



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

**Adolfas Jančauskas**

**KURO NO<sub>x</sub> EMISIJŲ MAŽINIMAS DEGINANT DAUG  
AZOTO TURINTĮ KURĄ**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**  
Doc. dr. Kęstutis Buinevičius

**KAUNAS, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

**KURO NO<sub>x</sub> EMISIJŲ MAINIMAS DEGINANT DAUG AZOTO  
TURINTĮ KURĄ**

Baigiamasis magistro projektas  
Termoinžinerija (kodas 621E30001)

**Vadovas**

Doc. dr. Kęstutis Buinevičius

**Recenzentas**

Doc. dr. Egidijus Puida

**Projektą atliko**

Adolfas Jančauskas

**KAUNAS, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

**Tvirtinu:**  
Šilumos ir atomo energetikos  
katedros vedėjas

\_\_\_\_\_  
(parašas, data)  
**Doc. dr. E. Puida**  
\_\_\_\_\_  
(vardas, pavardė)

**PAGRINDINIŲ UNIVERSITETINIŲ STUDIJŲ BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS  
Studijų programa TERMOINŽINERIJA**

Universitetinių pagrindinių studijų, kurias baigus įgyjamas magistro kvalifikacinis laipsnis, baigiamasis darbas yra taikomojo arba tiriamojo pobūdžio projektas. Jam atlikti ir apginti skiriama 30 kreditų. Šiuo projektu studentas parodo, kad yra sukaupęs pakankamai žinių, turi pakankamai gebėjimų ir nemažą pasirinktos studijų krypties analitinio ar projektavimo darbo patirtį. Taip pat jis parodo, kad yra kūrybingas, išmano socialinės ir komercinės aplinkos, teisės aktų ir finansines galimybes, turi informacijos šaltinių paieškos ir jų analizės, projektavimo ir inžinerinės analizės, informacinių technologijų naudojimo ir rašytinio bendravimo, taisyklingos kalbos vartosenos įgūdžių, giliai suvokia nagrinėjamą temą, geba tinkamai formuluoti išvadas.

1. Darbo tema: **Kuro NO<sub>x</sub> emisijų mažinimas deginant daug azoto turintį kūrą**.....

Patvirtinta 2016 m. gegužės mėn. 03d. dekanų įsakymu Nr. V25–11–7.....

2. Darbo tikslas: **Šio darbo tikslas yra ištirti kure esančio didelio azoto kiekio įtaką azoto oksidų susidarymui ir jų susidarymo dėsningumus. Atlikti literatūros analizę ir eksperimentiniu būdu nustatyti tinkamiausią/ius metodus kuro azoto oksidų koncentracijos biokuro degimo produktuose mažinimui**.....

3. Darbo struktūra: **Įvadinė dalis: darbo tikslas, uždaviniai. Mokslinės literatūros apžvalga. Tyrimų metodika: stendo aprašymas, duomenų apdorojimo metodika, kuro parinkimas. Tyrimų rezultatai: recirkuliuojamų dūmų, vandens, garo, amoniako, karbamido, propano-butano dujų įvedimo į biokuro degimo ir podegiminę zonas įtakos į NO<sub>x</sub> koncentraciją degimo produktuose tyrimai. Rezultatų apdorojimas ir analizė; Išvados**.....

4. Reikalavimai ir sąlygos: **Eksperimentiniai tyrimai atliekami Kauno technologijos universiteto kuro degimo procesų laboratorijoje, deginant daug azoto turintį kūrą. Gauti duomenys apdorojami ir analizuojami. Nustatomos NO<sub>x</sub> priklausomybės nuo įvairių antrinių azoto oksidų mažinimo metodų**.....

5. Užbaigto darbo pateikimo terminas: 2016 m. gegužės mėn. 24 d.

Užduotis išduota 2016 m. vasario mėn. 01 d.

6. Ši užduotis yra neatskiriama baigiamojo darbo dalis.

Išduota studentui Adolfui Jančiauskui

Užduotį gavau **Adolfas Jančiauskas**

(studento vardas, pavardė)

.....  
(parašas) (data)

Vadovas **Doc. dr. Kęstutis Buinevičius**

(pareigos, vardas, pavardė)

.....  
(parašas) (data)



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

(Fakultetas)

Adolfas Jančauskas

(Studento vardas, pavardė)

Termoinžinerija (kodas 621E30001)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Kuro NO<sub>x</sub> emisijų mažinimas deginant daug azoto turintį kurą“  
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Adolfo Jančiausko**, baigiamasis projektas tema „**Kuro NO<sub>x</sub> emisijų mažinimas deginant daug azoto turintį kurą**“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Jančiauskas, A. Kuro NO<sub>x</sub> emisijų mažinimas deginant daug azoto turintį kurą. Baigiamasis magistro projektas / vadovas doc. dr. Kęstutis Buinevičius; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas, Šilumos ir atomo energetikos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Energijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: azoto oksidai, anglies monoksidas, deginimas, baldų gamybos pramonės atliekų granulės, katilas su judančiu ardynu

Kaunas, 2016. 51 p.

## SANTRAUKA

Šiame darbe motyvuojamas kuro NO<sub>x</sub> redukavimo aktualumas. Įvertinama azoto oksidų daroma žala žmogui, gyvūnijai ir augmenijai. Apžvelgiama šiuo metu galiojanti Europos sąjungos taršos mažinimo direktyva LAND 43-2013 bei būsima direktyva 2013/0442.

Teorinėje dalyje apžvelgiami azoto oksidų šaltiniai ir jų susidarymo mechanizmai. Šiame darbe detalios aprašomos plačiai paplitusios ir dažnai praktikoje taikomos pirminės ir antrinės azoto oksidų mažinimo priemonės. Aptariami kiekvienos iš šių priemonių privalumai ir trūkumai.

Tiriamąjį darbo metodikoje pateikiama visa informacija apie eksperimentų metu naudotą matavimo įrangą, jos veikimo principus bei charakteristikas. Detalios aprašytas eksperimentui naudotas kurą deginantis įrenginys. Eksperimentams atlikti pasirinktas tyrimo objektas – baldų gamybos pramonės atliekų granulės. Atliktas daug azoto turinčio kuro charakteristikų palyginimas su mediena ir kitomis kuro rūšimis. Eksperimentų eigoje NO<sub>x</sub> mažinimui buvo pasitelkti pirminiai ir antriniai NO<sub>x</sub> mažinimo metodai.

Darbo pabaigoje pateikiami atliktų eksperimentinių tyrimų rezultatai. Ištirtų NO<sub>x</sub> koncentracijų redukavimo efektyvumai yra nurodomi grafiniu pavidalu. Jų rezultatai yra aprašyti ir analizuojami. Rezultatų apžvalgoje pateikiamas taikytų metodų tarpusavio efektyvumo palyginimas. Pateikiamos išvados dėl NO<sub>x</sub> redukavimo metodų efektyvumų. Įvertinta, kuriuos mažinimo metodus taikant galima deginti baldų pramonės gamybos atliekų granules, neviršijant direktyvose numatytų normų.

