

# Uređaji za pročišćavanje ispušnih plinova

---

**Nižić, Dino**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zadar / Sveučilište u Zadru**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:162:150788>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-16**



**Sveučilište u Zadru**  
Universitas Studiorum  
Jadertina | 1396 | 2002 |

*Repository / Repozitorij:*

[University of Zadar Institutional Repository](#)



zir.nsk.hr



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Sveučilište u Zadru

Pomorski odjel - Brodostrojarški odsjek

Preddiplomski sveučilišni studij Brodostrojarstva i tehnologije pomorskog prometa  
(jednopedmetni -redoviti)



**Dino Nižić**

**Uređaji za pročišćavanje ispušnih plinova  
Exhaust gas cleaning systems**

**Završni rad**

Zadar, 2023.

Sveučilište u Zadru

Pomorski odjel - Brodostrojarški odsjek  
Preddiplomski sveučilišni studij Brodostrojarstva i tehnologije pomorskog prometa  
(jednopedmetni -redoviti)

Uređaji za pročišćavanje ispušnih plinova  
Exhaust gas cleaning systems

Završni rad

Student:

Dino Nižić

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Josip Orović

Zadar, 2023.



## Izjava o akademskoj čestitosti

Ja, **Dino Nižić**, ovime izjavljujem da je moj završni rad pod naslovom **Uređaji za pročišćavanje ispušnih plinova** rezultat mojega vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio mojega rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši bilo čija autorska prava.

Izjavljujem da ni jedan dio ovoga rada nije iskorišten u kojem drugom radu pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj, obrazovnoj ili inoj ustanovi.

Sadržaj mojega rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Zadar, 30. listopada 2023.

## Sažetak

Sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova važan su čimbenik brodskih postrojenja kojima se postižu zadovoljavajuće emisije ispušnih plinova sukladno regulacijama Međunarodne pomorske organizacije. U ovom radu detaljno su predstavljeni zdravstveni rizici onečišćenja zraka ispušnim plinovima kao i regulacije koje Međunarodna pomorska organizacija postavlja kroz MARPOL konvenciju. Opisane su konstrukcijske i procesne karakteristike različitih izvedbi mokrih i suhih sustava za pročišćavanje ispušnih plinova primarno namjenjenih uklanjanju sumporovih oksida (SO<sub>x</sub>). Također su raspravljani i sustavi pretežno namjenjeni uklanjanju dušikovih oksida (NO<sub>x</sub>) kao što su sustav selektivne katalitičke redukcije te sustav recirkulacije ispušnih plinova.

**Ključne riječi:** ispušni plinovi, Međunarodna pomorska organizacija, MARPOL, mokri i suhi sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova, sustav selektivne katalitičke redukcije, sustav recirkulacije ispušnih plinova.

## **Summary**

### **Exhaust gas cleaning systems**

Exhaust gas cleaning systems are one of the most important systems onboard that allow ships to achieve satisfactory exhaust gas emissions in compliance with the regulations of the International Marine Organization. In this paper the health risks of air pollution caused by exhaust gases are described in detail as well as the regulations set by the International Maritime Organization through MARPOL convention. The construction and process characteristics of various versions of wet and dry exhaust gas cleaning systems primarily intended for the removal of sulphur oxides (SO<sub>x</sub>) are described. Systems mainly intended for the removal of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), such as the selective catalytic reduction system and the exhaust gas recirculation system are also discussed.

**Key words:** exhaust gases, International Maritime Organization, MARPOL, wet and dry exhaust gas cleaning systems, selective catalytic reduction system, exhaust gas recirculation system

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. ONEČIŠĆENJE ZRAKA IZGARANJEM FOSILNIH GORIVA</b> .....	2
2.1. Ispušni plinovi.....	3
2.2. Sadržaj ispušnih plinova.....	4
2.3. Štetnost SO <sub>x</sub> i NO <sub>x</sub> .....	5
<b>3. REGULACIJE ONEČIŠĆENJA ZRAKA S BRODOVA</b> .....	7
3.1. Međunarodna pomorska organizacija.....	7
3.2. Međunarodna konvencija o sprečavanju onečišćenja s brodova.....	7
3.3. MARPOL Prilog VI – Pravila o sprečavanju onečišćenja zraka s brodova.....	8
3.4. Područja kontrole emisija.....	9
<b>4. SMJERNICE ZA SUSTAVE ZA PROČIŠĆAVANJE ISPUŠNIH PLINOVA</b> .....	11
4.1. Odobrenje i certifikacija.....	12
4.2. Parametri sukladnosti.....	13
<b>5. UKLANJANJE SUMPOROVIIH OKSIDA</b> .....	14
5.1. Mokri sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova.....	15
5.1.1. <i>Proces ispiranja</i> .....	16
5.1.2. <i>Ispiranje morskom vodom</i> .....	20
5.1.3. <i>Ispiranje slatkom vodom s kemijskim dodatcima</i> .....	21
5.1.4. <i>Izvedbe mokrih sustava za pročišćavanje ispušnih plinova</i> .....	22
5.2. Suhi sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova.....	26
5.2.1. <i>Proces suhog pročišćavanja</i> .....	26
5.2.2. <i>Izvedba suhog sustava za pročišćavanja ispušnih plinova</i> .....	28
5.2.3. <i>Iskorišteno hidratizirano vapno</i> .....	29
<b>6. UKLANJANJE DUŠIKOVIIH OKSIDA</b> .....	30
6.1. Selektivna katalitička redukcija.....	30
6.2. Recirkulacija ispušnih plinova.....	32
<b>7. ZAKLJUČAK</b> .....	34
<b>Popis literature</b> .....	35
<b>Popis slika</b> .....	36

## 1. UVOD

Pomorski sektor, a tu se misli posebno na brodski transport odnosno eksploataciju brodova, jedan je od najznačajnijih svjetskih zagađivača atmosfere. Glavni izvor onečišćenja zraka s brodova je izgaranje fosilnih goriva u brodskim motorima s unutarnjim izgaranjem, generatorima pare i drugim za to predviđenim uređajima. Izgaranjem fosilnih goriva, u ovisnosti o njihovom sastavu, oslobađaju se ispušni plinovi koji sadrže značajne količine štetnih spojeva kao što su sumporovi oksidi (SO<sub>x</sub>), dušikovi oksidi (NO<sub>x</sub>), ugljikovi oksidi (CO<sub>x</sub>) i mnogi drugi. Prisutnost navedenih spojeva u atmosferi predstavlja značajnu ugrozu za ljudsko zdravlje i za ekološki sustav pa tako ne čudi povećana pojava respiratornih bolesti te devastacije ekološkog sustava u područjima onečišćenim ispušnim plinovima.

U posljednjih nekoliko desetljeća prisutan je globalni rast ekološke svijesti društva koji je prouzrokovan spoznajama o štetnosti ispušnih plinova. Takav trend iziskuje nove standarde koje Međunarodna pomorska organizacija prepoznaje kroz razvoj i implementaciju Pravila o sprečavanju onečišćenja zraka s brodova koja su obuhvaćena Prilogom VI Međunarodne konvencije o sprečavanju onečišćenja s brodova. Ovim pravilima postavljena su nova rigorozna ograničenja na dozvoljeni sadržaj sumpora u fosilnim gorivima koja se izgaraju na brodovima. Međunarodna konvencija brodovima predviđa nekoliko metoda kojima mogu zadovoljiti tražene standarde od kojih je najvažnija implementacija sustava za pročišćavanje ispušnih plinova unutar broskog postrojenja čime je omogućen nastavak korištenja fosilnih goriva koja ne zadovoljavaju standarde.

U početnim poglavlja ovog rada obuhvaćene su sve aktualne regulativne mjere donešene od strane Međunarodne pomorske organizacije, a koje se odnose na onečišćenje atmosfere brodskim emisijama ispušnih plinova. Osim oštih regulacija obuhvaćene su i sve mogućnosti odnosno načini na koje brod može biti sukladan s pretpostavljenim zahtjevima, a od kojih je svakako najvažniji integracija sustava za pročišćavanje ispušnih plinova u brodsko postrojenje. Glavni predmet ovog rada upravo su sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova, a najveća pozornost usmjerena je prema tehničkom aspektu ovih sustava. Kroz rad su pregledane različite izvedbe ovih sustava koje se raspoznaju prema tehnologiji izvršavanja svoje funkcije odstranjivanja štetnih sadržaja iz ispušnih plinova, uporabi raznovrsnih medija pri radu te konstrukcijskim karakteristikama.



## 2. ONEČIŠĆENJE ZRAKA IZGARANJEM FOSILNIH GORIVA

Međunarodni pomorski sektor jedan je od najvećih svjetskih zagađivača okoliša. Osnovno sredstvo djelovanja u pomorskoj industriji su brodovi koji za svoj pogon koriste fosilna goriva. Njihovim izgaranjem oslobađa se energija koja se koristi za pogon brodskih uređaja kao što su dizel generatori koji mogu biti pomoćni ili glavni odnosno porivni uređaji, a osim njih fosilna goriva se koriste za izgaranje i u drugim uređajima kao što su brodski generatori pare. Osim energije njihovim izgaranjem oslobađaju se mnogi ispušni plinovi (Slika 1.) koji se mogu okarakterizirati kao primarno sredstvo devastacije okoliša od strane pomorskog sektora.



**Slika 1.** Emitiranje brodskih ispušnih plinova u atmosferu [13]

## 2.1. Ispušni plinovi

Ispušni plinovi nastaju kao produkt procesa izgaranja fosilnih goriva, a na brodovima taj proces se odvija unutar brodskih uređaja poput dizel motora ili generatora pare. Sadrže mnoštvo plinovitih spojeva od kojih su mnogi kategorizirani kao staklenički plinovi, onečišćivači atmosfere. Osim plinovitih spojeva u sastavu ispušnih plinova prisutne su krute čestice ili usitnjene tvari kao i pare goriva te u manjoj količini sredstva za podmazivanje.

Sastav ispušnih plinova definiran je mnoštvom faktora kao što su sastav goriva koje se koristi te kvaliteta samog procesa izgaranja unutar dizelovog motora ili generatora pare. Proces izgaranja je pak uvelike ovisan o kvaliteti ubrizgavanja goriva te izvedbi i stanju motora i njemu pripadajućih sastavnica kao što su turbopuhalo, filtari, ventili, cilindri, stapovi ili klipovi itd.

Plinoviti spojevi predstavljaju najveću opasnost za pojedinca i okoliš od svih sastavnih čimbenika ispušnih plinova, a kad se govori o štetnim plinovitim spojevima tu se posebno misli na sumporove okside (SO<sub>x</sub>), dušikove okside (NO<sub>x</sub>) te ugljične okside (CO<sub>x</sub>). Neki od plinova koji spadaju u ove tri kategorije su izrazito otrovan dušikov monoksid (NO), staklenički plin ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) označen je kao jedan od utjecajnijih čimbenika globalnih klimatskih promjena te sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>) koji ima značajan doprinos u zakiseljavanju atmosfere.

Krute čestice unutar ispušnih plinova od kojih su najznačajnije čađa i pepeo dijele se na dvije skupine. U primarnu skupinu spadaju sve one krute čestice nastale mijenjanjem agregatnog stanja postojećih tvari unutar ispušnih plinova dok su sekundarne krute čestice one koje nastaju reakcijom tvari unutar ispušnih plinova sa tvarima sadržanim u atmosferi.

Terminom usitnjene tvari (eng. Particulate Matter, PM) označavaju se sve krute čestice unutar ispušnih plinova. Navedene čestice narušavaju ljudsko zdravlje, a njihova prisutnosti u atmosferi korelira s povećanom pojavom respiratornih bolesti. [1]

Zbog akumulacije usitjenih tvari iz ispušnih plinova na tlu te površini listova dolazi do oštećenja biljaka i stabala. "Suho" taloženje usitjenih tvari i plinova predstavlja posebnu opasnost za obalna i priobalna područja budući da se pretpostavlja da je oko 70% emisija brodskih ispušnih plinova prisutno u pojasu do 400 km od obale prema unutrašnjosti. [1]

## 2.2. Sadržaj ispušnih plinova

Plinoviti spojevi od kojih se sastoje ispušni plinovi navedeni su prema učestalosti. Sumporovi oksidi (SO<sub>x</sub>) kojima se podrazumijevaju sumporov dioksid (SO<sub>2</sub>) te sumporov trioksid (SO<sub>3</sub>). Brodsko gorivo sadrži sumpor koji tijekom procesa izgaranja oksidira te prelazi u sumporov dioksid. Dodatnom oksidacijom sumporovog dioksida tvori se novi plinoviti spoj sumporov trioksid. Sumporovi oksidi uzrokuju zakiseljavanje atmosfere, kisele kiše te sekundarno formiranje usitnjenih tvari.

