

## بررسی اثر ترکیب درصد اجزای سوخت گاز طبیعی بر روی میزان انتشار آلاینده های ناشی از احتراق در توربین های گازی

علیرضا ظهیری<sup>۱</sup>، محمد قدیمی<sup>۲</sup>، فرزاد برهان آزاد<sup>۳</sup>

تهران - پژوهشگاه نیرو - گروه شیمی و فرایند  
AZAHIRI@NRI.AC.IR

### چکیده

در اثر احتراق گاز طبیعی در توربین های گازی، آلاینده های مختلفی بوجود می آید. مهمترین آلاینده در احتراق گاز طبیعی و توربین های گازی NOx می باشد که نسبت به سایر آلاینده ها وابستگی بسیار زیادی به کیفیت و ترکیب درصد اجزای سوخت دارد. تغییرات عمده در ترکیب درصد اجزای سوخت موجب تغییر عملکرد توربین و افزایش میزان انتشار آلاینده ها بویژه NOx می شود. چندین مکانیزم برای تشکیل NOx در اثر احتراق گاز طبیعی در توربین های گازی وجود دارد که مهمترین مکانیزم و بیشترین انتشار مربوط به NOx حرارتی و NOx ناشی از واکنش میانی N<sub>2</sub>O می باشد. با افزایش ترکیب درصد هیدروکربن های سنگین تر موجود در گاز طبیعی که بعنوان سوخت در توربین گاز استفاده می شود، میزان انتشار آلاینده ها بویژه NOx افزایش می یابد

واژه های کلیدی: احتراق - گاز طبیعی - توربین گاز - آلاینده - NOx

### 1- مقدمه

اکثر توربین های گازی از سوخت مایع یا گازی استفاده نموده و برخی از آنها قابلیت کار نمودن با هر دو نوع سوخت را دارا می باشند. امروزه توربین های گاز بدلیل هزینه پایین، سهولت نصب و راه اندازی، راندمان و قابلیت اطمینان بالا، کم آلاینده بودن و انعطاف پذیری وسیع بسیار مورد توجه و استفاده قرار گرفته اند. مبنای انتخاب سوختی که در توربین های گازی استفاده می شود دسترسی آسان، ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی می باشد. گاز طبیعی بدلیل هزینه پایین، دسترسی مناسب و میزان آلاینده های پایین انتخاب مناسبی برای استفاده در توربین های گازی می باشد. سوخت های گازی که در توربین های گاز استفاده می شود مشتمل بر گازهای قابل احتراق و یا مخلوطی از گازهای قابل احتراق و گازهای خنثی می باشد. سوخت های گازی دارای کیفیت مختلف از کیفیت پایین مانند گاز سرچاه تا کیفیت بالا مانند گاز خط لوله خانگی می باشد. کیفیت و ترکیب درصد اجزای سوخت تاثیر بسزایی بر روی عملکرد و عمر مفید توربین و آلاینده های منتشر شده از توربین دارد. در مورد انتشار آلاینده های توربین های گازی و دود مرئی خروجی از دودکش آنها از طرف سازمانهای حفاظت محیط زیست قوانین و مقررات سختگیرانه ای وضع گردیده و بهره برداران توربین های گازی ملزم به رعایت نمودن محدودیت ها و مقررات وضع شده در مورد انتشار آلاینده ها می باشند. [1]

1- کارشناس ارشد مهندسی شیمی

2- کارشناس ارشد مهندسی شیمی

3- کارشناس مهندسی شیمی

## 2- مشخصات گاز طبیعی

گاز طبیعی غالباً از متان و مقادیر کمی از هیدروکربن های سنگین تر مانند اتان، پروپان، بوتان، پنتان و  $C_6^+$  تشکیل شده است. در برخی حالات گاز طبیعی شامل مقادیر کمی از هیدروژن، دی اکسید کربن، نیتروژن، اکسیژن، ترکیبات گوگردی و آب نیز می باشد. ارزش حرارتی گاز طبیعی به درصد هیدروکربن ها و گازهای بی اثر موجود در آن بستگی دارد و با توجه به کیفیت آن در محدوده 800 تا 1200 BTU/SCF می باشد. کیفیت گاز طبیعی با توجه به ترکیب درصد اجزای آن متفاوت می باشد. در جدول (1) ترکیب درصد اجزا و مشخصات یک گاز سرچاه و گاز ورودی به یک نیروگاه در داخل کشور ارائه گردیده است.