Jančiauskas, A. Fuel NO<sub>x</sub> reduction in combustion of high nitrogen-containing fuel. Master degree final project / tutor dr., assoc. professor Kęstutis Buinevičius; Kaunas University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Design, Department of Thermal and Nuclear Energy.

Research area and field: Energy engineering

Key words: nitrogen oxide, carbon monoxide, burning, furniture manufacturing waste pellets, boiler with moving grate

Kaunas, 2016. 51 p.

## **SUMMARY**

The topicality of the fuel NO<sub>x</sub> reduction is motivated in this paper. The harm of nitrogen oxides for people, fauna and flora are evaluated. A review of European Union directives of pollution reducing LAND 43-2013 that is valid at this moment and the future directive 2013/0442 is made.

In the theoretical part the source and formation mechanisms of nitrogen oxides are reviewed. Here you can find detailed information of wide and frequently used in practice primary and secondary reduction measures of nitrogen oxides. The advantages and disadvantages of these measures are discussed.

In methodology of this research work you can find all information about all measuring equipment, working principles and characteristics that were used during experiments. A combustion plant used in the experiment is described widely. For the experimental inquiry a research object – furniture manufacturing waste pellets was chosen. This material with high quantities of nitrogen was compared to wood and other fuel varieties. During experimental investigation a primary and secondary NO<sub>x</sub> reduction methods were exercised.

At the end of this paper experimental research results are presented. Examined effects of reduction of NO<sub>x</sub> reduction are plotted by graph. These results are described and analysed. A compare of methods effectiveness are plotted in a review of the results. A conclusion of various NO<sub>x</sub> reduction methods effectiveness is presented. A conclusion that determines NO<sub>x</sub> reduction effectiveness of various methods is made. An assessment of methods that allow the burning of furniture manufacturing waste pellets without exceeding pollution directives.

## Turinys

1.	TEMOS AKTUALUMAS .....	10
2.	DARBO TIKSLAS IR LITERATŪROS APŽVALGA .....	11
2.1	Darbo tikslas .....	11
2.2	Azoto oksidų įtaka gyvajai aplinkai .....	11
2.3	Azoto oksidų susidarymo mechanizmai .....	13
2.3.1	Kuro NO <sub>x</sub> .....	14
2.3.2	Terminiai NO <sub>x</sub> (Zeldovičiaus mechanizmas) .....	15
2.3.3	Greitieji NO <sub>x</sub> (Fenimoro mechanizmas) .....	16
2.4	Azoto oksidų mažinimo priemonės .....	17
2.4.1	Pirminės azoto oksidų mažinimo priemonės .....	18
2.4.2	Antrinės azoto oksidų mažinimo priemonės .....	21
3	TIRIAMOJO DARBO METODIKA .....	24
3.3	Tyrimų įranga .....	24
3.1.1	Tyrimų stendas .....	24
3.1.2	Matavimo priemonės .....	26
3.1.3	Tyrimų objektas .....	28
3.1.4	Tyrimų eiga .....	30
4	REZULTATAI .....	37
4.1.	Medienos ir baldų gamybos atliekų fizinių savybių ir emisijų tarpusavio palyginimas ....	37
4.2.	NO <sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, generuojant didelius CO kiekius kūrykloje .....	38
4.3.	NO <sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant recirkuliacinius dūmus į kūryklą .....	40
4.4.	NO <sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant vandens garus į pirminę degimo zoną .....	41
4.5.	NO <sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant vandenį į antrinę degimo zoną .....	42
4.5.	NO <sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant amoniaką į antrinę degimo zoną .....	43
4.6.	NO <sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant karbamidą į antrinę degimo zoną .....	44
4.7.	NO <sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant propano-butano dujas į antrinę degimo zoną ...	45
4.8.	Rezultatų apžvalga .....	46
5	IŠVADOS .....	49
6	LITERATŪRA .....	50

## Paveikslų sąrašas

2.3.1 pav. Azoto oksidų susidarymo keliai [7].....	14
2.3.2 pav. NO <sub>x</sub> priklausomybė nuo kure esančio azoto kiekio.....	14
2.3.3 pav. Azoto oksidų koncentracijos priklausomybė nuo dujų temperatūros, esant pastoviam stechiometriniam mišiniui 95% O <sub>2</sub> /5% N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> liepsnoje [11] .....	16
2.4.1 pav. Azoto oksidų mažinimo priemonių schema [14].....	18
2.4.2 pav. Selektyvusis katalitinis redukavimo būdas.....	22
2.4.3 pav. Selektyvusis nekatalitinis redukavimo būdas .....	23
3.1.1 pav. Judančio ardyno laboratorinio katilo šiluminė schema su termofikato cirkuliacijos kontūru.....	24
3.1.2 pav. UAB „Enerstena“ gamybos biokuro judančio ardyno kūryklos pjūvis (be katilo) .....	25
3.1.3 pav. Dūmų sudėties analizatorius Multilyzer NG su matavimo zonu.....	26
3.1.4 pav. Dūmų analizatoriaus matavimo taško vietos tyrimų metu. Kairėje pusėje – dūmų sudėties matavimas recirkuliaciniame kanale, dešinėje pusėje – iš katilo išeinančių dūmų sudėties matavimas.....	27
3.1.5 pav. Anemometras „MiniAir 20“ su zonu (kairėje) ir matavimo vieta I-inio oro kanale (dešinėje).....	28
3.1.6 pav. Įvairių kuro rūšių azoto kiekio palyginimas naudojamojoje masėje, %.....	30
3.1.7 pav. I ir II – inio orų tiekimo vietos.....	31
3.1.8 pav. Recirkuliacinių dūmų tiekimo schema .....	33
3.1.9 pav. Garo tiekimo sistema .....	34
3.1.10 pav. Reagento dozavimo sistema .....	35
3.1.11 pav. Dujų dozavimo sistema (kairėje) ir dujų skaitiklis Gallus 2000 (dešinėje).35	
4.1.1 pav. Azoto oksidų priklausomybė nuo kuro rūšies .....	38
4.2.1 pav. NO <sub>x</sub> priklausomybė nuo CO tiekiant pirminį ir antrinį orą .....	39
4.2.2 pav. NO <sub>x</sub> priklausomybė nuo CO tiekiant tik I-inį orą.....	39
4.3.1 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos pirminiame ore.....	40
4.3.2 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos antriniame ore.....	41
4.4.1 pav. NO <sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo tiekiamo garo kiekio.....	42
4.5.1 pav. NO <sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo tiekiamo vandens kiekio.....	43
4.6.1 pav. NO <sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo amoniako tirpalo kiekio .....	44