Dušikovi oksidi (NO<sub>x</sub>) kojima se podrazumijevaju dušikov monoksid (NO) i dušikov dioksid (NO<sub>2</sub>). Dušikov monoksid nastaje oksidacijom dušika unutar broskog motora tijekom procesa izgaranja pri uvjetima visoke temperature i atmosfere obogaćene kisikom. Izlaskom u atmosferu dušikov monoksid dodatnom oksidacijom prelazi u dušikov dioksid. Dušikovi oksidi su otrovni plinovi koji pri određenim uvjetima uzrokuju fotokemijski smog te prizemni ozon.

Ugljikovi oksidi (CO<sub>x</sub>) kojima se podrazumijevaju ugljikov monoksid (CO) te ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>). Ugljikov monoksid je produkt nepotpunog izgaranja goriva koji dugoročno može imati značajne posljedice na srce i živčani sustav. Ugljikov dioksid pak nastaje potpunim izgaranjem ugljikovodičnih goriva. Budući da je sumporov dioksid staklenički plin, njegova sve veća koncentracija u atmosferi jedan je od kontrolnih čimbenika globalnih klimatskih promjena.

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) su kemijski spojevi sačinjeni od dva ili više benzenskih prstenova. Štetni su i za čovjeka i za okoliš, a mnogi od njih su klasificirani kao kancerogeni.

Metan (CH<sub>4</sub>) je prirodni plin te jedan od elemenata LNG goriva. Tijekom nepotpunog izgaranja određena količina plinovitog goriva prolazi u ispuh te je ta pojava poznata kao propuštanje metana. U usporedbi sa ugljikovim dioksidom, metan je 20 puta potentniji plin kad je u pitanju poticanje globalnih klimatskih promjena. [1]

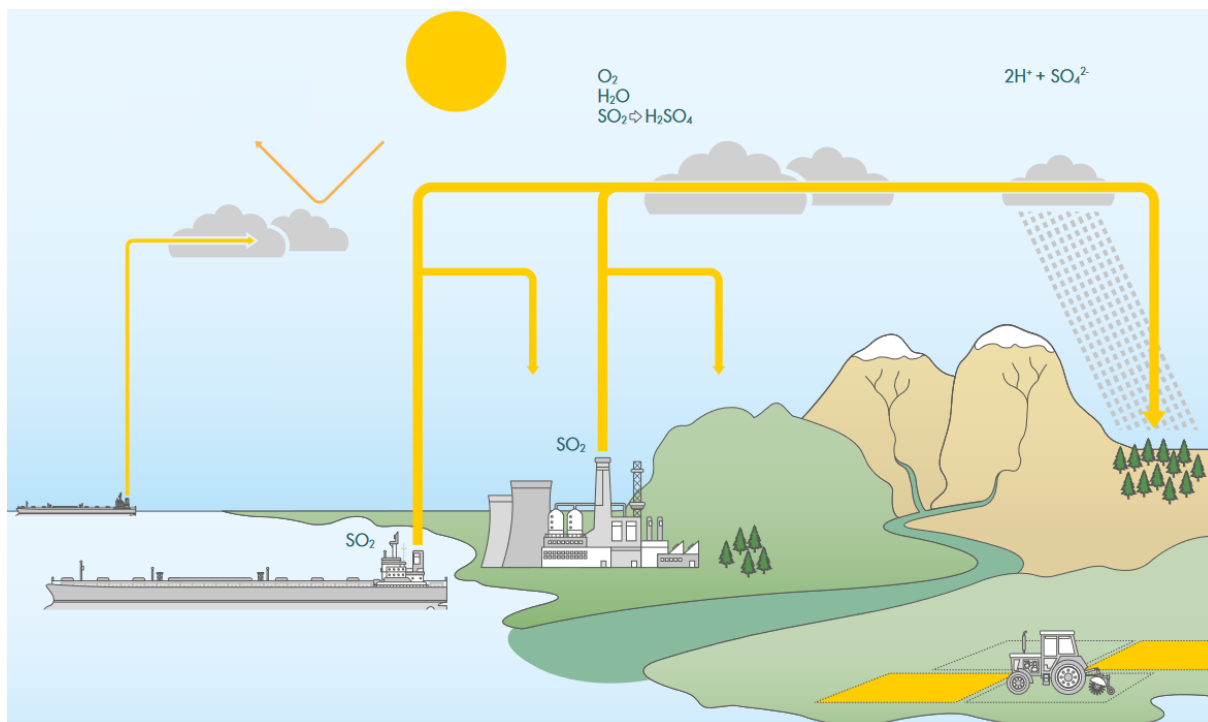
Amonijak (NH<sub>3</sub>) je otrovan plin koji u atmosferi može reagirati sa sumporovim dioksidom te formirati aerosol amonijevog sulfata.

### 2.3. Štetnost SO<sub>x</sub> i NO<sub>x</sub>

Dalje od izvora emisija ispušnih plinova sumporovi oksidi (SO<sub>x</sub>) prelaze u kiseline reagirajući s vodenim fazama u atmosferi (Slika 2.). Kiseli aerosoli kasnije se talože kao kisele kiše, snijeg, susnježica ili magla u procesu koji se naziva "mokro" taloženje. Kiša na koju nije utjecalo zagađenje uobičajeno je blago kisela sa pH faktorom 5.6, a njena kiselost uzrokovana je formiranjem blage ugljične kiseline iz otopljenog CO<sub>2</sub>. Kisela kiša postiže mnogo niže rezultate kada je u pitanju pH faktor pa je tako najniži faktor ikad izmjeren za kiselu kišu iznosio 3,1. Putem kemijskih analiza utvrđeno je da 2/3 kiselih kiša nastaje zbog sumporne kiseline, a preostala trećina prouzrokovana je dušičnom kiselinom dobijenom iz dušikovih oksida. [1]

Utjecaji kisele kiše su mnogobrojni te izrazito negativni za mnoge međusobno povezane ekosustave, izravan utjecaj na neke vrste rezultira neizravnim utjecajem na druge. Porast kiselosti jezera, vodotoka rijeka, močvara i drugih vodenih površina može rezultirati ispiranjem teških metala koji su otrovni za vodene organizme. Ispiranje tla može dovesti do gubitka esencijalnih hranjivih tvari te značajnog smanjenja sposobnosti upijanja vode kod biljaka. Lišće može biti oštećeno, a proces reprodukcije onemogućen. Smanjena otpornost prema bolestima, napadima kukaca i klimatskim promjenama rezultirati će gubitkom vegetacije. Tako devastiran krajolik nesposoban je za održavanje mnogih vrsta.

Dušikovi oksidi također su jedan od čimbenika kiselih kiša iako u puno manjoj mjeri od sumporovih oksida. Međutim njihova uloga zagađivača nije zanemariva. Oni uvelike pridonose formaciji stakleničkog plina prizemnog ozona koji nastaje fotokemijskim reakcijama ugljikovodika i dušikovih oksida. Povišena koncentracija prizemnog ozona predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje, a u visokim koncentracijama može biti i smrtonosan. Osim opasnosti za ljudsko zdravlje štetan je i za ekološki sustav, uzrokuje smanjenje poljoprivrednih prinosa te oštećenje vegetacije.



**Slika 2.** Onečišćenje okoliša emitiranjem sumporovih oksida [1]

### **3. REGULACIJE ONEČIŠĆENJA ZRAKA S BRODOVA**

#### **3.1. Međunarodna pomorska organizacija**

Međunarodna pomorska organizacija (eng. International maritime organization, IMO) je krovna svjetska pomorska organizacija zadužena za efikasnije promicanje sigurnosti u pomorskom sektoru. Osnovana je 1948. godine u Genevi od strane Ujedinjenih naroda (eng. United Nations, UN), no međutim sa djelovanjem započinje tek deset godina kasnije.

Za prvi značajan poduhvat ove organizacije nije se trebalo predugo čekati pa tako već 1960. godine na snagu stupa nova inačica Međunarodne konvencije o zaštiti života na moru (eng. International Convention for the Safety of Life at Sea, SOLAS).

Iako je kao i pri svom osnivanju primarni cilj organizacije sigurnost u pomorstvu vremenom je postalo jasno da će se morati reagirati na novi gorući problem onečišćivanja okoliša djelovanjem brodova. U sljedećih nekoliko godina organizacija uvodi niz manjih mjera, a onda je 1973. godine usvojena Međunarodna konvencija o sprečavanju onečišćenja s brodova (eng. International Convention for the Prevention of Pollution from Ships) kasnije nadopunjena Protokolom iz 1987. godine nakon čega postaje poznatija kao MARPOL 73/78. Konvencija obuhvaća sve načine na koje se brodovima može onečistiti okoliš, a to su onečišćenje izlivanjem nafte, kemikalijama, dobrima koja se prevoze, kanalizacijom, otpadom, ali i onečišćenje zraka.

#### **3.2. Međunarodna konvencija o sprečavanju onečišćenja s brodova**

Međunarodna konvencija o sprečavanju onečišćenja s brodova poznatija kao MARPOL (eng. marine pollution) je vodeća svjetska konvencija na polju prevencije onečišćenja morskog okoliša s brodova. O značaju MARPOL konvencije jasno govori činjenica da je ovu konvenciju ratificiralo 156 država, odnosno 99.42 % svjetske tonaže brodova. [10]

MARPOL konvencija sadrži 6 priloga (eng. annex), a svaki prilog se sastoji od nekoliko pravila. Prilozi MARPOL konvencije su sljedeći:

- Prilog I – Pravila o sprečavanju onečišćenja uljem
- Prilog II – Pravila o sprečavanju onečišćenja štetnim tekućim tvarima koje se prevoze u trupu
- Prilog III – Pravila o sprečavanju onečišćenja štetnim tvarima u pakiranom obliku
- Prilog IV – Pravila o sprečavanju onečišćenja fekalijama
- Prilog V – Pravila o sprečavanju onečišćenja otpacima
- Prilog VI – Pravila o sprečavanju onečišćenja zraka s brodova. [3]

### **3.3. MARPOL Prilog VI – Pravila o sprečavanju onečišćenja zraka s brodova**

Od 2005. godine na snazi je novi MARPOL Prilog VI kojim se uređuje sprečavanje onečišćenja zraka s brodova. Ovim prilogom postavljene su granice za emisije sumporovih i dušikovih oksida, a emisije plinova koji oštećuju ozon u potpunosti su zabranjene.

Pravilo 14 doneseno je s namjerom smanjivanja količine SO<sub>x</sub> koje brodovi emitiraju u atmosferu kako bi se smanjila količina sekundarnih usitnjenih tvari koje nastaju izgaranjem fosilnih goriva sa visokim sadržajem sumpora, a tim činom se smanjuje i zakiseljavanje atmosfere u područjima koja su posebno izložena kiselim kišama. Ovo pravilo nalazi se u posebnom fokusu kad se govori o sustavima za pročišćavanje ispušnih plinova jer se zahvaljujući propisanim limitima koje je potrebno zadovoljiti na brodove ugrađuju spomenuti sustavi.

Prema posljednjim izmjenama i dopunama Priloga VI poznatima kao "IMO 2020" gornja dopuštena granica sumpora u gorivima izvan ECA zona značajno je spuštena s 3.5% na 0.50% udjela. Unutar ECA zona najviša dopuštena razina sumpora je već ranije postavljena na 0.10%. Ove promjene pravila usklađene su sa IMO-vim težnjama za smanjenjem SO<sub>x</sub> u atmosferi zbog zapaženih opasnosti koje sumporovi oksidi predstavljaju ljudskom zdravlju i njegovom okolišu. [10]

Nakon posljednjih izmjena dopuštenih granica sumpora u brodskom gorivu, brodovima odnosno njihovim matičnim kompanijama ostavljeno je nekoliko mogućnosti u skladu s kojima mogu zadovoljiti pred njih postavljene uvjete. Prva mogućnost je korištenje goriva s oznakom ULSFO koja imaju udio sumpora od 0.10% u svom sastavu što znači da su unutar propisanih granica. Druga mogućnost je korištenje prirodnog ukapljenog plina koji također nema problema s razinom sumpora. Posljednja mogućnost je nastavak korištenja HFO-a kod kojeg udio sumpora ne prelazi 3.5%, ali samo na onim brodovima koji imaju instaliran adekvatan sustav za pročišćavanje ispušnih plinova kojim se mogu uvelike reducirati emisije sumporovih oksida u ispušnim plinovima.