جدول (1) - مشخصات و ترکیب درصد اجزای یک گاز سرچاه و یک گاز ورودی به یک نیروگاه در داخل کشور

درصد مولی (Mole %)		اجزا
گاز طبیعی ورودی به نیروگاه	گاز طبیعی سرچاه	
0	1/557	دی اکسید کربن
0	0/16	سولفید هیدروژن
5/34	0/510	نیتروژن
0/01	0	هیدروژن
88/59	83/048	متان
4/16	9/181	اتان
1/18	4/225	پروپان
0/22	0/443	ایزو بوتان
0/29	0/732	نرمال بوتان
0/06	0/084	ایزو پنتان
0/06	0/06	نرمال پنتان
0/618	0/6764	وزن مخصوص
977	1038	ارزش حرارتی (BTU/Ft <sup>3</sup> )

کیفیت و ترکیبات سوخت تاثیر مستقیمی بر روی بسیاری از خواص احتراق دارد که مهمترین آنها عبارتند از نرخ گرمای آزادشده، سرعت سوختن، میل به خوداشتعالی و دمای شعله آدیاباتیک. با توجه به اینکه در توربین های گاز محفظه احتراق برای یک تیلرانس ویژه و محدودی طراحی شده اند، تغییرات عمده در این خواص پس از یک دوره زمانی کوتاه عملکرد توربین از قبیل انتشار آلاینده ها، دینامیک احتراق و برنامه تعمیر و نگهداری را تحت شعاع قرار خواهد داد. [2]

## 2- آلاینده های ناشی از احتراق گاز طبیعی

از مهمترین منابع آلوده کننده گاز طبیعی می توان به جامدات، آب، روغن کمپرسور، گازهای سنگین، سولفید هیدروژن، هیدروژن، مونواکسید و دی اکسید کربن اشاره نمود. در اثر احتراق گاز طبیعی با توجه به کیفیت و ترکیب درصد اجزای سوخت آلاینده های مختلفی انتشار می یابد که این آلاینده ها با ذکر منابع تولیدشان در جدول (2) معرفی گردیده اند. [3و4] با توجه به جدول (2) مهمترین آلاینده ها  $NO_x$  می باشد و کیفیت و ترکیب درصد اجزای سوخت تاثیر بسزایی بر روی انتشار آلاینده ها بویژه  $NO_x$  دارد.

جدول (2): آلاینده های خروجی از توربین گازی با سوخت گاز طبیعی [4]

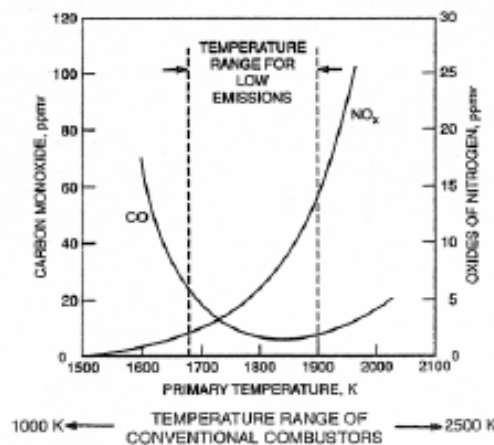
منبع	غلظت (PPMV)	نوع آلاینده
اکسیداسیون نیتروژن اتمسفر	20-220	اکسید نیتریک (NO)
اکسیداسیون موجود در سوخت آلی	2-20	دی اکسید نیتروژن (NO <sub>2</sub> )
اکسیداسیون ناقص کربن سوخت	5-330	مونواکسید کربن (CO)
اکسیداسیون سولفور موجود در سوخت	0-100	دی اکسید سولفور (SO <sub>2</sub> )
اکسیداسیون سولفور موجود در سوخت	0-4	تری اکسید سولفور (SO <sub>3</sub> )
اکسیداسیون ناقص سوخت و واسطه ها	5-300	هیدرو کربن های نسوخته (UHC)