4.7.1 pav. NO <sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo tiekiamo karbamido tirpalo kiekio.....	45
4.8.1 pav. NO <sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo propano-butano dujų mišinio kiekio.....	46
4.9.1 pav. Išbandytų NO <sub>x</sub> koncentracijos mažinimo metodų efektyvumo palyginimas	47

### **Lentelių sąrašas**

3.1.1 Lentelė. „MiniAir 20“ zondo „Mini Probe 95.0005“ techninės charakteristikos....	28
3.1.2 Lentelė. Medienos atliekų susidarymo kiekiai Lietuvoje [19] .....	29
3.1.3 Lentelė. NO <sub>x</sub> , CO, O <sub>2</sub> priklausomybė nuo ruošiamo vandens temperatūros.....	32
4.1.1 Lentelė. Medienos ir baldų gamybos atliekų tarpusavio palyginimas .....	37
4.1.2 Lentelė. NO <sub>x</sub> redukavimo metodų efektyvumą, privalumų ir trūkumų palyginimas .....	47

## 1. TEMOS AKTUALUMAS

Pastaruosius kelerius metus stebima pasaulinių naftos kainų mažėjimo tendencija. Tačiau atkreipiant dėmesį į ilgesnį, kelių dešimtmečių laikotarpį matome, kad naftos kainos yra nepastovios. Remiantis pastarojo dešimtmečio biržų teikiamais duomenimis, pasaulinė naftos kaina kito keturiais kartais. Šios žaliavos kaina tiesiogiai daro įtaką dujų pardavimo kainoms tarptautinėse rinkose. Žinoma tai, kad Lietuvos Respublika visoje Europos Sąjungoje už dujas iš to paties užsienio tiekėjo moka brangiausiai. Šios ir kitos priežastys ilgainiui vertė ieškoti kitų, pigesnių ir patikimesnių, energijos gamybos žaliavų, tokių kaip biokuras.

Iš pradžių, kaip biokuras buvo naudojama mediena, tačiau ilgainiui pradėta ieškoti dar pigesnių alternatyvų. Padidėjo poreikis deginti tokias biokuro rūšis, kurios yra nepritaikytos įprastiems kieto kuro deginimo katilams. Šiuo metu medieną palaipsniui keičia tokios kuro rūšys kaip miško kirtimo atliekos, atliekinės žemės ūkio naudmenos (šiaudai, grūdų atsijos, žolės ir kt.), pramoninės veiklos atliekos, pavyzdžiui, baldų gamybos pramonės atliekos. Dažniausiai alternatyvių biokuro rūšių šilumingumas yra ekvivalentiškas medienai arba net didesnis. Tačiau norint deginti tokias kuro rūšis, kieto kuro katiluose atsiranda nemažai technologinių ir aplinkosauginių sudėtingumų. Augalinės kilmės biomasė neretai pasižymi dideliais azoto kiekiais, priklausančiais nuo augmenijos rūšies.

Lietuvos Respublikoje nuo 2008 m. sausio 1 dienos įsigaliojo direktyva 2001/80/EB „Dėl tam tikrų teršalų, išmetamų į orą iš didelių kurą deginančių įrenginių, kiekio apribojimo“, kurioje buvo nustatyti reikalavimai esamiems dideliems kurą deginantiems įrenginiams (galia virš 50 MW) ir kurie yra griežtesni už anksčiau Lietuvoje galiojusias normas. Nuo 2016 m. sausio 1 d. senoji direktyva nustojo galioti ir įsigaliojo naujoji Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2010/75/ES, patvirtinta 2010 m. lapkričio 24 d., kurioje sugriežtintos teršalų, išmetamų iš didelių deginimo įrenginių (DKDI), normos. Direktyva parengta pagal Europos Tarybos patvirtintą rekomendacinį dokumentą – Geriausi prieinami gamybos būdai (GPGB) dideliems deginimo įrenginiams („Integrated Pollution Prevention and Control, Best Available Technique for Large Combustion Plants“), kuriame pateikta taršos mažinimo būdų apžvalga, efektyvumas, taikymo patirtis. 2015 m. priimta nauja direktyva vidutinės galios įrenginiams (galia nuo 1 iki 50 MW). Šie reikalavimai įsigalios nuo 2018 m. gruodžio 20 d. Jie yra žymiai griežtesni už dabar Lietuvoje galiojančias normas vidutinės galios katilams LAND 43-2013.

Naujose direktyvose leidžiamos teršalų koncentracijos katilų degimo produktuose griežtėja nuo 2 iki 10 kartų, todėl tai didelis iššūkis Lietuvos energetikai. Naujų ekologinių normų įvedimas teršalų koncentracijoms rodo didelę kurą deginančių įrenginių taršos mažinimo svarbą.

## 2. DARBO TIKSLAS IR LITERATŪROS APŽVALGA

### 2.1 Darbo tikslas

Azoto oksidai, remiantis Kioto protokolu, priimti laikyti netiesioginiais šiltnamio efektą skatinančiais sukėlėjais. Azoto oksidai skatina ozono susidarymą vykstant fotocheminėms reakcijoms atmosferoje.  $\text{NO}_x$  skatina globalinį atšilimą, formuoja rūgščius lietus ir toksinius junginius. Azoto oksidų emisijos išlieka vis dar didele gamtosaugine problema. Alternatyvūs biokuro šaltiniai dažnai turi padidintus elementų (kalio, natrio, fosforo, sieros, chloro, azoto) kiekius. Priklausomai nuo to, kokio elemento koncentracija yra didesnė lyginant su mediena, galimi technologiniai ir gamtosauginiai sunkumai deginant tokios rūšies kurą. Kalis, natrio ir fosforas mažina pelenų lydymosi temperatūrą ir didina pelenų šlakavimosi riziką. Siera ir chloras spartina katilų ir kūryklos paviršių koroziją ir generuoja sieros ir chloro junginių emisijas. Elementas azotas katilų korozijos procesuose nedalyvauja, tačiau jo junginiai su deguonimi ( $\text{NO}_x$ ) yra ypač kenksmingi žmogaus organizmui. Dėl šios priežasties  $\text{NO}_x$  emisijos yra ribojamos LAND 43-2013 direktyvos.

Šio darbo tikslas yra ištirti kure esančio didelio kiekio azoto įtaką kuro oksidų susidarymui ir jų susidarymo dėsningumus. Taip pat, atlikti literatūros analizę ir eksperimentiniu būdu nustatyti tinkamiausius metodus kuro azoto oksidų mažinimui.

