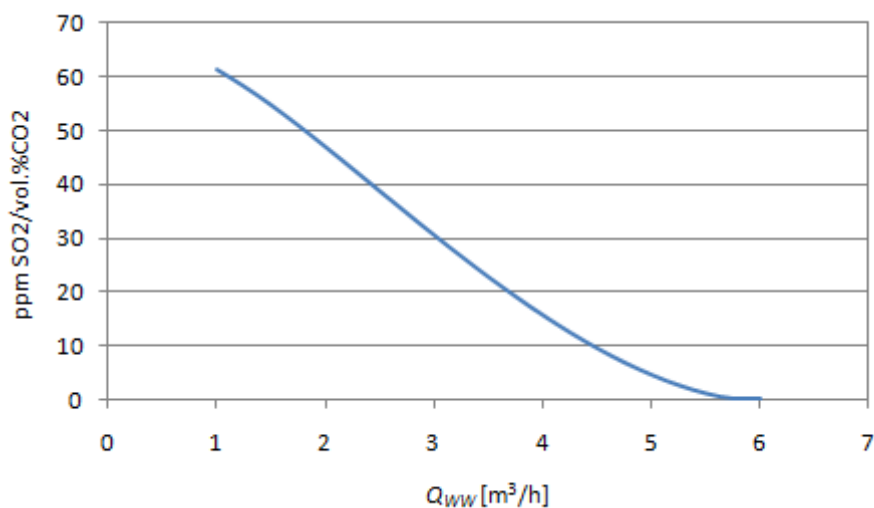
U tablici 4.6. prikazani su rezultati proračuna apsorpcijske kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$ i $S = 35 \text{ ppt}$.

Tablica 4.6. Rezultati proračuna kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$ i $S = 35 \text{ ppt}$

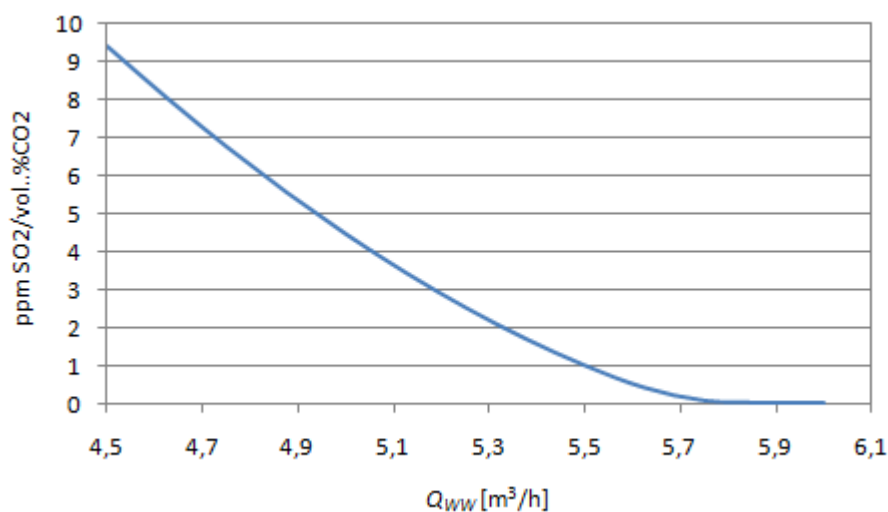
Protok vode za pranje, Q_{WW} , m^3/h	5,00
Protok vode za neutralizaciju, Q_{NW} , m^3/h	21,00
pH_1 efluenta prije neutralizacije	2,29
pH_2 efluenta nakon neutralizacije	5,75
Sastav pročišćenog plina, mol %	
N_2	77,3100
O_2	6,2240
SO_2	0,0035
CO_2	14,7200
H_2O	1,7400

4.3.3 Rezultati skrubera za sastav morske vode: $A_T = 1950 \mu\text{mol/L}$, $S = 18 \text{ ppt}$

Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost prikazana na slici 4.11. Ovisnost je dobivena za 40 vrijednosti protoka morske vode u rasponu 1 - 6 m^3/h (slika 4.11.a), dok slika 4.11.b prikazuje zadnjih 13 točaka analize osjetljivosti. Može se zaključiti da se povećanjem protoka vode za pranje smanjuje omjer ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\%$ CO_2 što znači da se udio sumpora u pročišćenom plinu također smanjuje pri čemu se udio CO_2 neznatno mijenja. Prema modelu, omjer ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\%$ CO_2 iznosi 4,5 pri protoku od 5,0 m^3/h . Za ovaj slučaj protok morske vode potreban za pranje zaokružen je na 5,3 m^3/h pri čemu ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\%$ CO_2 iznosi 2,20, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu iznosi 32 ppm.



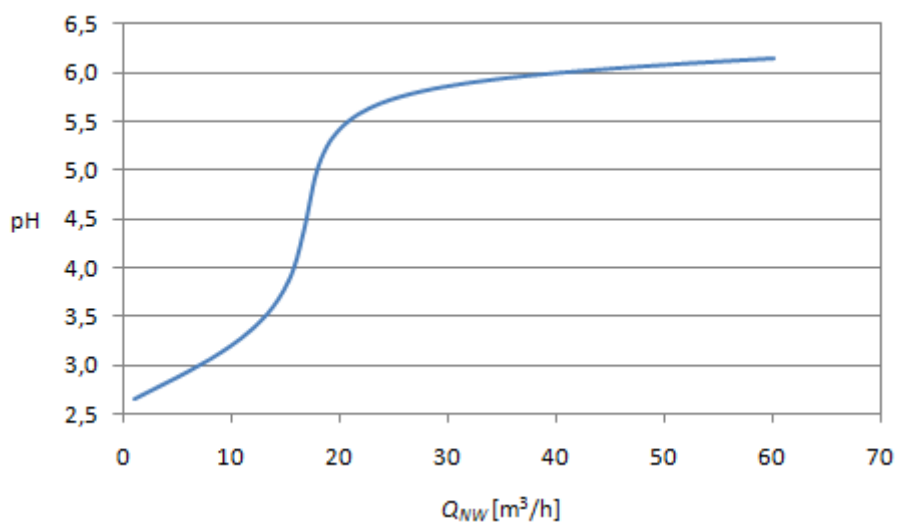
(a)



(b)

Slika 4.11. Ovisnost omjera volumnog udjela SO₂ u ppm i volumnog postotka CO₂ u pročišćenom plinu o protoku vode za pranje (Q_{WW}) sastava $A_T = 1950 \mu\text{mol/L}$ i $S = 18 \text{ ppt}$

Slika 4.12. prikazuje grafičku ovisnost pH neutraliziranog efluenta (dobivenog pri protoku vode za pranje od $5,3 \text{ m}^3/\text{h}$) i protoku vode za neutralizaciju. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 60 vrijednosti protoka u rasponu $1 - 6 \text{ m}^3/\text{h}$. Iz grafa se se može zaključiti pH efluenta doseže vrijednost $5,70$ kada je protok vode za neutralizaciju $24 \text{ m}^3/\text{h}$.