### **3.4. Područja kontrole emisija**

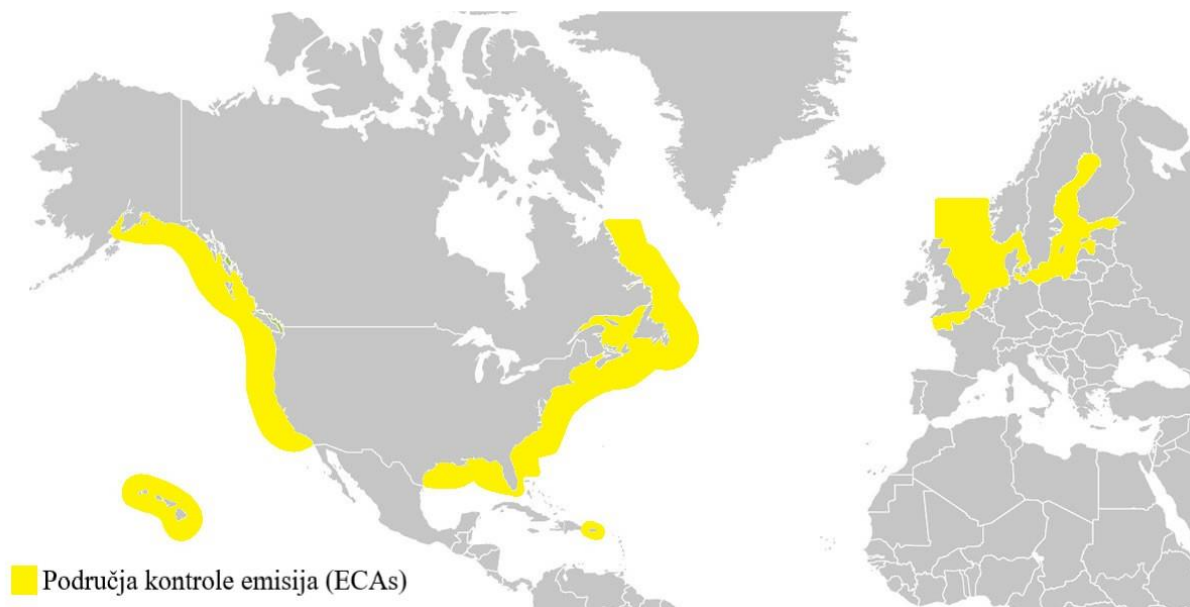
Područja kontrole emisija (eng. Emission control areas, ECA) (Slika 3.) su posebna morska područja u kojima se provode strože kontrole emisija ispušnih plinova sa brodova. Inicijalna ideja začeta je oko potrebe za regulacijom sumpornih oksida SO<sub>x</sub>, ali su kasnije uključene i dodatne regulacije dušikovih oksida NO<sub>x</sub>. U ovim područjima udio sumpora dopušten u gorivu limitiran je na 0.10% još 1. siječnja 2015. godine. [1]

Trenutno su aktivna samo četiri područja kontrole emisija:

- Baltičko more
- Sjeverno more
- Zapadna obala Sjeverne Amerike
- Istočna obala Sjeverne Amerike. [1]

Osim u područjima kontrole emisija, granica od 0.10% za udio sumpora u gorivu je aktivna i u svim lukama Europske Unije. Od 2025. godine će i cijelokupno Sredozemno more nositi oznaku područja kontrole emisija sumpora. Područja u kojima su dodatno ograničene samo emisije sumpora nose oznaku SECA (eng. Sulfur emission control areas). [10]





**Slika 3.** Područja kontrole emisija ispušnih plinova [1]

## **4. SMJERNICE ZA SUSTAVE ZA PROČIŠĆAVANJE ISPUŠNIH PLINOVA**

Pravilom 4 MARPOL-ovog Priloga VI dopušteno je korištenje alternativnih metoda koje su uspješne u reduciranju emisija ispušnih plinova barem koliko je propisano Prilogom VI, uključujući i zadovoljavanje svih ograničenja pretpostavljenih pravilima 13 i 14. Naravno, sve alternativne metode su one metode koje ne podrazumijevaju korištenje goriva s oznakom ULSFO (eng. Ultra low sulphure fuel oil) koja kao i prirodno ukapljeni plin zadovoljavaju sve postavljene uvjete. [10]

Međunarodna pomorska organizacija odnosno u ovom slučaju njezin odbor za ekološka pitanja MEPC (eng. Marine Environment Protection Committee) razvija smjernice kojima se omogućuje testiranje, ispitivanje, certifikacija i odobravanje različitih sustava za pročišćavanje ispušnih plinova u skladu sa pravilom 4 MARPOL-ovog priloga VI. Aktualne su Smjernice za sustave za pročišćavanje ispušnih plinova iz 2021. usvojene u Rezoluciji MEPC.340(77). [10]

Budući da Međunarodna pomorska organizacija nema nadležnost nad implementacijom regulative koju donosi niti može nekoga primorati na njeno korištenje odgovornost je isključivo na državi zastave i njenim vlastima te vlastima luka u kojih se uplovljava. Nakon što vlasti ratificiraju MARPOL konvenciju, svi njeni prilozi i pravila postaju zakoni kojima su podložni svi brodovi pod zastavom te države kao i svi brodovi u lukama te države. Lučke vlasti mogu provesti Port State Control inspekciju bilo kojeg stranog broda tijekom koje se provjerava sukladnost broda i njegove opreme sa MARPOL konvencijom.

Kada su u pitanju Smjernice za sustave za pročišćavanje ispušnih plinova tada treba biti jasno da su to ipak samo smjernice koje nemaju jednaki značaj kao regulacije propisane MARPOL konvencijom. Ipak je očekivano da lučke uprave i ostala mjerodavna tijela iste prihvate i implementiraju kao i regulacije.

Sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova primjenjuje se u mnogim kopnenim industrijskim postrojenjima već godinama, no u pomorstvu je šira implementacija istih relativno nova pojava usklađena s ekološkim trendovima postavljanja ograničenja na emisije ispušnih plinova. Iz tog razloga Smjernice za sustave za pročišćavanje ispušnih plinova podložne su frekventnim izmjenama i nadopunama.

#### 4.1. Odobrenje i certifikacija

Međunarodna pomorska organizacija putem Smjernica za sustave za pročišćavanje ispušnih plinova predlaže odnosno postavlja zahtjeve koje svaki sustav mora zadovoljiti tijekom procesa ispitivanja kako bi dobio prikladno odobrenje i certifikaciju. Inicijalno ispitivanje provodi se s namjerom dodjeljivanja odobrenja i certifikacije sustavu, a svako sljedeće namjenjeno je produljivanju istih. Sva ispitivanja provodi Klasifikacijsko društvo u ime države zastave, a ispitivanja se mogu provoditi prema Shemi A ili Shemi B.

Prema Shemi A svakom uređaju za pročišćavanje ispušnih plinova već prije same ugradnje mora biti dodjeljen SECC (eng. SO<sub>x</sub> Emissions Compliance Certificate) certifikat kojim se potvrđuje da navedeni uređaj posjeduje sposobnost kontinuiranog postizanja željenih vrijednosti emisijskog omjera SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> kada se u procesu izgaranja rabi gorivo sa udjelom sumpora koji propisuje sam proizvođač. Nakon izdavanja certifikata uređaj se prije ili poslije ugradnje podvrgava seriji fizičkih ispitivanja koristeći jedno ili više različitih vrsta goriva kako bi se odredila radna svojstva ispitanog uređaja. Nakon ugradnje uređaj za pročišćavanje ispušnih plinova predmet je ispitivanja koja se odvijaju u određenim vremenskim intervalima kako bi se utvrdilo postiže li i dalje zadovoljavajuće radne parametre. Ako su sve komponente uređaja i svi njegovi radni parametri na zadovoljavajućoj razini tada se utvrđuje da je i sam uređaj na zadovoljavajućoj razini bez provjere emisija ispušnih plinova, no za potpunu sukladnost sa Prilogom VI mora se ispuniti i dodatni zahtjev kontinuiranog nadziranja i pohranjivanja parametara sukladnosti. [2]

Prema Shemi B ne zahtjeva se nikakva inicijalna certifikacija, a sukladnost se postiže kontinuiranim nadziranjem emisija ispušnih plinova uz dnevne provjere parametara sukladnosti. Odobrenje za sukladnost sa pravilom 14 se postiže uvidom u sustav za nadziranje kojim se može potvrditi da uređaj za pročišćavanje ispušnih plinova postiže emisijske omjere SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ne više od dozvoljenih pri različitim opterećenjima uređaja koji koriste gorivo kao i pri različitim manevarskim procedurama. Sam sustav za nadziranje također je predmet ispitivanja i certifikacije. [2]

## 4.2. Parametri sukladnosti

Smjernice za sustave za pročišćavanje ispušnih plinova zahtijevaju konstantno nadziranje i pohranjivanje parametara sukladnosti u skladu s vremenom i pozicijom broda. Ovi parametri od iznime su važnosti za sustave za pročišćavanje ispušnih plinova budući da klasifikacijska društva upravo na temelju parametara sukladnosti dodjeljuju odnosno produljuju odobrenja i certifikaciju. Četiri su osnovna parametra sukladnosti (Tablica 1.) koja sadrže informacije iz kojih se može dobiti vrlo jasan uvid u način odnosno ispravnost funkcioniranja sustava za pročišćavanje ispušnih plinova.

Parametri sukladnosti	Lokacija	Izvan ECA područja	ECA područja + EU luke
	Ograničenja emisija ispušnih plinova		
	SO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> omjer	21.7 ili manje	4.3 ili manje
	Ograničenja ispirne vode na ispustu		
	PAH	50 µg/L (ppb*)	
	Zamućenost	25 NTU/FNU	
	pH	≥6.5	

Tablica 1. Dozvoljene razine parametara sukladnosti unutar ispušnih plinova [7]

SO<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> omjer je veličina koji označava količinu sumporova dioksida unutar ispušnih plinova budući da je udio ugljikovog dioksida unutar ispušnih plinova uvijek oko 6%. [1]

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) su velika grupa organskih spojeva koji sadrže dva ili više kondenziranih aromatskih prstenova. Ovi spojevi izrazito su kancerogeni, a oslobađaju se tijekom procesa izgaranja.

Zamućenost je mjera koja označava sadržaj odstranjenih čestica u ispirnoj vodi. Što je više čestica u vodi to je veća njena zamućenost.

pH faktor je mjera koja označava kiselost odnosno lužnatost ispirne vode. Vrijednost ispirne vode mora biti iznad 6.5 prilikom plovidbe broda kako bi se ona mogla ispustiti u more. [2]

## 5. UKLANJANJE SUMPOROVIH OKSIDA

Od stupanja na snagu pravila 14 MARPOL-ovog Priloga VI koje se odnosi na ograničenje dozvoljenih koncentracija sumporovih oksida u emisijama ispušnih plinova brodskih dizelskih motora, a posebice nakon posljednjih izmjena i dopuna "IMO 2020" u pomorskom sektoru, zabilježen je značajan porast primjene sustava za pročišćavanje ispušnih plinova. Uloga svakog sustava za pročišćavanje ispušnih plinova unutar broskog postrojenja je uklanjanje sumporovih oksida iz sastava ispušnih plinova. S ekološkog aspekta benefitarne stavka ovih sustava je i uklanjanje ne samo sumporovih oksida već i mnogih drugih štetnih usitnjenih tvari.