### 2.2 Azoto oksidų įtaka gyvajai aplinkai

Biokurą deginančių įrenginių darbas yra neatsiejamas nuo toksogenų generavimo. Priklausomai nuo kuro rūšies ir jo kokybės, degimo metu išsiskiria tam tikri kiekiai emisijų: azoto oksidai ( $\text{NO}_x$ ), sieros dioksidas ( $\text{SO}_2$ ), vanadžio oksidai ( $\text{V}_2\text{O}_x$ ), anglies monoksidas (CO), nepilno degimo produktai – angliavandeniliai ( $\text{C}_m\text{H}_n$ ), kietosios dalelės ir kiti atmosferą teršiantys junginiai. Nors visi be išimties paminėti teršalai, remiantis mokslinėmis publikacijomis, turi neigiamą įtaką gyvajai aplinkai, tačiau pastaruoju metu daug dėmesio yra skiriama  $\text{NO}_x$  teršalų mažinimui. Nuo 2016 metų sausio 1 dienos įsigalioja direktyva 2010/75/ES. Pagal nuo šių metų įsigaliojančias griežtesnes taršos normas, dideliems kurą deginantiems įrenginiams (DKDI), kurių galia siekia 50 MW ir daugiau, azoto oksidų norma griežtėja 2–3 kartus, priklausomai nuo įrenginio galios. Tai yra labai aktualu biokurą deginančioms katilinėms, kuriose yra deginama arba planuojama deginti daug azoto turinčią biomasę.

Pagrindiniai taršos šaltiniai – autotransportas ir energetiniai įrenginiai. Esant nekokybiškam degimui į atmosferą yra išmetami nepilno degimo produktai – angliavandeniliai

( $C_mH_n$ ) ir azoto junginiai – vykdoma antropogeninė oro tarša. Degimo metu, azoto atomas, veikiamas išorinės energijos, jungiasi su deguonimi sudarydamas azoto monoksidą (NO) ir dioksidą ( $NO_2$ ). Azoto monoksidas sudaro nuo 70 iki 90 % visų azoto oksidų kurą deginančiame įrenginyje, likusi dalis – azoto dioksidas. Į atmosferą išmesti angliavandeniliai ir azoto oksidas, vykstant fotocheminėms reakcijoms, jungiasi ir sudaro ozoną, įvairius radikalus, peroksidą – susidaro fotocheminis smogas [1]. Junginiai mažina matomumą, sulaiko ultravioletinius spindulius. Verta paminėti, kad azoto dioksidas ( $NO_2$ ) yra stabilesnis ir kenksmingesnis už azoto monoksidą. Atkreipiant į tai dėmesį, matuojant  $NO_x$ , teršalų matavimo prietaisuose automatiškai atliekama NO daugyba iš aproksimuojančių koeficientų, konvertuojant rezultatus į  $NO_2$ . Šių dviejų skaičių sumą priimta žymėti  $NO_x$ .

Azoto oksidai gali patekti į žmogaus organizmą keliais būdais: per kvėpavimo takus, per virškinamąjį traktą ir per odą absorbcijos būdu. Galimi vėžiniai susirgimai, kvėpavimo organų sutrikimai, silpnėja imunitetas, todėl mažėja atsparumas infekciniams susirgimams. Azoto oksidas mažina arterinį kraujospūdį, sukelia neurologines ligas. NO ir  $NO_2$  dirgina viršutinius kvėpavimo organus ir sukelia kosulį. Azoto oksidai per plaučius patenka į kraują ir jungiasi su hemoglobinu, kuris organizmą aprūpina deguonimi. Hemoglobinas lengviau prisijungia  $NO_2$  nei  $O_2$ . Hemoglobinas prisijungęs azoto dioksidą tampa methemoglobinu. Užimant azoto dioksidui deguonies vietą hemoglobine, ji nebeatlieka organizmo aprūpinimo deguonimi funkcijos, taip pat kaip ir anglies dioksido šalinimo funkcijos. Esant deguonies nepakankamumui ir anglies monoksido organizme koncentracijos didėjimui, audiniai nuodijami. Priklausomai nuo  $NO_2$  koncentracijos, apsinuodijimo simptomai ryškėja: svaigsta galva, prarandama sąmonė, sustoja gyvybinės funkcijos.

Azoto dioksidas, reaguodamas su vandeniu, sudaro rūgštinį ( $pH < 7$ ) tirpalą. Šis tirpalas atmosferoje sudaro rūgštinius lietus. Rūgštinius lietus augmeniją veikia dvejopai. Pirmiausia, rūgštinis tirpalas ardo augmenijos lapų paviršiaus struktūrą, pažeisdamas juose esančių ląstelių sienelės – plazminės membranas, atsakingas už medžiagų apykaitą [2]. Ilgalaikis  $NO_2$  poveikis, esant koncentracijai 2–6  $mg/m^3$ , sukelia chlorozę, augalai meta lapus ir spyglius, tampa neatsparūs temperatūros pokyčiams ir parazitams. Nevykdoma fotosintezė ir įvyksta ląstelių mirtis. Sutrinka augalų tarpusavio simbiozė. Rūgštinius lietus dirvožemyje suriša mineralines medžiagas, todėl nebegali vykti ląstelių dalijimasis – mitozė.

Paveikiama ne tik augalija. Ežerų vandens terpė rūgštėja, nyksta vandens gyvūnija, suardoma ekologinė pusiausvyra. Ežerai tampa skaidrūs, nes rūgštinė terpė netinkama daugintis nei prokariotams, nei eukariotams. Esant vandenilio potencialui žemiau 4,5, neišgyvena dauguma žuvų [3], o rūgštis vandenyje slopina fermentų gamybą, kurie būtini žuvų lervoms.

Didelis vandenilio potencialas didina aliuminio koncentraciją vandens telkiniuose, todėl kai kurių žuvų žiaunos apsineša gleivėmis. Taip pat, slopinamas fitoplanktono augimas, dėl to kenčia juo mintantys gyvūnai [4]. Mažiausiai atsparūs yra moliuskai, vėžiai, upėtakiai, baliniai vėžiai. Dirvoje esantis vandenilio potencialas keičiasi, įvyksta fermentų denatūracija, todėl rūgštinėje terpėje žūsta smulkieji bestuburiai, mažėja dirvos derlingumas.