Slika 4.12. Ovisnost pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju (Q_{NW}) sastava

$$A_T = 1950 \mu\text{mol/L} \text{ i } S = 18 \text{ ppt}$$

U tablici 4.7. prikazani su rezultati proračuna apsorpcijske kolone za pročišćavanje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 1950 \mu\text{mol/L}$ i $S = 18 \text{ ppt}$.

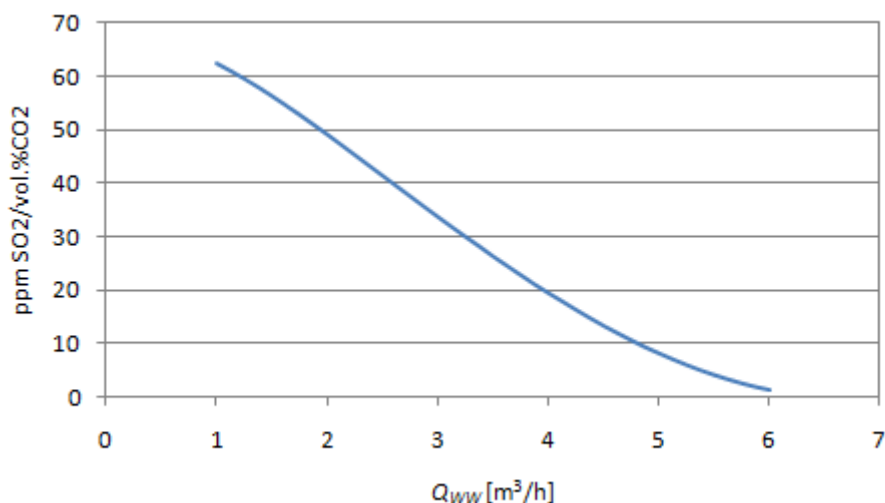
Tablica 4.7. Rezultati proračuna kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava

$$A_T = 1950 \mu\text{mol/L} \text{ i } S = 18 \text{ ppt}$$

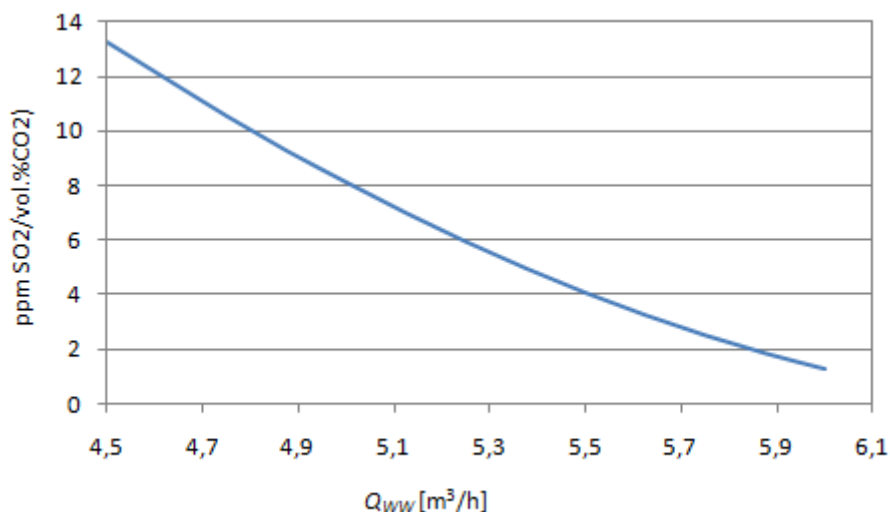
Protok vode za pranje, Q_{WW} , m^3/h	5,30
Protok vode za neutralizaciju, Q_{NW} , m^3/h	24,00
pH_1 efluenta prije neutralizacije	2,30
pH_2 efluenta nakon neutralizacije	5,70
Sastav pročišćenog plina, mol %	
N_2	77,3100
O_2	6,2240
SO_2	0,0032
CO_2	14,7200
H_2O	1,7510

4.3.4 Rezultati skrubera za sastav morske vode: $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$, $S = 8 \text{ ppt}$

Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost prikazana na slici 4.13. Ovisnost je dobivena za 40 protoka morske vode u rasponu $1 - 6 \text{ m}^3/\text{h}$ (slika 4.13.a), dok slika 4.13.b prikazuje zadnjih 13 točaka analize osjetljivosti. Može se zaključiti da se povećanjem protoka vode za pranje smanjuje omjer ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ što znači da se udio sumpora u pročišćenom plinu također smanjuje pri čemu se udio CO_2 neznatno mijenja. Prema modelu, omjer ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 4,5 pri protoku od $5,0 \text{ m}^3/\text{h}$. Za ovaj slučaj protok morske vode potreban za pranje zaokružen je na $5,8 \text{ m}^3/\text{h}$ pri čemu ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 2,23, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu iznosi 33 ppm.



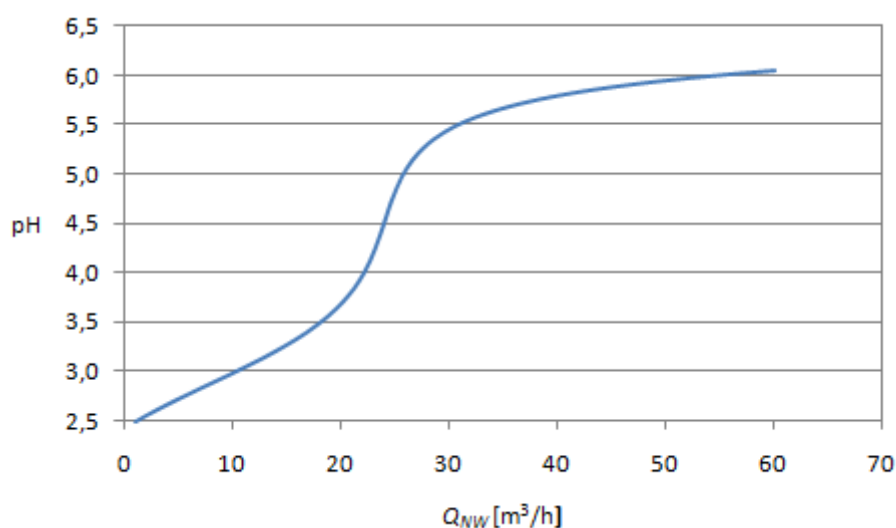
(a)



(b)

Slika 4.13. Ovisnost omjera volumnog udjela SO₂ u ppm i volumnog postotka CO₂ u pročišćenom plinu o protoku vode za pranje (Q_{WW}) sastava $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$ i $S = 8 \text{ ppt}$

Slika 4.14. prikazuje ovisnost pH neutraliziranog efluenta (dobivenog pri protoku vode za pranje od $5,8 \text{ m}^3/\text{h}$) i protoku vode za neutralizaciju. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 60 vrijednosti protoka morske vode u rasponu $1 - 60 \text{ m}^3/\text{h}$. Iz grafa se se može pH efluenta doseže vrijednost $5,50$ kada je protok vode za neutralizaciju $30 \text{ m}^3/\text{h}$.