### 3- اصول تشکیل NO<sub>x</sub> ناشی از احتراق گاز طبیعی

مجموع آلاینده های NO و NO<sub>2</sub> را NO<sub>x</sub> می نامند. میزان انتشار آلاینده NO<sub>x</sub> در توربین های گازی که فاقد واحد کنترل NO<sub>x</sub> هستند نسبتاً زیاد (100-400 ppmv) می باشد. طبق قوانین EPA میزان مجاز انتشار NO<sub>x</sub> برای نیروگاه هایی که توان خروجی آنها بیش از 30 MW میباشد حدود 75 ppmv و برای سایر واحدها 150 ppmv می باشد. NO<sub>x</sub> در حین احتراق سوخت های هیدروکربنی از طریق مکانیزم های مختلف تولید می شود. در توربین های گازی پنج مکانیزم عمده برای تولید NO<sub>x</sub> وجود دارد که عبارتند از NO<sub>x</sub> حرارتی، NO<sub>x</sub> فوری، NO<sub>x</sub> ناشی از واکنش میانی N<sub>2</sub>O، سوخت، NO<sub>x</sub> ناشی از سوختن مجدد. [2]

#### 3-1- مکانیزم تولید NO<sub>x</sub> حرارتی

در احتراق مخلوط رقیق گاز طبیعی، NO<sub>x</sub> حرارتی و NO<sub>x</sub> ناشی از واکنش میانی N<sub>2</sub>O از اهمیت بسیار زیادی برخوردار می باشد. تشکیل NO<sub>x</sub> حرارتی به مقدار زیادی بستگی به دما دارد و نرخ تولید آن غیر خطی می باشد و با افزایش کم دما میزان NO<sub>x</sub> انتشار یافته بشدت افزایش می یابد. در شکل (1) افزایش نمایی تولید NO<sub>x</sub> برحسب دما نشان داده شده است.



شکل (1) - رابطه انتشار NO<sub>x</sub> و CO با دما

مکانیزم NO<sub>x</sub> حرارتی شامل سه واکنش می باشد.



واکنش های NOx حرارتی بسیار سریع تر (ظرف چند میلی ثانیه) اتفاق می افتد و وابستگی زیادی به دما، غلظت اتم های اکسیژن موجود و زمان اقامت دارد. از آنجایی که NOx حرارتی وابستگی نمایی به دما دارد بنابراین کاهش پیک دمای احتراق می تواند به کاهش انتشار NOx از توربین گاز کمک نماید. تغییر در اجزای سوخت می تواند باعث تغییر دمای آدیباتیک شعله سوخت گردد که این امر نیز در میزان NOx خروجی تاثیر می گذارد. [2]

### 3-2- مکانیزم تولید NOx ناشی از واکنش میانی N<sub>2</sub>O

در مورد مشعل های پیش آمیخته با هوای اضافی در توربین های گاز با دما و فشار بالا، واکنش N<sub>2</sub>O یک مکانیزم مهم برای تشکیل NOx می باشد. این مکانیزم شامل حمله رادیکال های تشکیل شده در شعله بر مولکول N<sub>2</sub>O می باشد که موجب تشکیل نیتروژن و اکسید نیتریک می شود.



انتشار N<sub>2</sub>O به تنهایی مهم نمی باشد اما N<sub>2</sub>O در اثر یکسری واکنشهای میانی به اکسید نیتروژن تبدیل می شود. انتشار N<sub>2</sub>O در ضریب تعادلی پایین (کمتر از 0/6) از اهمیت زیادی برخوردار می باشد که در اکثر محفظه های احتراق DLE رایج می باشد. [2]

### 3-3- مکانیزم تشکیل NOx فوری و NOx سوخت

NOx فوری طی واکنش سریع بین مولکولهای نیتروژن موجود در هوای احتراق با رادیکالهای هیدروکربنی موجود در سوخت بوجود می آید. NOx فوری در شعله بوجود می آید و معمولاً در مقایسه با NOx حرارتی بسیار ناچیز می باشد. NOx سوخت نیز در اثر واکنش نیتروژن موجود در سوخت با اکسیژن هوا بوجود می آید و از آنجایی که غالباً سوخت گاز طبیعی دارای نیتروژن بسیار کمی می باشد تشکیل NOx سوخت بسیار ناچیز می باشد. [4]

### 3-4- مکانیزم تشکیل NO<sub>2</sub>

در توربین های گازی مقدار کمی NO<sub>2</sub> در محفظه احتراق تشکیل می شود اما تبدیل NO به NO<sub>2</sub> می تواند پس از خروج گازهای تولیدی از محفظه احتراق رخ دهد. فرایند تبدیل غالباً در دمای پایین (800-1000 درجه کلوین) رخ می دهد و واکنش با هیدروکربن های نسوخته و CO به این فرایند کمک می نماید. پس از اینکه گازهای خروجی از محفظه احتراق خارج شدند برخی نقاط با دمای حدود 800-1000 °K وجود دارد که در یک دوره زمانی کوتاه برای تبدیل NO به NO<sub>2</sub> کافی می باشند. علاوه بر این وجود هیدروکربنهای سنگین موجب افزایش تمایل تبدیل NO به NO<sub>2</sub> و در نتیجه افزایش انتشار NO<sub>2</sub> می گردد.