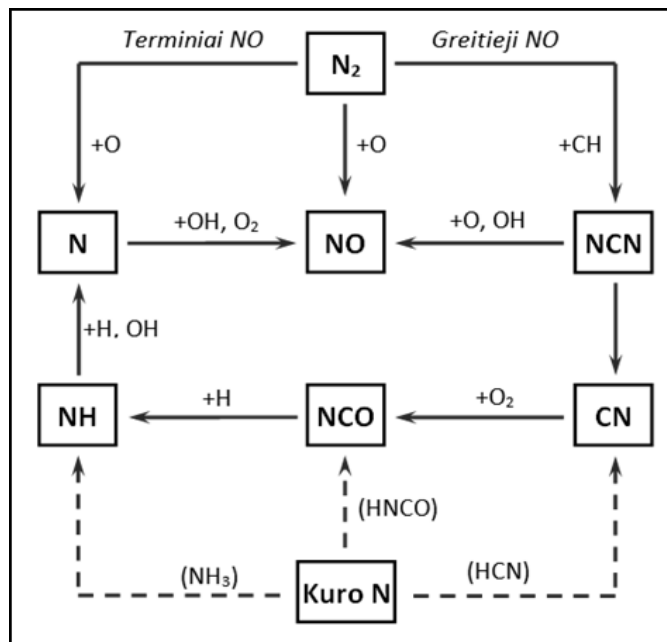
Dėl rūgštinio lietaus pagreitėja vandentiekio sistemos korozija, didėja metalų koncentracija geriamajame vandenyje. Tai gali sukelti neurologines problemas, lėtinančias protinį vystymąsi bei sukelti virškinamojo trakto ligas [5]. Vienu metu Švedijoje vandentiekio vanduo buvo toks užterštas variu, kad jį geriant plaukai įgaudavo žalią atspalvį [6]. Miestuose vyksta greitesnė pastatų, paminklų, meno kūrinių korozija bei irimas.

### **2.3 Azoto oksidų susidarymo mechanizmai**

Azoto oksidai ( $\text{NO}_x$ ) yra įvairūs azoto ir deguonies junginiai, kurių oksidacijos laipsnis gali svyruoti nuo +1 iki +5. Į azoto oksidų grupę įeina šie junginiai:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Kuro degimo metu daugiausiai susidaro azoto monoksidas ( $\text{NO}$ ). Jo kiekis, lyginant nuo bendros  $\text{NO}$  ir  $\text{NO}_2$  masės, siekia apie 80 %. Kaip matome iš aukščiau pateiktų junginių variacijų, azoto oksido molekulę sudaro du atomai – azotas ir oksidacijos reakcijai palaikyti skirtas deguonis. Degimo reakcijos metu elemento azoto šaltiniai yra kuras ir oras. Kure azotas yra surištas įvairiuose junginiuose, kuriems skylant, degimo reakcijos metu, jis praranda molekulinį ryšius. Oras degimo reakcijos metu naudojamas kaip oksidatorius – deguonies šaltinis. Orą sudaro du pagrindiniai elementai:  $\text{N}_2$  ir  $\text{O}_2$ . Jie užima atitinkamai 78% ir 21% tūrio dalis. Azoto oksidų susidarymo mechanizmai yra labai sudėtingi. Literatūroje nurodomi trys azoto oksidų susidarymo mechanizmai

- 1) Kuro  $\text{NO}$ ;
- 2) Terminiai  $\text{NO}_x$  (Zeldovičiaus mechanizmas);
- 3) Greitieji  $\text{NO}$  (Fenimoro mechanizmas).

$\text{NO}_x$  susidarymo metu vyksta įvairiausios reakcijos. Šių reakcijų skaičius yra žymiai didesnis ir sudėtingesnis nei pateikiama literatūroje. Supaprastintas azoto oksidų susidarymo mechanizmų grafinis atvaizdavimas pateikiamas 2.3.1 paveiksle.

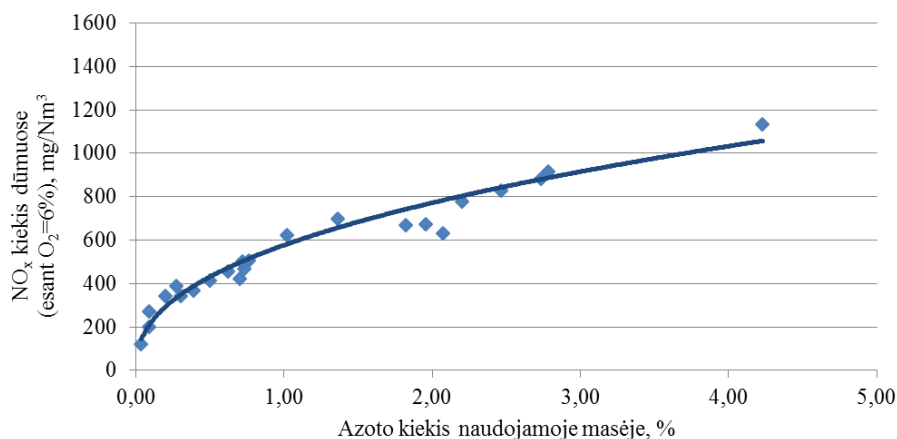


2.3.1 pav. Azoto oksidų susidarymo keliai [7]

Kaip matome pateiktame 2.3.1 paveiksle, terminiai, greitieji ir kuro NO<sub>x</sub> susidaro esant skirtingoms reakcijoms. Priklausomai nuo degimo sąlygų ir elemento azoto šaltinio, reakcijos vyksta skirtingais susidarymo keliais.

### 2.3.1 Kuro NO<sub>x</sub>

Kuro azoto oksidai formuojasi išskirtinai tik iš kure esančio azoto. Yra įvertinta, kad jie sudaro net 80 % visų azoto oksidų degimo proceso metu [8]. Visos organinės kietojo biokuro rūšys savo sudėtyje turi tam tikrą kiekį azoto. Remiantis daugkartiniais įvairių, daug azoto turinčių kuro rūšių tyrimais buvo rastas ryšys tarp azoto kiekio ir NO<sub>x</sub> kiekio dūmuose. Kuo N dalis naudojamojoje kuro masėje yra didesnė, tuo didesnę NO<sub>x</sub> koncentraciją dūmuose galima prognozuoti (2.3.2 paveikslas).