Slika 4.14. Ovisnost pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju (Q_{NW}) sastava $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$ i $S = 8 \text{ ppt}$

U tablici 4.8. prikazani su rezultati proračuna apsorpcijske kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$ i $S = 8 \text{ ppt}$.

Tablica 4.8. Rezultati kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava
 $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$ i $S = 8 \text{ ppt}$

Protok vode za pranje, Q_{WW} , m^3/h	5,80
Protok vode za neutralizaciju, Q_{NW} , m^3/h	30,00
pH_1 efluenta prije neutralizacije	2,32
pH_2 efluenta nakon neutralizacije	5,50
Sastav pročišćenog plina, mol %	
N_2	77,3100
O_2	6,2240
SO_2	0,0033
CO_2	14,7000
H_2O	1,7580

4.3.5 Usporedba rezultata pilot postrojenja i modela

U tablici 4.9. prikazana je usporedba rezultata pilot postrojenja u sklopu brodogradilišta „Viktor Lenac“ i modela skrubera za protok dimnog plina od 1000 m³/h.

Tablica 4.9. usporedba rezultata pilot postrojenja u sklopu brodogradilišta „Viktor Lenac“ i modela skrubera za protok dimnog plina od 1000 m³/h

Nezavisne varijable				Rezultati pilot postrojenja			Rezultati modela		
A_T μmol/L	S ppt	Q_{WW} m ³ /h	Q_{NW} m ³ /h	pH_1	pH_2	$y(SO_2)$ ppt	pH_1	pH_2	$y(SO_2)$ ppm
2800	40	4,8	17	2,86	5,85	24	2,30	5,86	33
2300	35	4,8	19	2,75	5,80	23	2,28	5,69	59
1950	18	5,2	22	2,62	5,93	20	2,30	5,61	42
1450	8	6	0	2,55	-	32	2,33	-	19

Vidljivo je dobro slaganje rezultata modela s eksperimentalnim podacima, što znači da se razvijeni model može uspješno koristiti za proračun skrubera u realnim uvjetima.

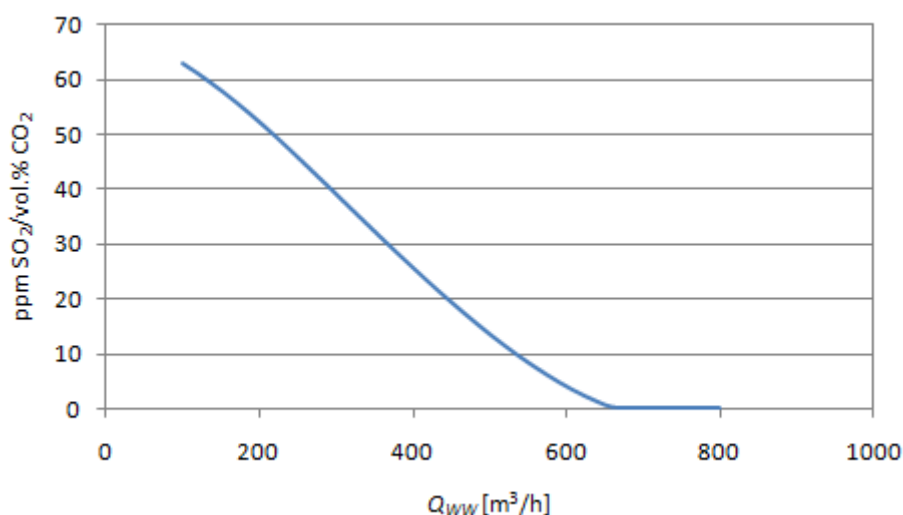
4.4 Proračun stvarnog modela skrubera

Proračun stvarnog modela skrubera proveden je za volumni protok dimnog plina koji iznosi 130.000 m³/h za sva četiri pretpostavljena sastava morske vode. Kao i u prethodnom proračunu, bilo je potrebno ostvariti dva uvjeta:

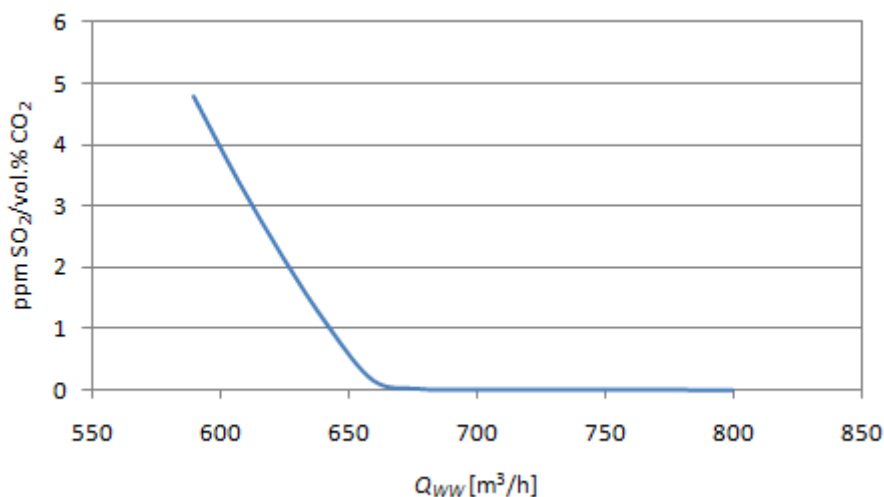
- Omjer volumnog udjela SO₂ u ppm i volumnog postotka CO₂ u pročišćenom plinu (ppm SO₂/vol.% CO₂) mora biti manji od 4,5
- pH vrijednost efluenta koji se ispušta u morsku vodu mora biti veći od 6.

4.4.1 Proračun stvarnog modela skrubera za sastav morske vode: $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$, $S = 40 \text{ ppt}$

Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost omjera volumnog udjela SO₂ u ppm i volumnog postotka CO₂ u pročišćenom plinu (ppm SO₂/vol.% CO₂) o promjeni volumnog protoka vode za pranje, prikazana na slici 4.15. Ovisnost je dobivena za 40 protoka morske vode u rasponu 100 - 800 m³/h (slika 4.15.a), dok slika 4.15.b prikazuje zadnjih 13 točaka analize osjetljivosti. Prema modelu, omjer ppm SO₂/vol.% CO₂ iznosi 4,5 pri protoku od 593 m³/h. Za ovaj slučaj protok morske vode potreban za pranje zaokružen je na 625 m³/h pri čemu ppm SO₂/vol.% CO₂ iznosi 2,21, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu iznosi 33 ppm.