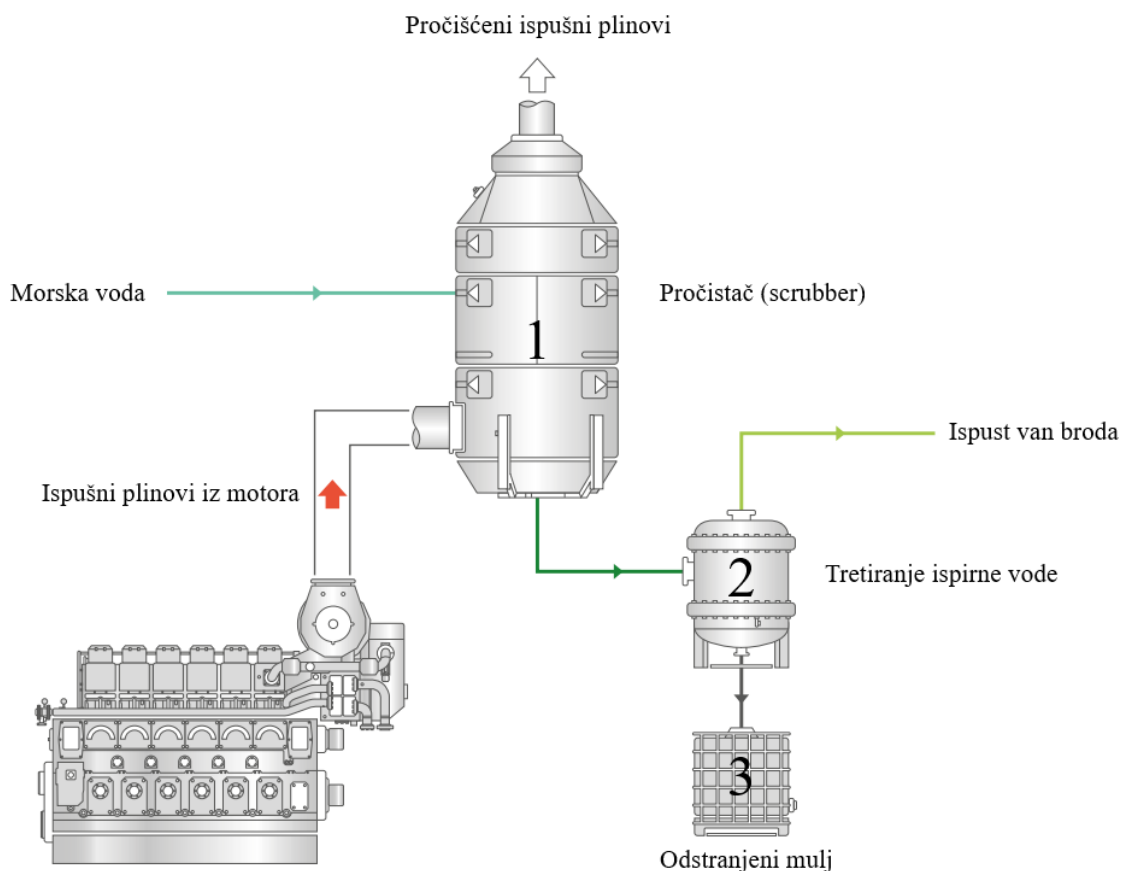
U osnovi sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova dijele se na dvije skupine ovisno o sredstvu koje koriste za izvršavanje svojih zadaća. Prvu skupinu sačinjavaju mokri sustavi odnosno svi oni sustavi koji rabe tekuća sredstva kao što su morska voda ili slatka voda s dodatkom adekvatnih kemikalija. U drugu skupinu spadaju svi oni sustavi koji za pročišćavanje ispušnih plinova koriste suha sredstva, konkretno granulirano hidratizirano vapno.

Za razliku od kopnenih postrojenja u kojima prevladavaju suhi sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova, u pomorskom sektoru je uočljiva dominacija sustava koji koriste tekuće medije za pročišćavanje ispušnih plinova. Ekonomska isplativost glavni je razlog ugradnje mokrih sustava za pročišćavanje ispušnih plinova budući da su troškovi ugradnje, ali i operativni troškovi značajno manji u odnosu na suhe sustave. Manja cijena uvjetovana je i činjenicom da je svakom brodu dostupan neiscrpan izvor morske vode odnosno radnog medija za kojeg ne postoji novčana naknada. Uz ekonomsku isplativost svakako važnu ulogu ima i veća učinkovitost odstranjivanju štetnih čestica iz ispušnih plinova koja u slučaju nekih sustava iznosi i do 99%. [1]

## 5.1. Mokri sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova

Mokri sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova međusobno se razlikuju prema sredstvu kojim ispiru ispušne plinove. Dva sredstva mokrih sustava su morska voda te slatka voda s primjesom adekvatnih kemikalija. Bez obzira na sredstvo koje koriste 4 su osnovne građevne komponente svakog mokrog sustava za pročišćavanje ispušnih plinova (Slika 4.) :

1. Pročistač (eng. scrubber) - jedinica u kojoj se ispiru ispušni plinovi.
2. Jedinica za tretiranje ispirne vode - odstranjuju se zagađivači iz ispirne vode kako bi se mogla ispustiti natrag u more.
3. Jedinica za skladištenje mulja – odstranjeni mulj se skladišti dok se ne ukaže prilika za adekvatno odlaganje na kopnu.
4. Kontrolni sustavi i instrumenti - omogućuju nadzor i upravljanje sustavom za pročišćavanje ispušnih plinova. [7]

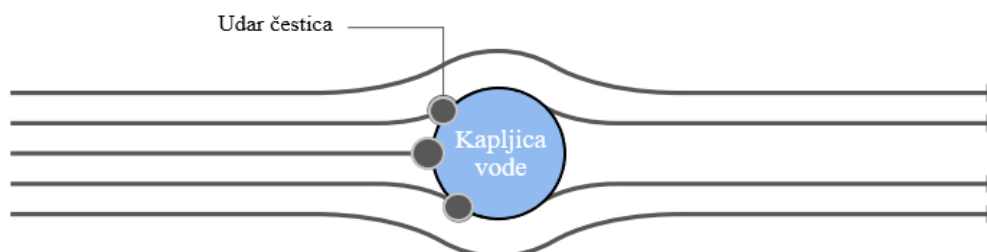


**Slika 4.** Osnovni elementi mokrog sustava za pročišćavanje ispušnih plinova [1]

### 5.1.1. Proces ispiranja

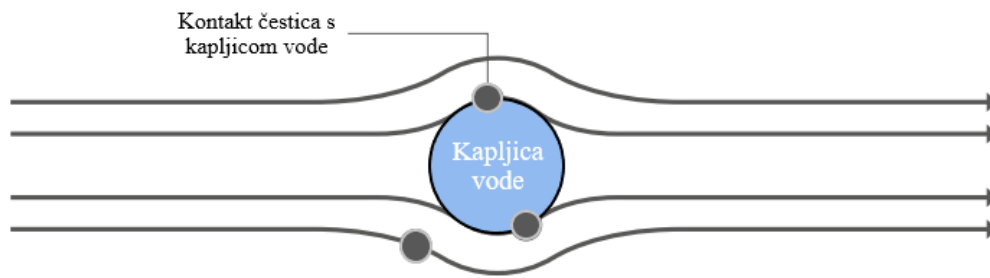
Kvalitetan proces ispiranja unutar jedinice za pročišćavanje ispušnih plinova započinje stvaranjem kapljica vode reda veličine od 100  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$ . Kreiranim kapljicama vode potrebno je učinkovitim mješanjem omogućiti kontakt sa ispušnim plinovima kako bi mogle preuzeti sve one čestice koje je potrebno odstraniti iz ispušnih plinova. Nakon ispiranja ispušnih plinova odstranjuju se sve zaostale kapljice vode te tako očišćeni i ohlađeni plinovi struje van broskog postrojenja. Kontaminirana voda iskorištena u ovom procesu adekvatno se tretira te se ispušta van broda dok se zaostali otpad skladišti u za to predviđenim tankovima koji se prazne na kopnu. [1]

Ovisno o veličini štetnih čestica tri su osnovna mehanizma odnosno načina na koji kapljice vode prilikom dodira s česticama hvataju odnosno odstranjuju iste iz ispušnih plinova. Prvi od tri mehanizma je izravan udar čestica u kapljice vode (Slika 5.), prisutan kada su u pitanju velike čestice ispušnih plinova budući da su iste zbog veličine kao i gustoće inertnije te teže mijenjaju smjera gibanja. Metoda hvatanja čestica izravnim udarom s kapljicama vode je izrazito učinkovita kad se i kapljice vode i čestice ispušnih plinova kreću velikom brzinom iz razloga što je tako inertnost još veća.



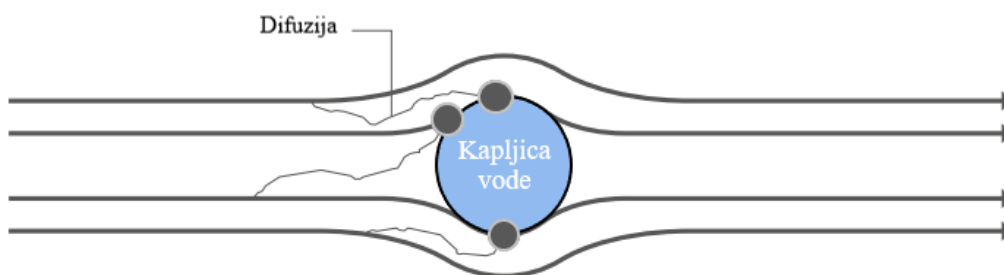
**Slika 5.** Izravan udar čestica s kapljicom vode [1]

Čestice ispušnih plinova srednje veličine ne mogu ostvariti dodir s kapljicom vode u izravnom udaru zbog težnje za zaobilaskom iste. Međutim ne uspijevaju u potpunosti zaobići kapljicu vode već bivaju uhvaćene na njenim rubovima (Slika 6.) .



**Slika 6.** Kontakt čestica s kapljicom vode na njenim rubovima [1]

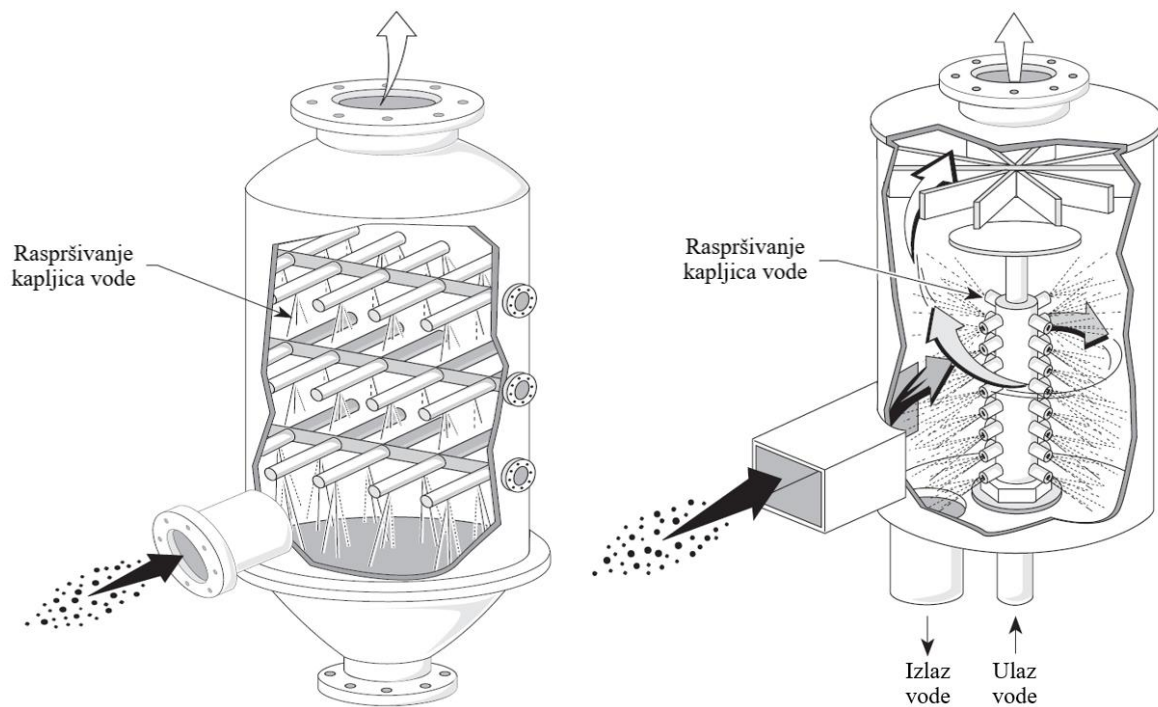
Mehanizam hvatanja čestica ispušnih plinova reda veličine manje od  $1\mu\text{m}$  je difuzija (Slika 7.) prouzrokovana nasumičnim gibanjem molekula. Ove čestice su izratio niske gustoće zbog čega njihovo hvatanje fizičkim konatkotm s kapljicom vode nije moguće.