چنانچه غلظت NO<sub>2</sub> از 10 ppm بیشتر باشد باعث ایجاد دود مرئی قهوه ای یا زردرنگ در دودکش می شود. به همین دلیل تشکیل NO<sub>2</sub> خصوصاً تبدیل NO به NO<sub>2</sub> بدلیل حذف دود مرئی در نیروگاه ها در دهه اخیر بسیار مورد توجه محققان قرار گرفت.

توربین های گازی بدون سیستم کنترل ثانویه انتشار آلاینده که سوخت هایی با میزان بالایی از هیدروکربن های سنگین می سوزانند امکان انتشار دود مرئی NO<sub>2</sub> را دارند. در اکثر اوقات این مساله در حالت نیمه بار زمانی که راندمان احتراق پایین تر از راندمان پایه باشد اتفاق می افتد. پایین آمدن راندمان موجب می شود که هیدروکربن های نسوخته بیشتری از دودکش خارج شود و تبدیل NO به NO<sub>2</sub> افزایش یابد. با اینحال مثالی وجود دارد که در حالت بار پایه نیز دود مرئی ناشی از انتشار NO<sub>2</sub> دیده شده است. [2]

تبدیل NO به NO<sub>2</sub> برای دو نیروگاه با دو توربین مشابه و با دونوع سوخت گازی مختلف که ترکیب درصد اجزای آنها در جدول (3) ارائه شده بررسی گردید. قابل ذکر است که هیچ یک از نیروگاه ها دارای واحد تصفیه نبودند و در نیروگاه ب از دودکش دود قهوه ای تقریباً ثابتی خارج می شد.

جدول (3) - ترکیب درصد اجزای گاز طبیعی دو نیروگاه مختلف با توربین های مشابه

اجزاء	ترکیب درصد	
	نیروگاه الف	نیروگاه ب
متان	95	89
اتان	2	8
پروپان	<1	2
C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<1	<1
نیترژن	2	<1

بعد از بررسی تمام مواردی که می توانست موجب ایجاد دود در نیروگاه گردد، مشخص شد که اختلاف در کیفیت و ترکیب درصد سوخت ها می تواند دلیل این امر باشد. با فرض اینکه غلظت هیدروکربن نسوخته برای دو سوخت همگون باشد، در نیروگاه ب درصد تبدیل NO به NO<sub>2</sub> در محفظه احتراق بیشتر است و تولید کافی NO<sub>2</sub> در این واحد موجب تشکیل دود مرئی می شود. در جدول (4) میزان NO<sub>2</sub> و درصد تبدیل NO<sub>2</sub> به NO برای این دو نیروگاه ارائه شده است. علت دیگر تبدیل NO به NO<sub>2</sub> ناشی از حضور هیدروکربن های سنگین تر می باشد که برای حذف NO<sub>x</sub> ناشی از آن می توان از روش احیای کاتالیستی (SCR) استفاده نمود. تجهیزات SCR از آمونیاک و کاتالیست های احیایی برای حذف NO<sub>x</sub> از جریان خروجی توربین گاز استفاده می نماید. تحقیقات نشان داده است که این فرایند زمانی که نسبت NO<sub>2</sub> به NO تقریباً 1:1 می باشد موثرتر است. تولید NO<sub>2</sub> بیشتر در جریان خروجی می تواند به راندمان SCR آسیب برساند.

جدول (4) - درصد تبدیل NO<sub>2</sub> به NO و میزان NO<sub>2</sub> تولید شده در دو نیروگاه الف و ب

اجزاء	نیروگاه الف		نیروگاه ب	
	درصد تبدیل (%)	غلظت NO <sub>2</sub> (PPM)	درصد تبدیل (%)	غلظت NO <sub>2</sub> (PPM)
متان	35	8/75	32	8
اتان	<1	~0	25	6/25
پروپان	<1	~0	10	2/5
ایزو بوتان	<1	~0	<1	~0
نرمال بوتان	<1	~0	<1	~0
مجموع غلظت NO <sub>2</sub> (PPM)		8/75		16/75