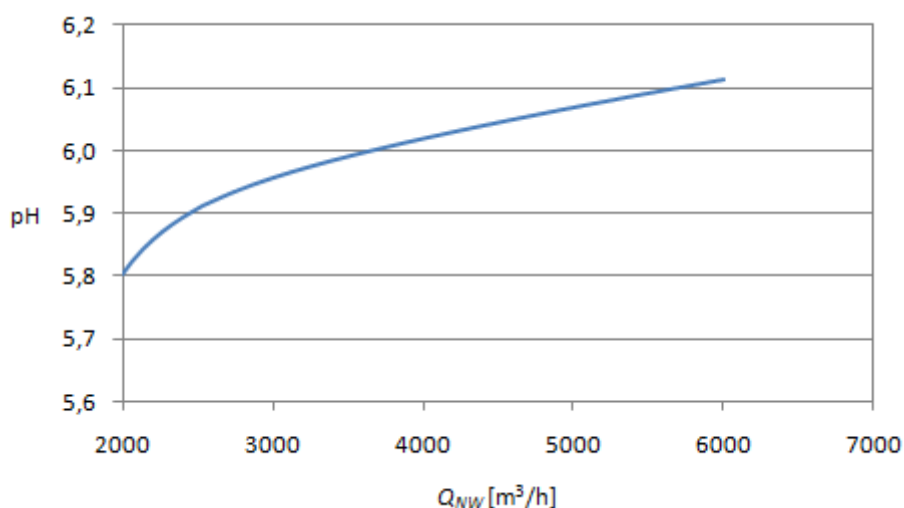
(a)



(b)

Slika 4.15. Ovisnost omjera volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 u pročišćenom plinu o stvarnom protoku vode za pranje (Q_{WW}) sastava $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$ i $S = 40 \text{ ppt}$

Slika 4.16. prikazuje ovisnost pH neutraliziranog efluenta (dobivenog pri protoku vode za pranje od $625 \text{ m}^3/\text{h}$) i protoku vode za neutralizaciju. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 60 vrijednosti protoka morske vode u rasponu $2000 - 6000 \text{ m}^3/\text{h}$. Iz grafa se može pH efluenta doseže vrijednost 6 kada je protok vode za neutralizaciju $3600 \text{ m}^3/\text{h}$.



Slika 4.16. Ovisnost pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju (Q_{NW}) sastava $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$ i $S = 40 \text{ ppt}$

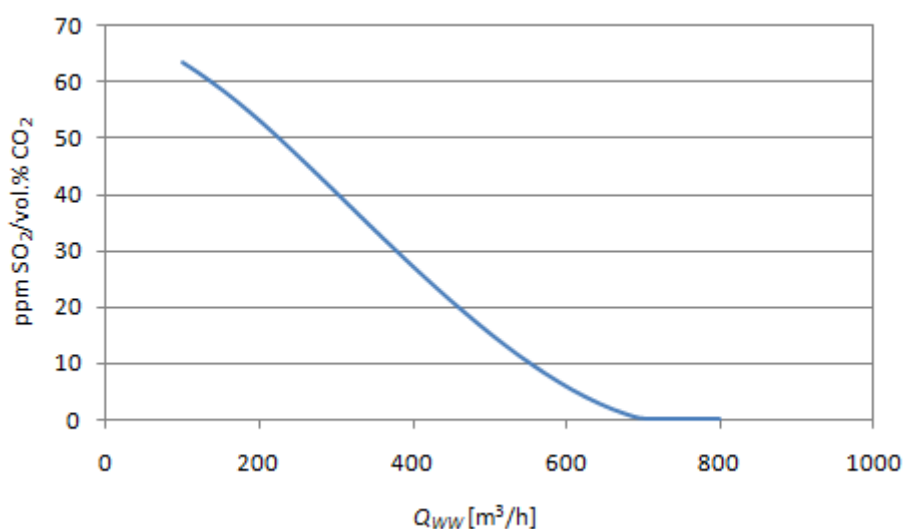
U tablici 4.10. prikazani su rezultati proračuna stvarne kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$ i $S = 40 \text{ ppt}$.

Tablica 4.10. Rezultati proračuna kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 2800 \mu\text{mol/L}$ i $S = 40 \text{ ppt}$

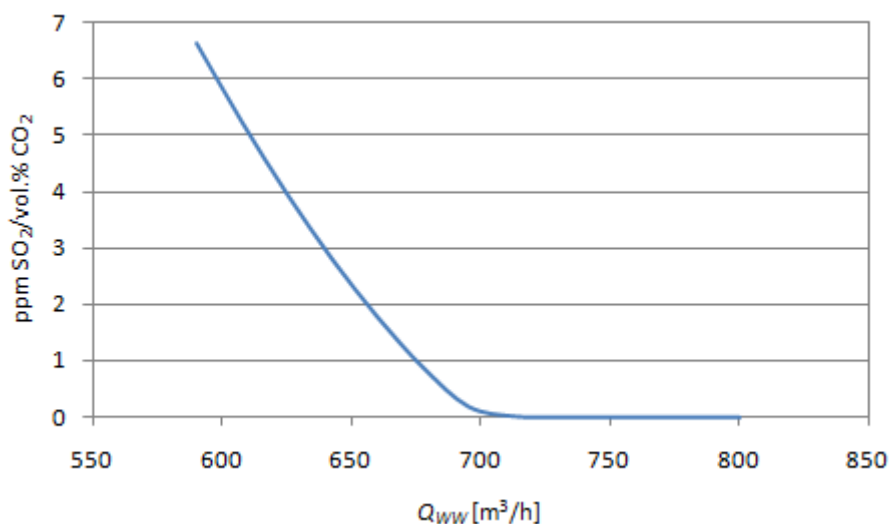
Protok vode za pranje, Q_{WW} , m^3/h	625
Protok vode za neutralizaciju, Q_{NW} , m^3/h	3600
pH_1 efluenta prije neutralizacije	2,30
pH_2 efluenta nakon neutralizacije	6,00
Sastav pročišćenog plina, mol %	
N_2	77,3080
O_2	6,2240
SO_2	0,0033
CO_2	14,7310
H_2O	1,7330

4.4.2 Proračun stvarnog modela skrubera za sastav morske vode: $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$, $S = 35 \text{ ppt}$

Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost omjera volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 u pročišćenom plinu ($\text{ppm SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$) o promjeni volumnog protoka vode za pranje, prikazana na slici 4.17. Ovisnost je dobivena za 40 protoka morske vode u rasponu $100 - 800 \text{ m}^3/\text{h}$ (slika 4.17.a), dok slika 4.17.b prikazuje zadnjih 13 točaka analize osjetljivosti. Prema modelu, omjer $\text{ppm SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 4,5 pri protoku od $617 \text{ m}^3/\text{h}$. Za ovaj slučaj protok morske vode potreban za pranje zaokružen je na $650 \text{ m}^3/\text{h}$ pri čemu $\text{ppm SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 2,34, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu iznosi 35 ppm.