**Slika 7.** Difuzija čestica s kapljicom vode [1]



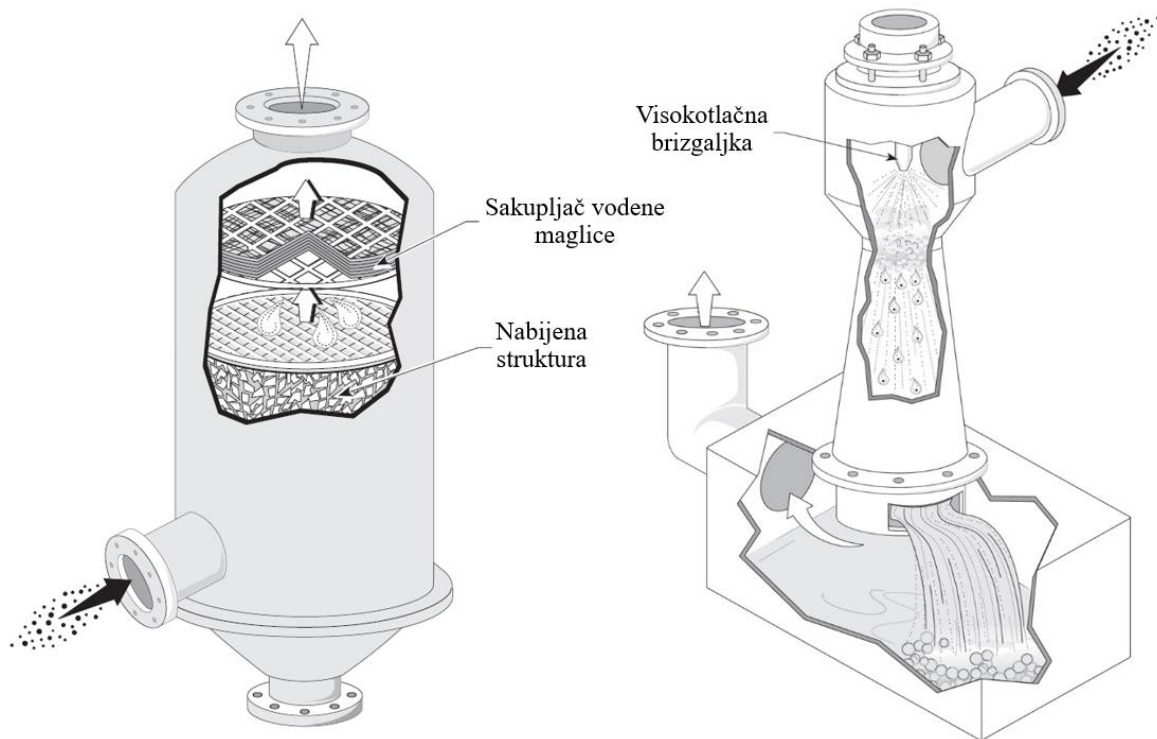
Kapljice vode unutar pročistača tvore se primjenom mlaznice odgovarajućeg oblika zbog čega dolazi do pada tlaka te razbijanja protoka tekućeg sredstva. Ta je tehnologija prisutna pri svim izvedbama mokrih jedinice pročistača ispušnih plinova. Ono po čemu se navedene izvedbe razlikuju je tehnologija miješanja kapljica vode s ispušnim plinovima.



**Slika 8.** Otvoreni toranj (lijevo) i ciklonska (desno) izvedba [11]

Pročistač plinova u izvedbi otvorenog tornja (Slika 8.) karakterističan je po mnogobrojnim mlaznicama smještenim unutar jedinice iz kojih kapljice vode bivaju raspršene izravno u ispušne plinove. Na taj način postiže se učinkovito miješanje te uklanjanje štetnih čestica iz ispušnih plinova.

Tehnologija ciklonske izvedbe (Slika 8.) temelji se na primjeni centrifugalne sile. Uslijed djelovanja iste kapljice vode miješaju se s ispušnim plinovima iz kojih preuzimaju sumporove okside i druge štetne čestice. Zbog veće gustoće od ispušnih plinova kapljice vode će se pod utjecajem centrifugalne sile taložiti na stijenak jedinice za mokro pročišćavanje dok će očišćen i ohlađen plin strujati van postrojenja.



**Slika 9.** Kompaktna (lijevo) i venturi (desno) izvedba [11]

Unutar kompaktne izvedbe jedinice za pročišćavanje ispušnih plinova (Slika 9.) nalazi se nabijena struktura koja može biti konstruirana od različitih materijala. Ideja oko koje je konstruirana ova izvedba je povećanje aktivne površine kontakta kapljica vode i ispušnih plinova čime se postiže kvalitetnije miješanje istih. Povećanje površine ostvaruje se upravo strujanjem ispušnih plinova kroz nabijenu strukturu.

Samo jedna mlaznica karakteristika je Venturi izvedbe (Slika 9.). Ova izvedba učinkovito miješanje osigurava oblikom jedinice za pročišćavanje te visokom brzinom strujanja ispušnih plinova.

### 5.1.2. Ispiranje morskom vodom

Ispiranje odnosno čišćenje ispušnih plinova morskom vodom postiže se učinkovitim miješanjem isith kako bi se sumporovi oksidi mogli otopiti u morskoj vodi. U ispušnim plinovima sumporovi oksidi su gotovo uvijek sumporov dioksid koji nakon izlaska u atmosferu dodatno oksidira te prelazi u sumporov trioksid. Iako su koncentracije sumporova trioksida jako niske unutar ispušnih plinova prije njihova izlaska u atmosferu on se također uklanja u reakcijama s morskom vodom.

Sumporov dioksid

- $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$  (sumporasta kiselina)  $\rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$  (bisulfit)
- $\text{HSO}_3^-$  (bisulfit)  $\rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$  (sulfit)
- $\text{SO}_3^{2-}$  (sulfit) +  $\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  (sulfat) [1]

Sumporov trioksid

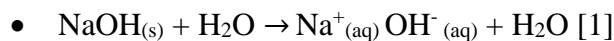
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (sumporna kiselina)
- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4^-$  (hidrogensulfat) +  $\text{H}_3\text{O}^+$  (hidronij)
- $\text{HSO}_4^-$  (hidrogensulfat) +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$  (sulfat) +  $\text{H}_3\text{O}^+$  (hidronij) [1]

Otapanjem sumporova dioksida u morskoj vodi događa se mnoštvo reakcija. Najprije u reakciji sumporova dioksida i vode nastaje sumporasta kiselina koja zatim brzo ionizira u bisulfit. Ionizacija se tu ne zaustavlja pa bisulfit prelazi u sulfit koji oksidira s kisikom iz morske vode te nastaje sulfat.

Posljedica ionizacije sumporaste kiseline i bisulfita kao i stvaranja sumporne kiseline reakcijom sumporova trioksida i morske vode je povećana koncentracija iona vodika ( $\text{H}^+$ ) koji uzrokuje zakiseljavanje mora. Kiselost u početku neće predstavljati značajniji problem jer će biti neutralizirana puferskim kapacitetom morske vode, no nakon nekog vremena kapacitet će se potrošiti. Kiselost se više neće moći neutralizirati što znači da će vrijednost pH faktora padati. Kad pH faktor dostigne vrijednost 3 tada ionizacija sumporova dioksida postaje gotovo nepostojeća što znači da je i uklanjanje sumpora ograničeno. [1]

### 5.1.3. Ispiranje slatkom vodom s kemijskim dodacima

Mokri pročištači ispušne plinove mogu ispirati i slatkom vodom u kombinaciji s odgovarajućim kemikalijama alkalnih svojstava. Kemikalija koja se koristi pri ovim sustavima je natrijev hidroksid (NaOH) poznat i kao kaustična soda.. Kombinacijom vode i natrijeva hidroksida nastaje natrijev hidroksid u tekućoj fazi.



Reakcijom tekućeg medija za čišćenje ispušnih plinova i sumporova dioksida nastaje kombinacija natrijevih bisulfita, natrijevih sulfita i natrijevih sulfata. Udio svakog od navedenih elemenata uvelike ovisi o pH faktoru i stupnju oksidacije. Reakcije natrijeva hidroksida u tekućoj fazi i sumporovih oksida su sljedeće:

Sumporov dioksid

- $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NaHSO}_3$  (tekući natrijev bisulfit)
- $2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$  (tekući natrijev sulfit) +  $\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Na}^+ 2\text{OH}^- + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$  (tekući natrijev sulfat) +  $\text{H}_2\text{O}$  [1]

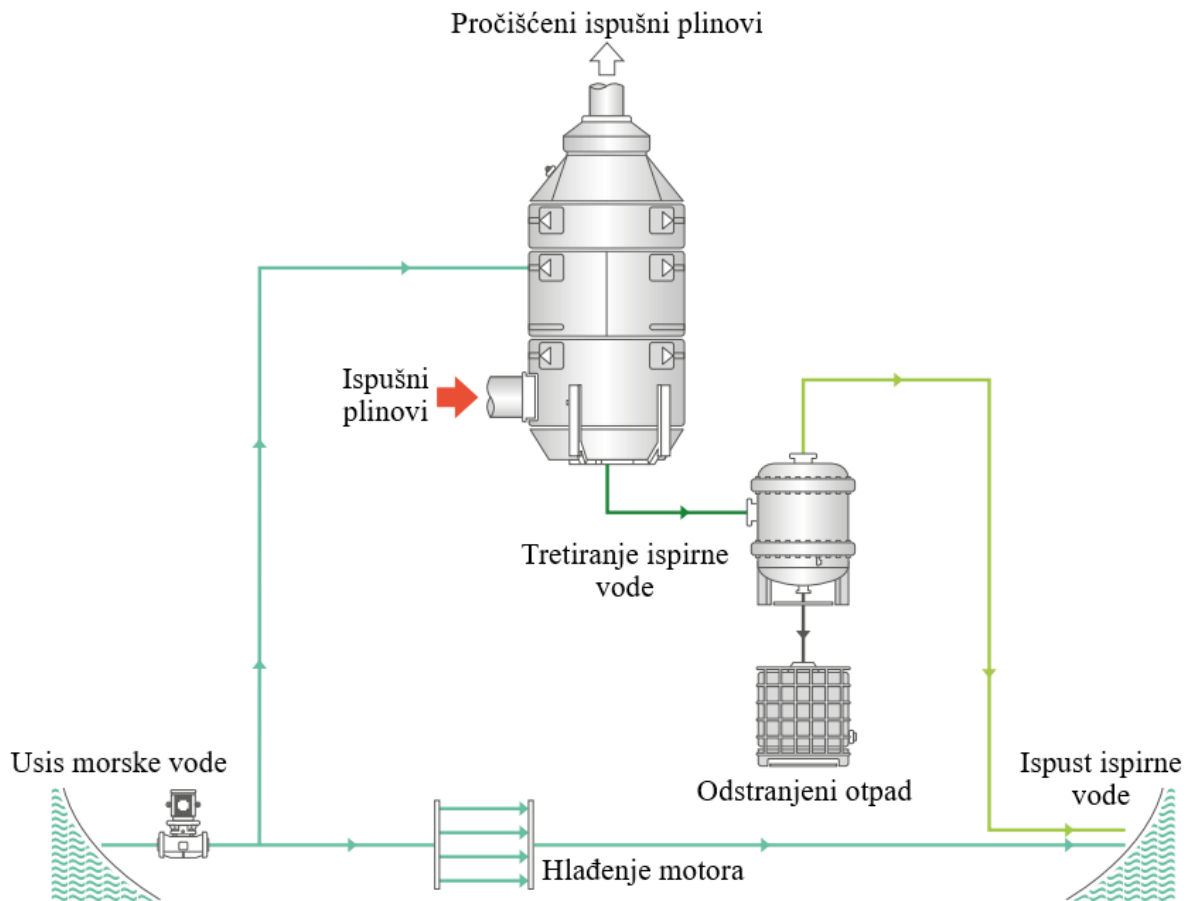
Sumporov trioksid

- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (sumporna kiselina)
- $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$  (tekući natrijev sulfat) +  $2\text{H}_2\text{O}$  [1]