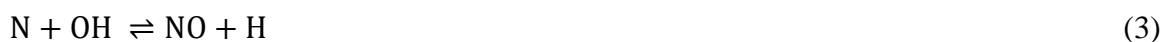


2.3.2 pav. NO<sub>x</sub> priklausomybė nuo kure esančio azoto kiekio

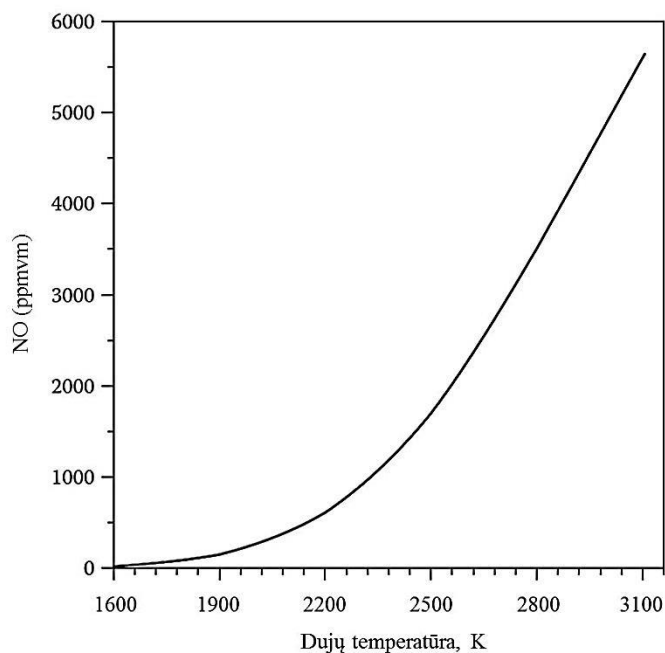
Azotas yra surištas organinėse medžiagose. Šias medžiagas deginant, organiniai junginiai skyla, taip atskirdami azoto atomą. Vykstant degimui, kure esantis azotas pasiskirsto į du šaltinius – lakiosiose medžiagose esantį azotą ir nepilnai sudegusioje anglyje esantį azotą. Lakiosiose medžiagose esančių junginių sudėtis labiausiai priklauso nuo kuro struktūros ir temperatūros. Biomasės lengvieji azoto junginiai gali būti išlaisvinti tiesiogiai iš kietosios masės. Vandenilio cianidas (HCN) oksiduojamas į NO per tarpinius aminus arba, priklausomai nuo stochiometrinio santykio ar kure esančios azoto koncentracijos, konvertuojamas į N<sub>2</sub>. Reakcijų metu vyksta NO rekombinacija, kartu su kitomis azoto turinčiomis rūšimis. Likusi azoto dalis anglyje ir suodžiuose heterogeninių reakcijų metu oksiduojasi į NO ir N<sub>2</sub>. Esant aukštomis temperatūroms, sukuriama lengvesni komponentai, tokie kaip vandenilio cianidas. Veikiami angliavandenilių radikalų, susiformavę azoto oksidai gali būti redukuoti į CHN arba N<sub>2</sub>, vykstant paviršinėms reakcijoms ant anglies arba suodžių paviršių [9]. NO<sub>x</sub> dažniausiai susidaro iš lakiųjų, azoto turinčių junginių, tokių kaip NH<sub>3</sub>, HCN. Esant žemesnėms temperatūroms (1100 K), pirolizės metu išsiskiria dideli kiekiai vandenilio cianido, amoniako (NH<sub>3</sub>) ir izocianato rūgšties (HNCO) kiekiai. Esant šioms sąlygoms, ypač aktyviai vyksta kure esančio azoto konversija į azoto oksidus [8, 9]. Kiti azoto oksidų formavimosi mechanizmai esant įprastoms kuro deginimo priemonėms yra nereikšmingi.

### 2.3.2 Terminiai NO<sub>x</sub> (Zeldovičiaus mechanizmas)

Antrasis NO<sub>x</sub> formavimosi priežasčių sandas yra terminiai azoto oksidai. Jų formavimosi mechanizmą piimta vadinti Zeldovičiaus mechanizmu. Šis mechanizmas vyksta esant šioms reakcijoms [10]:



Pirmoji lygtis (1) rodo, kad reakcijai vykti reikia didelio energijos kiekio, todėl azoto oksidų formavimasis yra įmanomas tik esant ypač aukštomis temperatūroms (1800 K) [9]. NO<sub>x</sub> formavimosi pradžia neturi griežtai apibrėžtos ribos, todėl ši temperatūra gali būti ir ženkliai žemesnė (1400–1600 K). Šios endoterminės reakcijos metu, formuojantis NO<sub>x</sub>, sunaudojama 90,4 kJ mol<sup>-1</sup> (298 K) energijos. Reakcijos sparta ir kartu azoto oksidų koncentracija didėja eksponentiškai, priklausomai nuo temperatūros (2.3.2 paveikslas).



2.3.3 pav. Azoto oksidų koncentracijos priklausomybė nuo dujų temperatūros, esant pastoviam stochiometriniam mišiniui 95% O<sub>2</sub>/5% N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> liepsnoje [11]

2.3.3 paveiksle matome degimo temperatūros įtaką terminių azoto oksidų susidarymo kiekiams. Esant degimo temperatūrai iki 1600 K, terminių azoto oksidų susidarančių kiekių galima nepaisyti [8]. Viršijus šią temperatūrą, degimo metu susidarančių azoto oksidų kiekiai didėja geometrine progresija. Daugelis terminių azoto oksidų mažinimo priemonių yra pagrįstos liepsnos temperatūros mažinimu.

Biomasės deginimui dažniausiai naudojamos yra judančio ardyno ir verdančio sluoksnio kūryklos. Pramoninėse judančio ardyno kūryklose temperatūra vyrauja 1100–1400 K, verdančio sluoksnio žemesnės (1100 K) temperatūros tarpe. Nurodytos temperatūros yra iš esmės žemos, todėl terminių azoto oksidų formavimasis yra menkas ir jų įtakos bendram NO<sub>x</sub> emisijų formavimuisi galima nevertinti.

### 2.3.3 Greitieji NO<sub>x</sub> (Fenimoro mechanizmas)

Trečiasis NO<sub>x</sub> formavimosi priežasčių sandas yra greitieji azoto oksidai. Greitieji azoto oksidai susidaro aktyviesiems angliavandenilių (CH) radikalams veikiant N<sub>2</sub> trigubą ryšį (4) [12].



Arba N<sub>2</sub>O generavimo mechanizmas kuriamas reakcijos (4):





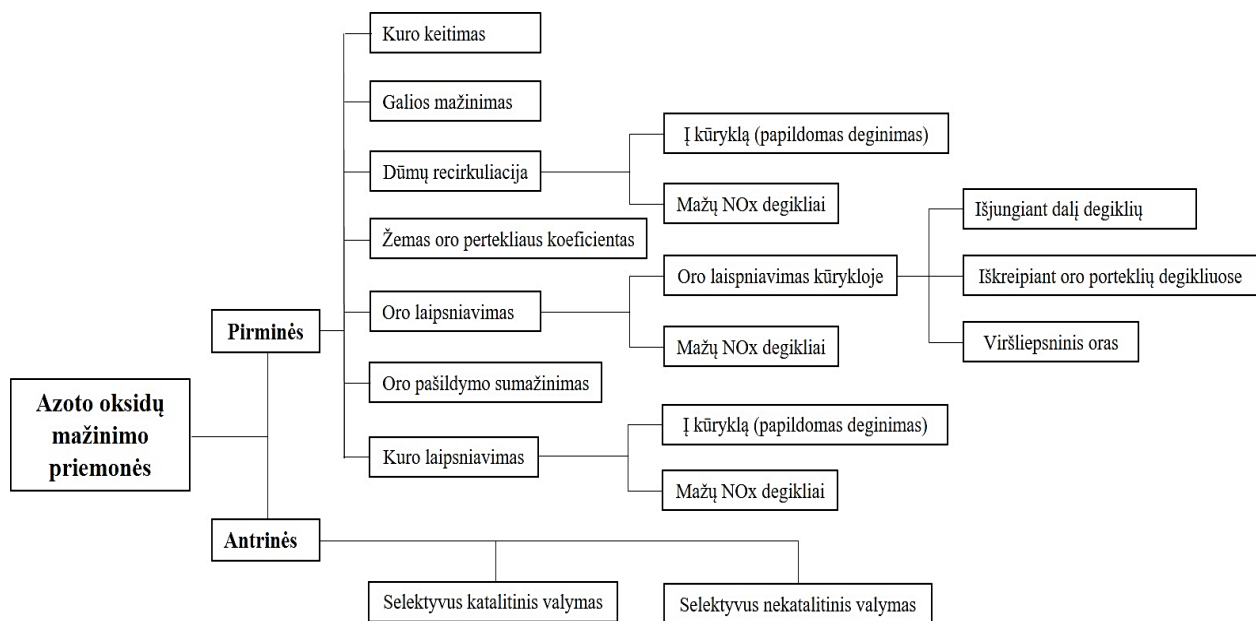
Aukščiau aprašyti reaktyvūs azoto junginiai (NCN, N<sub>2</sub>O) vėliau gali būti oksiduojami į NO arba grįžti į pradinę N<sub>2</sub> formą priklausomai nuo reakcijos sąlygų. Greitųjų azoto oksidų formavimosi sparta mažai priklauso nuo temperatūros [13].