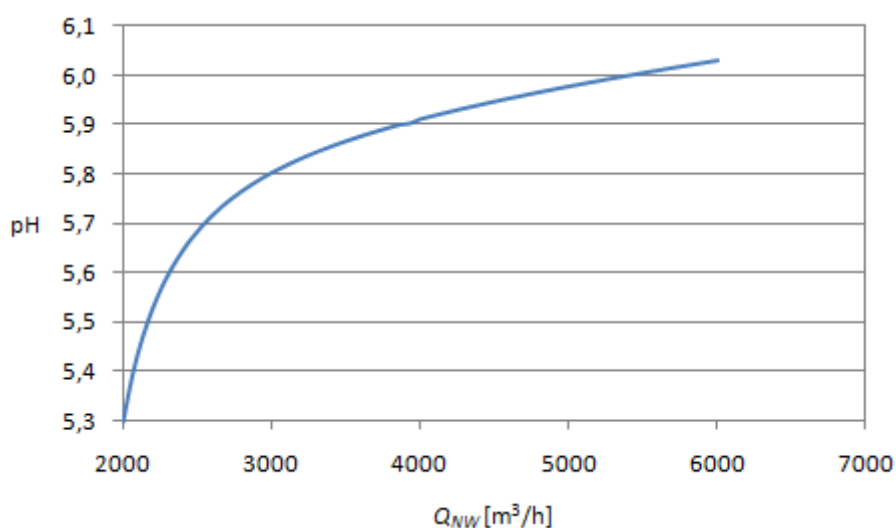
(a)



(b)

Slika 4.17. Ovisnost omjera volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 u pročišćenom plinu o stvarnom protoku vode za pranje (Q_{WW}) sastava $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$ i $S = 35 \text{ ppt}$

Slika 4.18. prikazuje ovisnost pH neutraliziranog efluenta (dobivenog pri protoku vode za pranje od $650 \text{ m}^3/\text{h}$) i protoku vode za neutralizaciju. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 60 vrijednosti protoka morske vode u rasponu $2000 - 6000 \text{ m}^3/\text{h}$. Iz grafa se se može pH efluenta doseže vrijednost 6 kada je protok vode za neutralizaciju $5500 \text{ m}^3/\text{h}$.



Slika 4.18. Ovisnost pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju (Q_{NW}) sastava $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$ i $S = 35 \text{ ppt}$

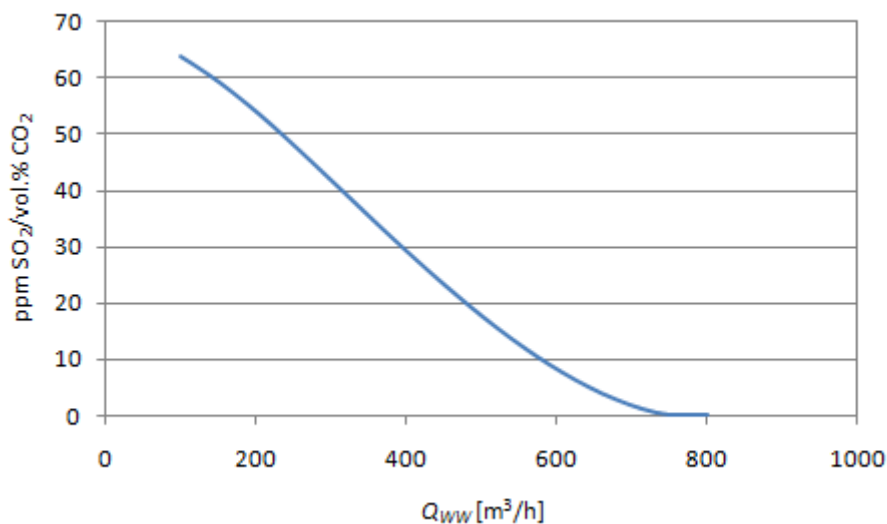
U tablici 4.11. prikazani su rezultati proračuna stvarne kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$ i $S = 35 \text{ ppt}$.

Tablica 4.11. Rezultati proračuna kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 2300 \mu\text{mol/L}$ i $S = 35 \text{ ppt}$

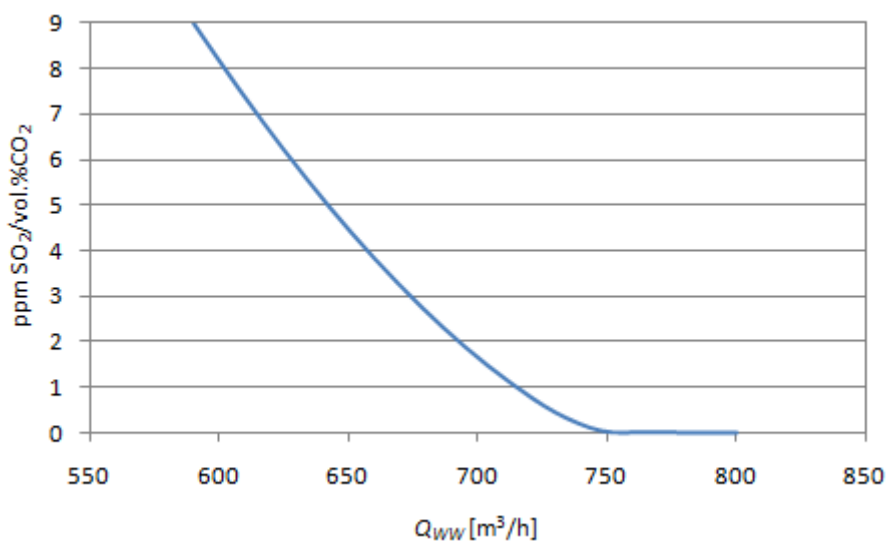
Protok vode za pranje, Q_{WW} , m^3/h	650
Protok vode za neutralizaciju, Q_{NW} , m^3/h	5500
pH_1 efluenta prije neutralizacije	2,29
pH_2 efluenta nakon neutralizacije	6,00
Sastav pročišćenog plina, mol %	
N_2	77,3100
O_2	6,2240
SO_2	0,0035
CO_2	14,7200
H_2O	1,7360

4.4.3 Proračun stvarnog modela skrubera za sastav morske vode: $A_T = 1950 \mu\text{mol/L}$, $S = 18 \text{ ppt}$

Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost omjera volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 u pročišćenom plinu ($\text{ppm SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$) o promjeni volumnog protoka vode za pranje, prikazana na slici 4.19. Ovisnost je dobivena za 40 protoka morske vode u rasponu 100 - 800 m^3/h (slika 4.19.a), dok slika 4.19.b prikazuje zadnjih 13 točaka analize osjetljivosti. Prema modelu, omjer $\text{ppm SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 4,5 pri protoku od 650 m^3/h . Za ovaj slučaj protok morske vode potreban za pranje zaokružen je na 690 m^3/h pri čemu $\text{ppm SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 2,13, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu iznosi 31 ppm.