U ovakvim sustavima je zbog visokih alkalnih svojstava ispirnog medija moguća cirkulacija istog koja iznosi približno  $20\text{m}^3/\text{MWh}$  što je više nego duplo manje od sustava morske vode gdje je zbog niže alkalnosti cirkulacija  $45\text{m}^3/\text{MWh}$ . Dakle prednosti sustava koji koriste slatku vodu u kombinaciji s natrijevim hidroksidom su svakako manja potrošnje snage za tlačenje medija prema pročištaču, ne trošenje ili vrlo rijetko trošenje snage na ispuštanje ispirnog medija van broda te manje problema s korozijom u odnosu na morsku vodu. [1]

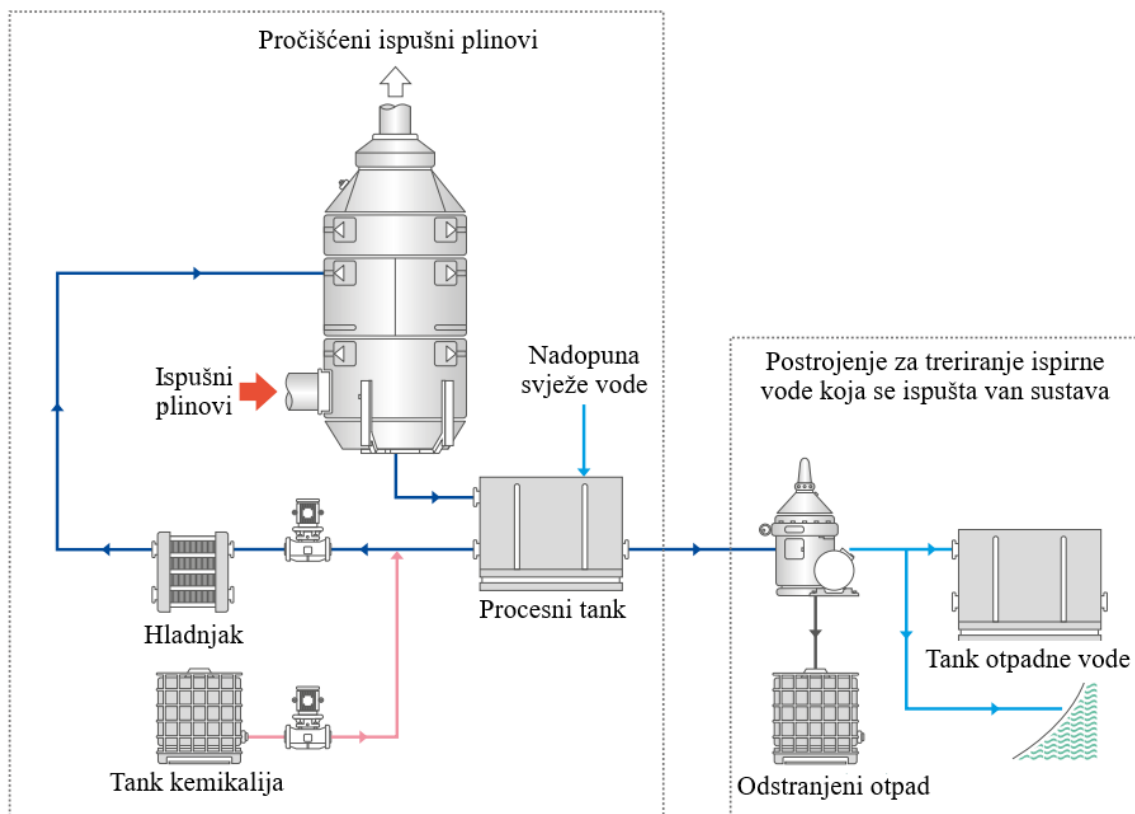
#### 5.1.4. Izvedbe mokrih sustava za pročišćavanje ispušnih plinova

Mokri sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova koji rabe morsku vodu kao sredstvo odstranjivanja štetnih čestica iz ispušnih plinova konstruiraju se u izvedbi otvorene petlje (Slika 10.). Proces ispiranja ispušnih plinova u otvorenoj petlji karakterističan je po konstantnoj cirkulaciji morske vode. Iskorištena morska voda podvrgava se adekvatnom tretiranju prije ispuštanja van broda dok se svježja morska voda usisava te se pumpama tlači prema jedinici pročištača. Potrošnja morske vode u sustavima otvorene petlje iznosi  $45 \text{ m}^3/\text{MWh}$  pri korištenju goriva s udjelom sumpora od 2.7%. [1]



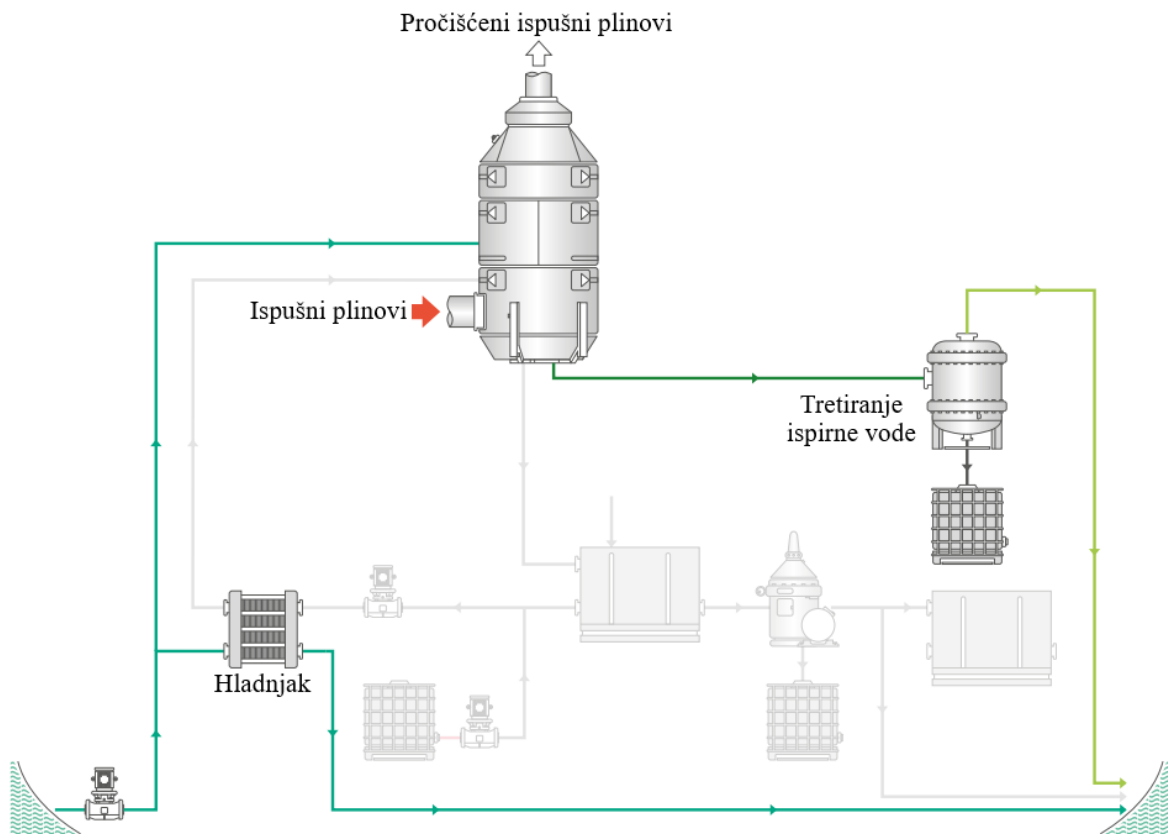
Slika 10. Mokri sustav za pročišćavanje ispušnih plinova u otvorenoj petlji [1]

Mokri sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova koji koriste slatku vodu s dodatkom kemikalija kao sredstvo za odstranjivanje štetnih čestica iz ispušnih plinova konstruiraju se u izvedbi zatvorene petlje (Slika 11.). Proces ispiranja ispušnih plinova u zatvorenoj petlji karakterističan je po konstantnoj recirkulaciji slatke vode. Iskorištena slatka voda se čisti i hladi nakon čega se ponovo tlači u jedinicu pročištača. Ako je potrebno prilikom ponovnog tlačenja u pročištač ispirnoj vodi se dodaju adekvatne kemikalije i udio nove čiste vode kako bi se održala potrebna razina alkalnosti.



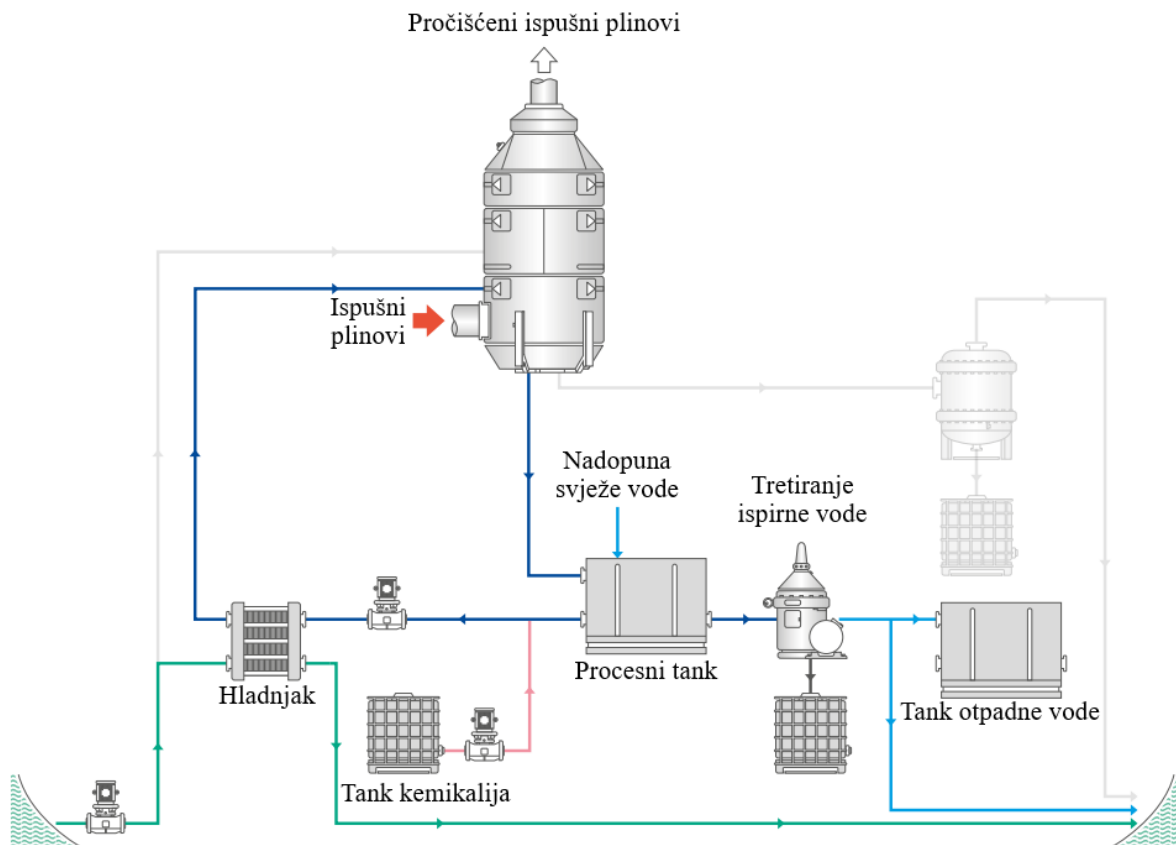
**Slika 11.** Mokri sustav za pročišćavanje ispušnih plinova u zatvorenoj petlji [1]

Hibridni sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova su kombinacija sustava u otvorenoj petlji i sustava u zatvorenoj petlji. Velika prednost ovih sustava je prilagodljivost morskom okolišu kojim brod plovi. Ispiranje morskom vodom odnsono uporaba sustava otvorene petlje (Slika 12.) idealna je u uvjetima otvorenih voda gdje je razina alkanosti morske vode zadovoljavajuća.



**Slika 12.** Hibridni sustav za pročišćavanje ispušnih plinova prilikom uporabe otvorene petlje [1]

Zatvorena petlja (Slika 13.) se pretežitno koristi kad morska voda ne postiže dovoljnu razinu alkanosti zbog čega ne može sudjelovati u procesu ispiranja te kad brod plovi u osjetljivim područjima u kojima je zabranjeno ispuštanje ispirne vode.