## 2.4 Azoto oksidų mažinimo priemonės

Europos Komisijos pateiktuose energetikos planuose yra nurodyta, kad 2050 m. planuojama išgauti 100 % poreikiams tenkinti reikalingos energijos iš atsinaujinančių šaltinių, kurių trečdalį sudarys energija išgaunama iš biomasės. Vienas labiausiai paplitusių atsinaujinančios energijos šaltinių šiaurės, vidurio ir rytų Europoje yra biokuras. Naudojant šį šaltinį energijos gamybai neišvengiamai susidaro tam tikri kiekiai emisijų. Šių emisijų taršos normas reglamentuoja Europos Sąjungos taršos mažinimo direktyvos.

Kiekviena Europos Sąjungos valstybė narė pati pasirenka sau tinkamiausią ir priimtinausią teršalų, įskaitant ir NO<sub>x</sub>, mažinimo būdą. Taikomi metodai priklauso nuo techninių ir finansinių galimybių. Pavyzdžiui, šalims, kurių bendras vidaus produktas (BVP) vienam gyventojui žemas (vidurio ir rytų Europa, Balkanų šalys), yra ekonomiškai netikslinga taikyti brangius NO<sub>x</sub> mažinimo metodus. Šie metodai tik dar labiau padidins galutiniam vartotojui tiekiamos energijos kainą. Vakarų šalys, kurių BVP vienam gyventojui yra aukštas, gali taikyti geriausias prieinamas energijos gamybos būdus (GPGB). Investavimas į šias prevencines priemones ilgalaikėje perspektyvoje sumažins šalies išlaidas sveikatos apsaugos srityje.

NO<sub>x</sub> mažinimo metodai susideda iš daugybės kompleksinių priemonių. Azoto oksidų mažinimo priemonės yra skirstomos į dvi grupes: pirmines ir antrines NO<sub>x</sub> koncentracijų mažinimo priemones (2.4.1 pav.) [14]. Pirminiai azoto oksidų koncentracijų mažinimo metodai pasitelkia prevencines NO<sub>x</sub> mažinimo priemones. Jų veikimo principas yra pagrįstas azoto oksidų koncentracijos mažinimu jų formavimosi etapo metu. NO<sub>x</sub> koncentracijos mažinamos pasitelkiant iš anksto numatytą kūryklos konstrukciją: oro/kuro tiekimo vieta kūrykloje, pirminio/antrinio oro kiekiai, kuro sudėtis. Šių priemonių taikymas katilo eksploatavimo metu nereikalauja reikšmingų energetinių ir finansinių resursų. Antrinės priemonės, dažnai vadinamos „vamzdžio galo“ priemonėmis. Tai priemonės, kurios reikalauja sudėtingų ir brangių įrenginių (SKV, SNKV metodai) ir cheminių reagentų (NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>CO ir kiti). Šių priemonių naudojimas, katilinės eksploatavimo metu, reikalauja didelių finansinių išlaidų. Reikia palaikyti periodinę įrenginių priežiūrą, atlikti techninį aptarnavimą, pirkti chemikalus. Metodai smulkiau skirstomi 2.4.1 paveiksle.



2.4.1 pav. Azoto oksidų mažinimo priemonių schema [14]

$\text{NO}_x$  formavimosi ir skilimo sparta priklauso nuo išlaikymo laiko, temperatūros, oro kiekio, kure esančio azoto kiekio ir kuro sudėties. Priklausomai nuo esamos situacijos, šilumos ūkyje ir techninių bei finansinių galimybių, pasirenkamas tinkamiausias  $\text{NO}_x$  mažinimo metodas.

## 2.4.1 Pirminės azoto oksidų mažinimo priemonės

### 2.4.1.1 Kuro keitimas arba maišymas

Kuro keitimas arba maišymas su mažiau azoto turinčiu kuru yra pati paprasčiausia ir lengviausiai taikytina  $\text{NO}_x$  mažinimo priemonė. Azoto oksidų kiekis priklauso nuo kure esančio azoto kiekio (žiūrėti 2.3.1 skyrių *Kuro NO*). Keičiant kurą kita, mažiau azoto turinčia rūšimi kuro azoto oksidų koncentracija sumažės. Jeigu naudojamame kure esančio azoto kiekį sumažinsime nuo 2 % iki 1 %,  $\text{NO}_x$  koncentracija sumažės 25 % (2.3.2 paveikslas).

Keičiant arba maišant kuro rūšis svarbu atkreipti dėmesį į technologines galimybes. Būtina, kad keičiamas arba maišomas kuras būtų tų pačių fizikinių savybių. Priklausomai nuo kuro rūšies, ypač svarbu atkreipti dėmesį į kuro sudėtį, frakcijos dydį (kietam kurui), klampumą (skystam kurui) ir kitus aspektus. Tai labai parankus būdas mažinti azoto oksidų koncentraciją, tačiau praktinės galimybės yra mažos. Dažniausiai katilų kūrenimui jau būna parinkta pati optimaliausia sąnaudų atžvilgiu kuro rūšis, todėl retai pasitaiko galimybės pakeisti kuro rūšį kita,

mažiau azoto turinčia rūšimi. Esant didelėms išlaidoms katilinės suminimas metiniams mokesčiams už atmosferos teršimą toksogenais kuro keitimas arba maišymas yra svarstytinas.