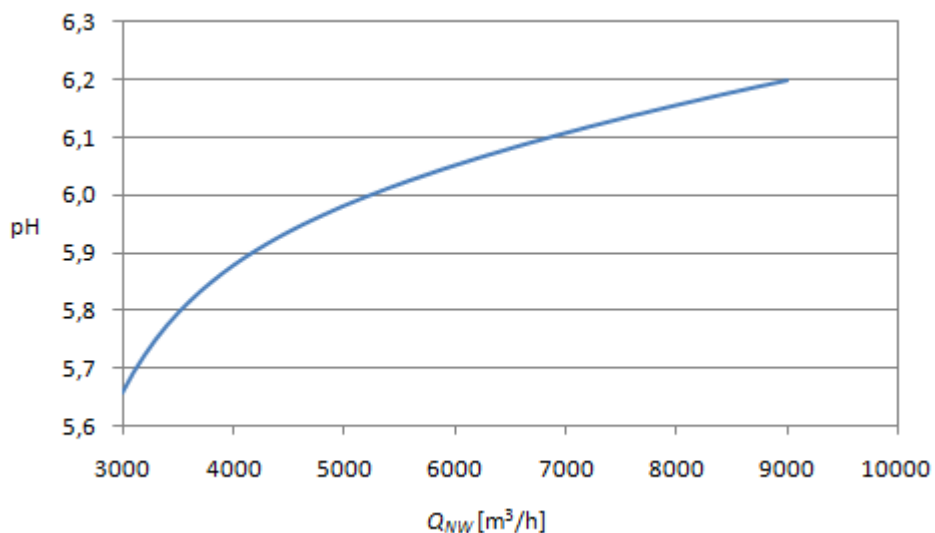
(a)



(b)

Slika 4.19. Ovisnost omjera volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 u pročišćenom plinu o stvarnom protoku vode za pranje (Q_{WW}) sastava $A_T = 1950 \mu mol/L$ i $S = 18$ ppt

Slika 4.20. prikazuje ovisnost pH neutraliziranog efluenta (dobivenog pri protoku vode za pranje od $690 m^3/h$) i protoku vode za neutralizaciju. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 60 vrijednosti protoka morske vode u rasponu $3000 - 9000 m^3/h$. Iz grafa se se može pH efluenta doseže vrijednost 6 kada je protok vode za neutralizaciju $5300 m^3/h$.



Slika 4.20. Ovisnost pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju (Q_{NW}) sastava

$$A_T = 1950 \mu\text{mol/L} \text{ i } S = 18 \text{ ppt}$$

U tablici 4.12. prikazani su rezultati proračuna stvarne kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 1950 \mu\text{mol/L}$ i $S = 18 \text{ ppt}$.

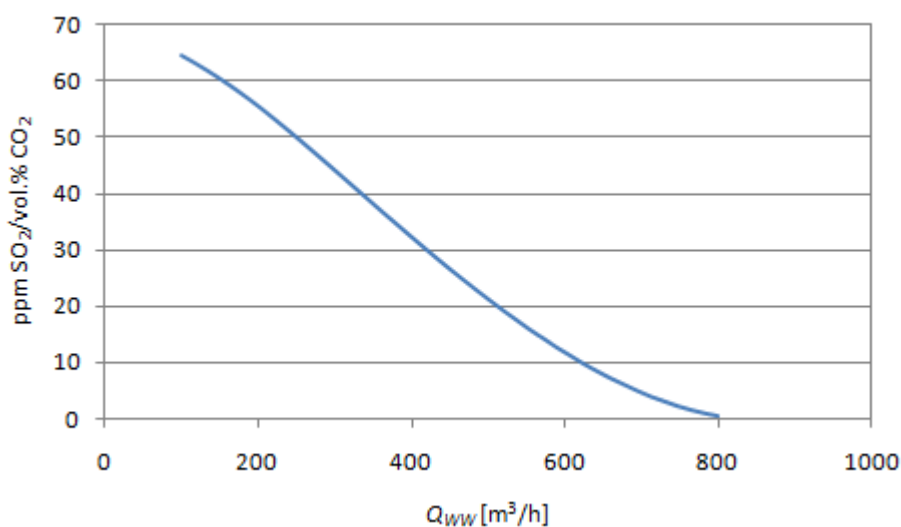
Tablica 4.12. Rezultati proračuna kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava

$$A_T = 1950 \mu\text{mol/L} \text{ i } S = 18 \text{ ppt}$$

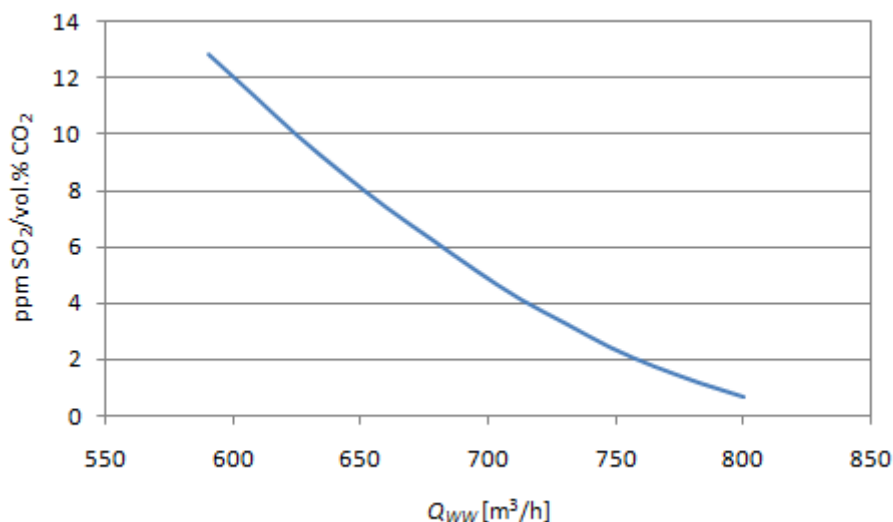
Protok vode za pranje, Q_{WW} , m^3/h	690
Protok vode za neutralizaciju, Q_{NW} , m^3/h	5300
pH_1 efluenta prije neutralizacije	2,13
pH_2 efluenta nakon neutralizacije	6,00
Sastav pročišćenog plina, mol %	
N_2	77,3100
O_2	6,2240
SO_2	0,0031
CO_2	14,720
H_2O	1,7510

4.4.4 Proračun stvarnog modela skrubera za sastav morske vode: $A_T = 1450 \text{ } \mu\text{mol/L}$, $S = 8 \text{ ppt}$

Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost omjera volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 u pročišćenom plinu (ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$) o promjeni volumnog protoka vode za pranje, prikazana na slici 4.21. Ovisnost je dobivena za 40 protoka morske vode u rasponu $100 - 800 \text{ m}^3/\text{h}$ (slika 4.21.a), dok slika 4.21.b prikazuje zadnjih 13 točaka analize osjetljivosti. Prema modelu, omjer ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 4,5 pri protoku od $707 \text{ m}^3/\text{h}$. Za ovaj slučaj protok morske vode potreban za pranje zaokružen je na $755 \text{ m}^3/\text{h}$ pri čemu ppm $\text{SO}_2/\text{vol.}\% \text{CO}_2$ iznosi 2,20, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu iznosi 32 ppm.