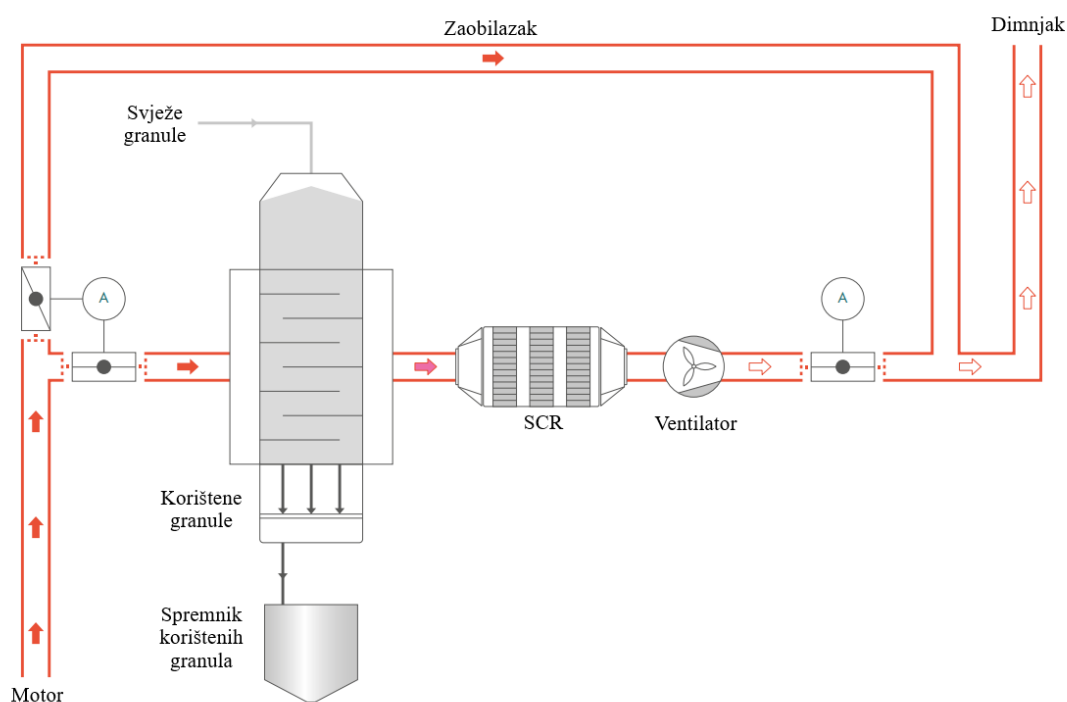
**Slika 13.** Hibrдни sustav za pročišćavanje ispušnih plinova prilikom uporabe zatvorene petlje [1]

Unatoč svojoj prilagodljivosti hibridni sustav ne poznaje širu primjenu pri brodskim postrojenjima. Svakako glavni razlog tome je financijska neisplativost, kako ugradnje tako i održavanja. Prilikom odabira mokrog sustava za pročišćavanje ispušnih plinova nije moguće zanemariti ni glomaznost hibridnog sustava koji povećava opterećenje na konstrukciju broda, ali i zauzima veliku površinu.



## 5.2. Suhi sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova

Suhi sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova (Slika 14.) su sustavi karakteristični po uporabi suhog sredstva, granuliranog hidratiziranog vapna, koje koriste za odstranjivanje sumporovih oksida i drugih štetnih usitnjenih tvari. Prisutnost ovih sustava u pomorskom sektoru je minimalna, a ponajviše zbog manje ekonomske isplativosti te većih dimenzija u odnosu na mokre sustave za pročišćavanje ispušnih plinova.



Slika 14. Suhi sustav za pročišćavanje ispušnih plinova [1]

### 5.2.1. Proces suhog pročišćavanja

Odstranjivanje sumporovih oksida i drugih štetnih usitnjenih tvari u ovim sustavima se ostvaruje horizontalnim strujanjem ispušnih plinova kroz jedinicu pročišćavača. Unutrašnjost pročišćavača sastoji se od serije kanala trokutnog profila ispunjenih nabijenim granulama hidratiziranog vapna (Slika 15.) odnosno kalcijevog hidroksida ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Strujanjem kroz kanale dolazi do kemijske reakcije između sumporovih oksida i kalcijeva hidroksida tako tvoreći kalcijev sulfat dihidrat ( $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ ) odnosno gips koji se zadržava u pročišćavaču dok ispušni plinovi umanjeni za sadržaj sumporovih oksida struje van jedinice.



**Slika 15.** Granulirano hidratizirano vapno [12]

#### Sumporov dioksid

- $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$  (kalcijev sulfit) +  $\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CaSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaSO}_4$  (kalcijev sulfat)
- $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  (kalcijev sulfat dihidrat/gips) [1]

Mehanizam na kojem se temelji suho pročišćavanje ispušnih plinova je kemijska adsorpcija. Kemisorpcija kako se još naziva, proces je u kojem čestice plina kemijskim silama bivaju vezane za površinu adsorbensa. Adsorbensi su tvari koje posjeduju sposobnost adsorpcije, a osnovna karakteristika svakog adsorbensa je veliki specifični volumen odnosno površina u odnosu na masu tvari.

Ulogu adsorbensa u procesu suhog pročišćavanja ispušnih plinova obnaša kalcijev hidroksid u granulama veličine od 2 do 8 mm. Zbog značajnog specifičnog volumena kalcijevim hidroksidom se može odstraniti i do 99% sumporovog dioksida koristeći samo 50 % njegova kemisorpcijskog potencijala što omogućava korištenje istog i nakon njegova obavljanja funkcije u broskom sustavu za suho pročišćavanje ispušnih plinova. [1]

### ***5.2.2. Izvedba suhog sustava za pročišćavanja ispušnih plinova***

Sustav za suho pročišćavanje ispušnih plinova na brodovima obično biva instaliran nakon turbopunjača dizelskog motora. Temperatura ispušnih plinova koji ulaze u sustav kreće se na području od 250°C do 450°C, a zbog egzotermnog procesa adsorpcije temperatura ispušnih plinova ostaje jednaka i nakon izlaska iz pročišćavača. Takvo djelovanje se pozitivno odražava na brodsko postrojenje jer ne predstavlja opasnost za učinkovitost ekonomajzera i drugih uređaja koji koriste temperaturu ispušnih plinova. [1]

Jedinica za pročišćavanje ispušnih plinova mora biti konstruirana tako da dovoljno uspori strujanje ispušnih plinova kako bi proces odstranjivanja sumporovih oksida i drugih štetnih usitnjenih tvari bio što učinkovitiji. Na vrhu jedinice nalazi se spremnik za pohranu kalcijevog hidroksida u granulama. Punjenje jedinice iz spremnika u izravnoj je ovisnosti o pražnjenju istog budući da je mehanizam punjenja gravitacija. Pražnjenje je automatizirano, a uvjetovano je vrijednostima ispušnih plinova nakon pročišćavača koje su regulirane međunarodnim konvencijama i propisima. U slučaju pražnjenja spremnika na vrhu isti će se nadopuniti tlačenjem suhog medija sredstvima pneumatike iz većih skladišnih tankova smještenih na brodu.

Za ovakve sustave uobičajena je i instalacija SCR sustava odnosno uređaja za selektivnu katalitičku redukciju odmah nakon jedinice pročišćavača. Nakon pročišćavača ili u ovom slučaju njih dva brzina strujanja ispušnih plinova se dodatno povećava primjenom ventilatora te ispušni plinovi napuštaju sustav i odlaze prema regenerativnim uređajima.

### *5.2.3. Iskorišteno hidratizirano vapno*

Iskorišteno hidratizirano vapno pohranjuje se u za to predviđenim tankovima. Na brodu ono je klasificirano kao višak odnosno otpad koji se mora u što kraćem vremenu odložiti na kopnu. Iako je na brodu to bezvrijedan materijal, na kopnu korišteno hidratizirano vapno ima značajnu komercijalnu vrijednost. Glavni razlog tome je što će se u suhim sustavima za pročišćavanje ispušnih plinova iskoristiti samo pola adsorpcijskog potencijala granula hidratiziranog vapna. Kopnene industrije u kojima je prisutna primjena polovično iskorištenog hidratiziranog vapna s brodova su:

- **Proizvodnja električne energije:** kao i na brodu granulat hidratiziranog vapna koristi se za visokotemperaturnu desumporizaciju emisija ispušnih plinova postrojenja za proizvodnju električne energije.
- **Agronomija:** korišteno hidratizirano vapno u kombinaciji s određenim dodacima koristi se prilikom saniranja zemlje u područjima pretjerane eksploatacije.
- **Čeličane:** korišteno hidratizirano vapno primjenjuje se prilikom konverzije troske iz visokih peći u šljunak za izgradnju ceste.
- **Cementara:** korišteni granulat s visokim udjelom gipsa koristi se kao sredstvo za usporavanje stvrdnjavanja cementa pri konstrukcijskim radovima. [1]

## 6. UKLANJANJE DUŠIKOVIH OKSIDA

Udio dušikovitih oksida (NO<sub>x</sub>) u emisijama ispušnih plinova brodskih dizelskih motora također je ograničen u ECA područjima. Prema pravilu 13 MARPOL-ova priloga VI svi brodovi izgrađeni nakon 1. siječnja 2016. godine spadaju u III kategoriju koja podrazumijeva dozvoljenu visinu emisija dušikovitih oksida koja ne prelazi 2 do 3.4 g/kWh ovisno o brzini brodskog motora. [2]

### 6.1. Selektivna katalitička redukcija

Najčešća metoda kojom brodovi zadovoljavaju propisane limite po pitanju dušikovitih oksida je ugradnja jedinice odnosno sustava za selektivnu katalitičku redukciju. Selektivna katalitička redukcija (eng. Selective Catalytic Reduction (SCR)) je kemijski proces tijekom kojeg NO<sub>x</sub> prelaze u dušik (N<sub>2</sub>) i vodu (H<sub>2</sub>O) u reakciji s amonijakom (NH<sub>3</sub>) koji se pak dobiva iz uree.

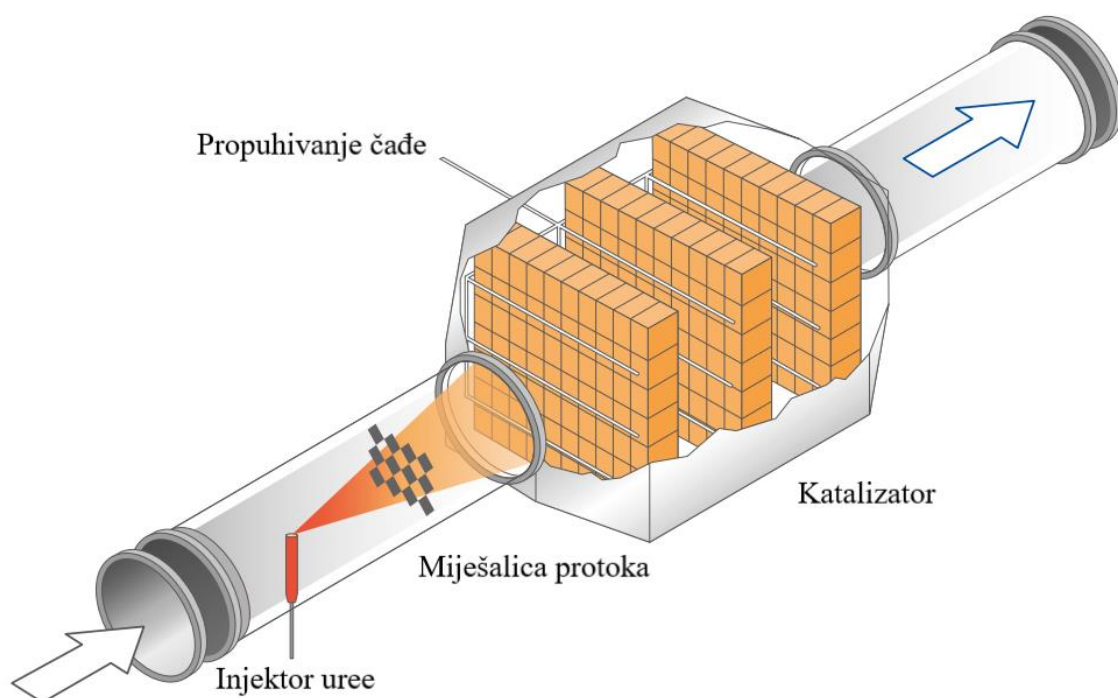
Prelazak uree u amonijak u mikseru:

- $(\text{NH}_2)_2 \text{CO (urea)} \rightarrow \text{NH}_3 \text{ (amonijak)} + \text{HNCO}$
- $\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$  [1]

Redukcija NO<sub>x</sub> u katalizatoru:

- $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NO} + 2\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  [1]

Jedinica za selektivnu katalitičku redukciju (Slika 16.) sastoji se iz ulaznog cjevovoda koji sadrži injektor uree kao i miješalicu protoka koja je neophodna za mješanje ispušnih plinova i uree, katalizatora unutar kojeg dolazi do procesa selektivne kemijske redukcije uz taloženje nastalih dušika i vode, izlaznog cjevovoda kroz koji ispušni plinovi pročišćeni od dušikovitih oksida struje van jedinice.