### 3- بحث و نتیجه گیری

توربین های گازی جدید سیستم های احتراق بسیار پیچیده ای دارند که طراحی آنها بستگی به ترکیب درصد اجزای سوخت دارد بطوری که کیفیت مناسب سوخت موجب نگهداری قابل قبول دستگاه، افزایش طول عمر دستگاه و کاهش آلاینده ها می شود. تغییرات عمده در ترکیب درصد اجزای سوخت گاز طبیعی پس از یک مدت زمان کوتاه باعث وارد آمدن صدمات اساسی به تجهیزات می شود و بر روی عملکرد توربین گاز اثر می گذارد و موجب کاهش طول عمر تجهیز و نیز کاهش قابلیت اطمینان تولید نیروی برق می شود.

- اگرچه توربین های گازی می توانند در محدوده وسیعی از سوخت های گازی با ترکیب درصد اجزای مختلف عمل کنند اما آنها در حین نصب برای بازه کوچکی از تغییر ترکیب درصد اجزای سوخت گاز تنظیم می گردند و چنانچه تغییرات عمده ای در ترکیب درصد اجزای سوخت گاز رخ دهد، بمنظور پایین نگهداشتن میزان آلاینده ها و نیز ثابت نگهداشتن پایداری و میزان قابلیت اطمینان بایستی توربین مجدداً تنظیم گردد.
- در محفظه احتراق توربین های گازی یک رابطه جانیشینی بین انتشار  $NO_x$  و دینامیک احتراق وجود دارد. بطوری که تغییر در اجزای سوخت باعث شروع افزایش انتشار  $NO_x$  می شود و بمنظور نگهداشتن میزان مجاز انتشار آلاینده ها، توربین گاز مجبور به تغییر در عملکردش می شود. این تغییرات عملکردی باعث کاهش طول عمر تجهیز و قابلیت اطمینان واحد می شود.
- افزایش ترکیب درصد هیدروکربن های سنگین تر در سوخت گاز طبیعی موجب موارد ذیل می گردد.
  - 1- تغییر در خواص اساسی احتراق سوخت بویژه سرعت سوختن و خوداشتعالی اثر عمده ای برروی تبدیل  $NO$  به  $NO_2$  دارد و احتمال تولید دود مرئی در واحدهای فاقد SCR بویژه در شرایط نیمه بار را افزایش می دهد.
  - 2- یک تغییر نسبتاً کوچک در غلظت هیدروکربن های سنگین تر برای ایجاد این تغییرات کافی می باشد.
  - 3- در توربین هایی که بمنظور کنترل  $NO_x$  دارای سیستم SCR می باشد، افزایش  $NO_x$  می تواند بر اثر کاهش راندمان کاتالیست یا افزایش آمونیاک باشد.
  - 4- ضریب Wobbe برای مشخص نمودن قابلیت تغییر کیفیت سوخت گاز طبیعی در توربین های گازی کافی نیست. یک معیاری که تغییرات سرعت شعله و نسبت استوکیومتری سوخت و هوا را مشخص نماید جهت اطمینان حاصل نمودن از قابلیت تغییر کیفیت سوخت گاز طبیعی در توربین های گازی نیاز می باشد. اطلاعات و بررسی های بیشتری برای مشخص نمودن بازه های قابل قبول و مناسب تغییر کیفیت سوخت نیاز می باشد.
- سازندگان اصلی تجهیزات بایستی در گارانتی عملکرد دستگاه به بهترین کیفیت سوخت و میزان تغییرات مجاز در کیفیت سوخت بویژه هیدروکربن های سنگین تر اشاره نماید.

## مراجع

- 1- Kurz, R., GAS TURBINE FUEL CONSIDERATIONS, GMC 2004
- 2- Nord, L. O., Anderson, H. G. Influence of variations in the natural gas properties on the combustion process in terms of emissions and pulsations for a heavy-duty gas turbine. Proceedings of International Joint Power Generation Conference 2003, June 16-19, Atlanta, Georgia, USA. IJPGC2003-40188.
- 3- Kurz R, GAS TURBINE PERFORMANCE, Thirty-Fourth Turbomachinery Symposium, 2005
- 4- Pavri, R., Moore, G. D., Gas Turbine Emissions and Control, GE Power Systems \_GER-4211
- 5- Odgers, J., Kretschmer, D. Gas Turbine Fuels and their Influence on Combustion. Kent: Abacus Press. 1986.