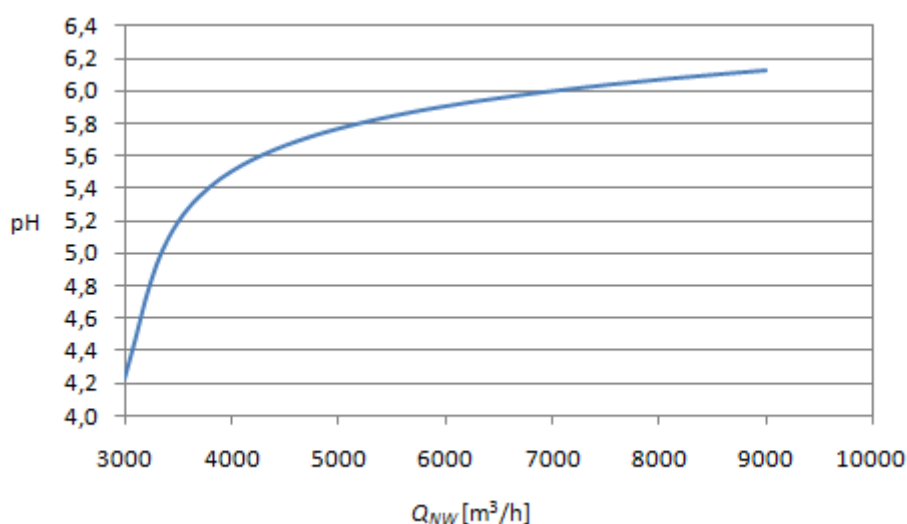
(a)



(b)

Slika 4.21. Ovisnost omjera volumnog udjela SO_2 u ppm i volumnog postotka CO_2 u pročišćenom plinu o stvarnom protoku vode za pranje (Q_{WW}) sastava $A_T = 1450 \mu mol/L$ i $S = 8$ ppt

Slika 4.22. prikazuje ovisnost pH neutraliziranog efluenta (dobivenog pri protoku vode za pranje od $755 m^3/h$) i protoku vode za neutralizaciju. Ovisnost je dobivena analizom osjetljivosti za 60 vrijednosti protoka morske vode u rasponu $3000 - 9000 m^3/h$. Iz grafa se može pH efluenta doseže vrijednost 6 kada je protok vode za neutralizaciju $7000 m^3/h$.



Slika 4.22. Grafička ovisnost pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju (Q_{NW}) sastava $A_T = 1450 \mu mol/L$ i $S = 8$ ppt

U tablici 4.13. prikazani su rezultati proračuna stvarne kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$ i $S = 8 \text{ ppt}$.

Tablica 4.13. Rezultati proračuna kolone za pranje dimnog plina morskom vodom sastava $A_T = 1450 \mu\text{mol/L}$ i $S = 8 \text{ ppt}$

Protok vode za pranje, Q_{WW} , m^3/h	755
Protok vode za neutralizaciju, Q_{NW} , m^3/h	7000
pH_1 efluenta prije neutralizacije	2,32
pH_2 efluenta nakon neutralizacije	6,00
Sastav pročišćenog plina, mol %	
N_2	77,3100
O_2	6,2240
SO_2	0,0032
CO_2	14,700
H_2O	1,7580

5 ZAKLJUČCI

U programskom paketu *ChemCAD* proveden je proračun procesa pranja dimnih plinova iz brodskih motora morskom vodom. Najprije je napravljen model morske vode na temelju odgovarajućih vrijednosti alkaliteta i saliniteta, pri čemu je dobiven sastav morske vode odgovarajuće pH vrijednosti (oko 8) koja se potom koristi za pranje plinova. Analizom osjetljivosti dobivena je ovisnost pH o koncentraciji HCO_3^- . Iz rezultata se može zaključiti da se povećanjem udjela HCO_3^- u odnosu na CO_3^{2-} smanjuje pH vrijednost.

Potom su provedene dvije analize osjetljivosti pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju, jedna pri konstantnom alkalitetu uz promjenu saliniteta, a druga pri konstantnom salinitetu uz promjenu alkaliteta. Iz njih se može zaključiti da se porastom saliniteta pri konstantnom alkalitetu povećava potrebni protok vode, dok se porastom alkaliteta pri konstantnom salinitetu potrebni protok vode smanjuje. Na temelju tih rezultata može se zaključiti da alkalitet i salinitet imaju suprotan utjecaj na potrebni protok vode za neutralizaciju.

Naposljetku pristupilo se proračunu kolone pri volumnom protoku dimnog plina od 1000 m^3/h i stvarnom protoku od 130.000 m^3/h , pridržavajući se uvjeta da omjer SO_2 ppm/vol.% CO_2 mora biti manji od 4,5 te da pH efluenta mora biti veći od 6. Usporedbom podataka dobivenih modelom i eksperimentom u pilot postrojenju, utvrđeno je da razvijeni model dobro opisuje proučavani proces.

Analizom osjetljivosti za slučaj s realnim protokom plina, utvrđeni su sljedeći radni uvjeti za zadane sastave morske vode:

- Za $A_T = 2800 \mu mol/L$ i $S = 40$ ppt, potrebni protok vode za pranje zaokružen je na 625 m^3/h te protok vode za neutralizaciju na 3600 m^3/h
- Za $A_T = 2300 \mu mol/L$ i $S = 35$ ppt, potrebni protok vode za pranje zaokružen je na 650 m^3/h te protok vode za neutralizaciju na 5500 m^3/h
- Za $A_T = 1950 \mu mol/L$ i $S = 18$ ppt, potrebni protok vode za pranje zaokružen je na 690 m^3/h te protok vode za neutralizaciju na 5300 m^3/h
- Za $A_T = 1450 \mu mol/L$ i $S = 8$ ppt, potrebni protok vode za pranje zaokružen je na 755 m^3/h te protok vode za neutralizaciju na 7000 m^3/h .

Na temelju rezultata analize osjetljivosti omjera SO_2 ppm/vol.% CO_2 o protoku vode za pranje za oba slučaja zaključuje se da se omjer, odnosno udio sumpora u pročišćenom plinu smanjuje. Također, na temelju rezultata analize osjetljivosti pH efluenta o protoku vode za neutralizaciju za oba slučaja zaključuje se da se pH povećava s povećanjem protoka vode.