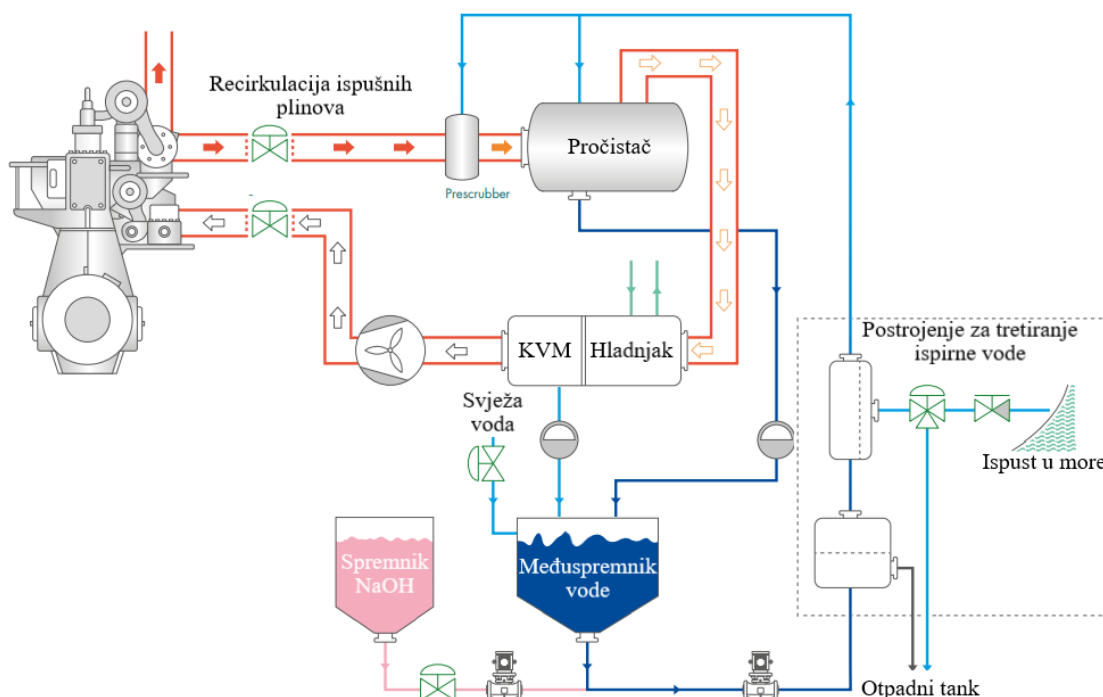


**Slika 16.** Sustav selektivne katalitičke redukcije [1]

Temperatura ispušnih plinova jedan je od temeljnih čimbenika učinkovitosti selektivne katalitičke redukcije. Stoga je ovaj proces odnosno sustav prisutan uglavnom na brodovima pogonjenim srednjehodnim i brzohodnim četverotaktnim motorima koji osiguravaju temperaturu ispušnih plinova preko 300°C unutar katalizatora. Sporohodni motori s križnom glavom ne mogu postizati zadovoljavajuće temperature ispušnih plinova zbog čega je učinkovitost procesa pri takvim postrojenjima umanjena. Ipak postoji nekoliko primjera ugradnje jedinice za selektivnu katalitičku redukciju. Ono što je karakteristično za takve slučajeve je da se jedinica postavlja na izlazu iz turbopuhala gdje su temperature ispušnih plinova najviše, a nije strana niti ugradnja dodatnih zagrijača ispušnih plinova. Ovaj oblik djelovanja nije idealan jer će jedinica za selektivnu katalitičku redukciju zbog pozicioniranja prije sustava za pročišćavanje ispušnih plinova biti izložena izravnom djelovanju sumporovih oksida. Sumporovi oksidi u reakciji s amonijakom tvore amonijev hidrogensulfat ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) koji svojim taloženjem pridonosi onečišćenju katalitičkog elementa te smanjenju aktivne površine katalizatora odnosno učinkovitosti cijelog sustava. [1]

## 6.2. Recirkulacija ispušnih plinova

Sustav recirkulacije ispušnih plinova (Slika 17.) također je namjenjen reduciranju koncentracija dušikovih oksida unutar emisija ispušnih plinova broskog dizelskog motora. Princip na kojem funkcionira ovaj sustav je smanjivanje temperature izgaranja i količine kisika. Višak kisika oslobođen tijekom procesa izgaranja unutar motora u reakciji s dušikom tvori dušikove okside. S višom temperaturom izgaranja raste i brzina kemijske reakcije kojom nastaju dušikovi oksidi pa tako njihova koncentracija iznad 1200°C značajno raste dok je iznad 1500°C taj rast eksponencijalan. [1]



Slika 17. Sustav recirkulacije ispušnih plinova [1]

Recirkulacija započinje u pročišćivaču ispušnih plinova postavljenom prije turbopuhala motora. Sumporovi oksidi i druge štetne usitnjene tvari uklanjaju se zbog rizika od korozije i oštećenje dijelova sustava, ali i dijelova motora. U ovakvim slučajevima sustav pročišćivača ispušnih plinova u izvedbi je zatvorene petlje koji uključuje međuspremnik vode, spremnik NaOH i postrojenje za obradu iskorištene vode. Nakon pročišćivača plin struji prema rashladniku u kombinaciji s kolektorom vodene magle gdje se recirkulirani plin hladi, a

zaostale kapljice vode se odstranjuju. Puhalo zatim tlači tako očišćen ohlađen recirkulirani plin prema spremniku ispirnog zraka te je tada isti spreman za ponovnu upotrebu.

Prednost ovog sustava u odnosu na sustav za selektivnu katalitičku redukciju je ta što sporohodni motori i koncentracija sumpora u gorivu nisu limitirajući faktori za učinkovitost sustava. Međutim iako značajno doprinosi smanjenju emisija dušikovih oksida, sustav za recirkulaciju ispušnih plinova često ima suprotan utjecaj na ugljikove okside i druge štetne usitnjene tvari čija koncentracija raste djelovanjem istog. Neispravan rad sustava predstavlja opasnost i za sam motor odnosno njegovu učinkovitost, a u slučaju nezadovoljavajućeg čišćenja i hlađenja ispušnih plinova može se očekivati i ubrzano trošenje motora.



## 7. ZAKLJUČAK

U ovom radu predstavljeni su aktualni sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova. Kroz početna poglavlja ovog rada predstavljene su sve opasnosti za čovjeka i okoliš prouzrokovane emitiranjem brodskih ispušnih plinova. Nadalje je približeno djelovanje Međunarodne pomorske organizacije kroz razvoj regulativnih mjera kojima se strogo ograničava udio čestica i ispušnih plinova koji smiju biti prisutni u sastavu brodskih ispušnih plinova.

Sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova oblikovani su smjernicama koje također izdaje Međunarodna pomorska organizacija kroz važeću Rezoluciju MEPC.340(77) što je popraćeno u ovom radu. Kroz poglavlja koja slijede predstavljeni su svi na tržištu trenutno prisutni sustavi za pročišćavanje ispušnih plinova koji se dijele najprije prema sredstvu koji koriste, zatim prema tehnologijama i mehanizmima kojima uz pomoć spomenutog sredstva izvršavaju svoju zadaću, a naposljetku prema osnovnim konstrukcijskim karakteristikama.

U skladu s trendovima porasta ekološke svijesti te širenja područja restrikcija dozvoljenih udjela sumpora i dušika u brodskim gorivima, očekuje se porast potražnje i primjene ovih sustava. Kroz širu primjenu pretpostavlja se dodatni razvoj sustava za pročišćavanje ispušnih plinova te uklanjanje postojećih problema koji se povezuju uz iste.

## Popis literature

- [1] EGCSA: A practical guide to exhaust gas cleaning systems for the maritime industry, Sustainable Maritime Solutions Ltd., 2012.
- [2] Rezolucija MEPC. 340(77), Međunarodna pomorska oragnizacija, 2015.
- [3] MARPOL Prilog VI, Pravila o sprečavanju onečišćenja zraka s brodova, Međunarodna pomorska organizacija 2009.
- [4] I.M. Karle, D. Turner: Seawater scrubbing – reduction of SO<sub>x</sub>emissions from ship exhausts, The Alliance For Global Sustainability, Gothenburg 2007.
- [5] T. Henriksson: SO<sub>x</sub> scrubbing of marine exhaust gases, Wartsila, 2007.
- [6] A. Tasin: Introduction to scrubber technologies, Wartsila North America, 2015.
- [7] EGCS Sampling & Monitoring Compliance Handbook, Carnival Corporation Maritime Policy Enviornmental Team, 2015.
- [8] EGCS Officer's Pocket Guide, Carnival Corporation Maritime Policy Enviornmental Team, 2019.
- [9] EGCS Watchstander's Guide, Carnival Corporation Maritime Policy Enviornmental Team, 2021.
- [10] <https://www.imo.org/> (15.10.2023.)
- [11] [https://en.wikipedia.org/wiki/Wet\\_scrubber](https://en.wikipedia.org/wiki/Wet_scrubber) (15.10.2023.)
- [12] [https://www.maxical.pt/pic/1250\\_3\\_8mm\\_5e99ba1f96f0e.jpg](https://www.maxical.pt/pic/1250_3_8mm_5e99ba1f96f0e.jpg) (15.10.2023.)
- [13] <https://www.innovationnewsnetwork.com/wp-content/uploads/2020/11/Ship-exhaust-emissions-1024x576.jpg> (15.10.2023.)

## Popis slika

<b>Slika 1.</b> Emitiranje brodskih ispušnih plinova u atmosferu [13].....	2
<b>Slika 2.</b> Onečišćenje okoliša emitiranjem sumporovih oksida [1].....	6
<b>Slika 3.</b> Područja kontrole emisija ispušnih plinova [1] .....	10
<b>Slika 4.</b> Osnovni elementi mokrog sustava za pročišćavanje ispušnih plinova [1].....	15
<b>Slika 5.</b> Izravan udar čestica s kapljicom vode [1] .....	16
<b>Slika 6.</b> Kontakt čestica s kapljicom vode na njenim rubovima [1].....	17
<b>Slika 7.</b> Difuzija čestica s kapljicom vode [1] .....	17
<b>Slika 8.</b> Otvoreni toranj (lijevo) i ciklonska (desno) izvedba [11].....	18
<b>Slika 9.</b> Kompaktna (lijevo) i venturi (desno) izvedba [11].....	19
<b>Slika 10.</b> Mokri sustav za pročišćavanje ispušnih plinova u otvorenoj petlji [1] .....	22
<b>Slika 11.</b> Mokri sustav za pročišćavanje ispušnih plinova u zatvorenoj petlji [1].....	23
<b>Slika 12.</b> Hibridni sustav za pročišćavanje ispušnih plinova prilikom uporabe otvorene petlje [1] ....	24
<b>Slika 13.</b> Hibridni sustav za pročišćavanje ispušnih plinova prilikom uporabe zatvorene petlje [1] ..	25
<b>Slika 14.</b> Suhi sustav za pročišćavanje ispušnih plinova [1].....	26
<b>Slika 15.</b> Granulirano hidratizirano vapno [12] .....	27
<b>Slika 16.</b> Sustav selektivne katalitičke redukcije [1] .....	31
<b>Slika 17.</b> Sustav recirkulacije ispušnih plinova [1].....	32