6 POPIS OZNAKA

a_i	aktivitet vrste i
A_T	totalni aktivitet
$[\text{CO}_3^{2-}]$	koncentracija CO_3^{2-} iona, $\mu\text{mol/L}$
F_n	molarni protok pojenja, mol/h
ΔG	promjena slobodne Gibbsove energije, J
$[\text{HCO}_3^-]$	koncentracija HCO_3^- iona, $\mu\text{mol/L}$
$h_{F,n}$	specifična entalpija pojenja koja ulazi na pliticu n , J/mol
$h_{L,n}$	specifična entalpija kapljevine na plitici n , J/mol
$h_{L,n-1}$	specifična entalpija kapljevine na plitici $n-1$, J/mol
$h_{V,n}$	specifična entalpija pare na plitici n , J/mol
$h_{V,n+1}$	specifična entalpija pare na plitici $n+1$, J/mol
K	konstanta ravnoteže za reakciju prvog reda, mol^{-1}
$K_{i,n}$	koeficijent raspodjele komponente i na plitici n
L_n	protok kapljevine s plitice n , mol/h
L_{n-1}	protok kapljevine s plitice iznad plitice n , mol/h
L'_n	protok kapljevine s plitice n u izlazni tok kolone, mol/h
% m/m	maseni postotak
mol. %	molni postotak
mol. ppm	molni udio u ppm
P	tlak, bar G
pH_1	pH efluenta prije neutralizacije
pH_2	pH efluenta nakon neutralizacije
Q_n	toplina dovedena na pliticu n ili odvedena s nje, J/h
Q_{NW}	volumni protok morske vode za neutralizaciju, m^3/h
$Q_{poč}$	volumni protok dimnog plina na ulazu u kolonu za hlađenje, m^3/h
Q_{stv}	volumni protok dimnog plina na ulazu u apsorpcijsku kolonu, m^3/h
Q_{WW}	volumni protok morske vode za pranje dimnog plina, m^3/h
R	opća plinska konstanta, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
S	procijenjeni salinitet, g/kg
S_A	apsolutni salinitet, g/kg
T	temperatura, $^{\circ}\text{C}$

vol. %	volumni postotak
V_n	protok pare s plitice n , mol/h
V_{n+1}	protok pare s plitice $n+1$, mol/h
V'_n	protok pare s plitice n u ulazni tok kolone, mol/h
$x_{i,n}$	udio kapljevite komponente i na plitici n
$x_{i,n-1}$	udio kapljevite komponente i na plitici $n-1$
$y_{i,n}$	udio pare komponente i na plitici n
$y_{i,n+1}$	udio pare komponente i na plitici $n+1$
$y(\text{SO}_2)$	udio SO_2 u pročišćenom plinu
$z_{i,n}$	udio komponente i u pojenju na plitici n

SKRAĆENICE

<i>ECA</i>	Emission Control Area
<i>HFO</i>	Heavy Fuel Oil
<i>IMO</i>	International Maritime Organisation
<i>LRTAP</i>	Long-Range Transboundary Air Pollution
<i>MARPOL</i>	Marine Pollution
<i>MESH</i>	Mass-Equilibrium-Summation-Enthalpy
<i>MDO</i>	Marine Diesel Oil
<i>MGO</i>	Marine Gas Oil
<i>SECA</i>	SO_x Emission Control Area

7 LITERATURA

1. Milošević-Pujo, B., Jurjević, N., ONEČIŠĆENJE MORA IZ ZRAKA EMISIJOM ISPUŠNIH PLINOVA, Naše more, 51 (2004), 5-6
2. Behrends, B., Liebezeit, G., Reducing SO₂ and NO_x emissions from Ships by a seawater scrubber, Research Center Terramare, 2003
3. Andreasen, A., Mayer, S., Use of Seawater Scrubbing for SO₂ Removal from Marine Engine Exhaust Gas, Basic Research, Process Development, DK – 2450
4. <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c15/Fuel%20properties.pdf>
(pristup 23. ožujka 2016.)
5. Notes on Heavy Fuel Oil, American Bureau of Shipping, 1984.
6. Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on further Reduction of Sulphure Emissions
7. Annex VI of MARPOL 73/78: Regulations for the prevention of Air Pollution from Ships and NO_x technical code, International Maritime Organisation, London, 1998.
8. Hickey, N., Boscarato, I., Kaspar, J., Air Pollution from Mobile Sources: Formation and Effects and Abatement Strategies, Current Environmental Issues and Challenges (2014)
9. Caiazzo, G., Langella, G., Miccio, F., Scala, F., SEAWATER SO₂ SCRUBBING IN A SPRAY TOWER FOR MARINE APPLICATION, XXXV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute
10. IMO Resolution MEPC. 259(68) – Guidelines for Exhaust Gas Cleaning Systems, 2015.
11. IMO Resolution MEPC. 169(57) – Procedure for Approval of Ballast Water Management Systems that make use of Active Substances, 2008.
12. Kristensen, H.O., Project no. 2010.-56, Emissionsbeslutningsstøttsystem, Technical University of Denmark, 2012.
13. Barbour, W., Oommen, R., Shareef, G.S., WET SCRUBBERS FOR ACID GAS, EPA/452/B-02-001

-
14. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/predavanje_6-1%5B1%5D.pdf
(pristup 2. travnja 2016.)
 15. <http://gec.jp/gec/en/Activities/th05-presen3.pdf> (pristup 2. travnja 2016.)
 16. Pinet, P.R., Invitation to Oceanography, Jones and Bartlett LLC, 2009.
 17. Yao, W., Byrne, R.H., Simplified seawater alkalitiy analysis: Use of linear array spectrometers, Deep-Sea researh I 45 (1998)1383 – 1392
 18. Oikawa, K., Yongsiri, C., Taketa, K., Harimoto, T., Seawater Flue Gas Desulfurization: Its Technical Implications and Performace Results, Environmental Progress, 22 (2003), 73
 19. <http://www.alfalaval.com/media/news/2014/alfa-laval-puresox-is-readied-for-installation-aboard-exmar-newbuilds/> (pristup 4. travnja 2016.)
 20. Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale, Deep-Sea Research I 55 (2008) 50-72
 21. Lee, J.T., Chen, M.C., Using Seawater to Remove SO₂ in a FGD System, Waste Water – Treatment and Reutilization, Prof. Fernando Sebastián Garcíá Einschlag (Ed.), ISBN: 978 - 953 – 307 – 249 - 4
 22. Chemstations Inc., ChemCAD Version 6 – User guide, SAD, 2007.
 23. Šef, F., Olujić, Ž., Projektiranje procesnih postrojenja, SKTH, Zagreb, 1988.
 24. <http://nptel.ac.in/courses/103107096/module5/lecture2/lecture2.pdf>
(pristup 14. travnja 2016.)

8 ŽIVOTOPIS

Rođena sam 27. prosinca 1992. u Fojnici, BiH. 2011. godine završila sam opću gimnaziju „Ivan Goran Kovačić“ u Kiseljaku, BiH, te sam iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu obavila sam u tvrtki „Sarajevski Kiseljak d.o.o.“ tijekom rujna 2013. godine. Titulu prvostupnika kemijskog inženjera stekla sam u rujnu 2014. godine.