#### 2.4.1.2 Galios mažinimas

Pati paprasčiausia NO<sub>x</sub> emisijų mažinimo priemonė yra mažinti kurą deginančio įrenginio galią. Remiantis azoto oksidų kiekio skaičiavimo formule (6 formulė) [15], NO<sub>x</sub> toksogenų kiekis tiesiogiai priklauso nuo katilo galios.

$$M_{\text{NO}_2} = 10^{-3} \cdot B \cdot Q_{\text{ž}}^n \cdot K_{\text{NO}_2} (1 - \beta) \quad (6)$$

Čia  $M_{\text{NO}_2}$  – azoto oksidų kiekis dūmuose, g/s;

$B$  – per sekundę vieno katilo sunaudojamas kuro kiekis, kg/s;

$Q_{\text{ž}}^n$  – kuro naudojamosios masės žemutinė degimo šiluma, kJ/kg;

$K_{\text{NO}_2}$  – parametras, apibūdinantis susidarančių azoto oksidų kiekį, tenkantį 1 GJ šilumos, kg/GJ;

$\beta$  – koeficientas, įvertinantis azoto oksidų susidarymo sumažėjimą dėl panaudotų techninių priemonių.

Remiantis azoto oksidų kiekio skaičiavimo formule matome, kad azoto oksidų kiekis dūmuose yra proporcingas katilo sunaudojamam kuro kiekiui per sekundę. Suvartojamas kuro kiekis per sekundę skaičiuojamas pagal 7 formulę [15].

$$B = \frac{D(H_g - H_{m.v.}) \cdot 100}{Q_{\text{ž}}^n \cdot \eta} \quad (7)$$

čia  $D$  - katilo našumas, kg/s;

$\eta$  - katilo naudingumo koeficientas, %;

$Q_{\text{ž}}^n$  – kuro žemutinis šilumingumas;

$H_{m.v.}$  – katilo papildymo vandens entalpija, kJ/kg;

$H_g$  – garo entalpija, kJ/kg.

Suvartojamas kuro kiekis per sekundę katile tiesiogiai priklauso nuo katilo našumo (galios). Sumažinus katilo šiluminę galią, tiek pat kartų sumažės sunaudojamo kuro kiekis. Dėl šios priežasties tiek pat kartų sumažės ir išmetamų į aplinką NO<sub>x</sub> toksogenų kiekis. Dėl didelių energijos poreikių šis metodas yra retai taikomas.

### 2.4.1.3 Žemas oro pertekliaus koeficientas

Įvairiuose moksliniuose šaltiniuose yra atkreipiamas dėmesys į oro pertekliaus įtaką azoto oksidų koncentracijoms [8, 9, 11]. Esant mažam deguonies pertekliui, kai  $\alpha$  yra lygus nuo 0,9 iki 1,0, galima pasiekti labai gerų rezultatų mažinant  $\text{NO}_x$ . Kai deguonies kiekis skirtas degimui yra lygus teoriniam kiekiui, dėl nepakankamos sudegimo kokybės generuojasi tam tikras kiekis anglies monoksido (CO). Esant pakankamai aukštai temperatūrai, susimaišymui ir išlaikymo laikui, įvyksta konversija tarp CO ir  $\text{NO}_x$ . Anglies monoksidas redukuoja degimo metu susidariusius azoto oksidus. Esant deguonies pertekliui didesniau už 1,0, anglies monoksido koncentracija mažėja, tačiau azoto oksidų koncentracija didėja. Taip vyksta rinkimasis tarp dviejų toksogenų (CO ir  $\text{NO}_x$ ). Kadangi literatūroje [15] yra pabrėžiama  $\text{NO}_x$  didesnė žala nei CO, esant galimybei, renkama modifikuoti degimą, tiekiant orą su trūkumu. Šis mažinimo būdas nuo 2017 metų liepos 1 d. yra ypatingai parankus įsigaliojus vidutinių kurą deginančių įrenginių (VKDI) direktyvai 2013/0442, kurioje yra numatyta visiškai neriboti anglies monoksido koncentracijos išmetamuose dūmuose.

### 2.4.1.4 Dūmų recirkuliacija ir oro pašildymo sumažinimas

Dūmų recirkuliacija ir oro pašildymo sumažinimas  $\text{NO}_x$  iš esmės redukuoja tuo pačiu principu – temperatūros mažinimu. Tiekiant recirkuliacinius dūmus atgal į kūryklą, yra sumažinamas deguonies kiekis ir atšaldomas fakelas, tačiau išlaikomas tas pats dujų tūris. Dėl deguonies trūkumo atsiranda dvi pasekmės: 1) sumažėja degimo temperatūra, todėl išvengiama terminių azoto oksidų susidarymo; 2) recirkuliuojamuose dūmuose yra nedidelė dalis nepilno degimo produktų ( $\text{C}_x\text{H}_y$ , CO), kurie dalinai redukuoja azoto oksidų koncentraciją. Recirkuliaciniai dūmai - tai degimo proceso šalutiniai produktai. Dūmų sudėtyje yra mažas kiekis deguonies. Įprastai biokuro katilinėse iš katilo išeinančiuose dūmuose yra palaikomas pastovus 6 % deguonies kiekis. Šis teorinis kiekis užtikrina efektyviausią oro pertekliaus koeficientą t.y.  $\alpha = 1,4$ .

Sumažinus tiekiamo oro temperatūrą dėl mažesnės dujų mišinio šiluminės energijos, sumažėja liepsnos temperatūra. Esant žemesnei temperatūrai, mažėja terminių azoto oksidų kiekis (žiūrėti 2.3.2 skyrių *Terminiai  $\text{NO}_x$* ).

### 2.4.1.5 Kuro ir oro laipsniavimas

Kuro ir oro laipsniavimą degimo metu yra priimta vadinti pakopiniu arba kaskadiniu deginimu. Šios priemonės tikslas yra sukurti atskiras degimo zonas. Dažniausiai atskiros degimo zonos skaidomos į dvi dalis: I-ąją degimo zoną ir II-ąją degimo zonas. I-ojoje degimo zonoje sukuriama *riebus* mišinys ( $\alpha = 0,9$ ), kuomet tiekiamo oro kiekis yra mažesnis už teorinį oro kiekį, skirtą degimui palaikyti. II-ojoje degimo zonoje sukuriama *liesas* mišinys ( $\alpha = 1,1$ ), kuomet tiekiamo oro kiekis yra didesnis už teorinį oro kiekį, skirtą degimui palaikyti [16]. Toks pats *riebaus* ir *lieso* mišinio sukūrimas yra įmanomas dozuoiant kuro kiekį.

I-ojoje degimo zonoje, esant nepakankamam oro kiekiui, formuojasi nepilno degimo produktai ( $C_xH_y$ , CO). Šie produktai yra labai aktyvūs, todėl neleisdami azotui oksiduotis redukuoja  $NO_x$ .

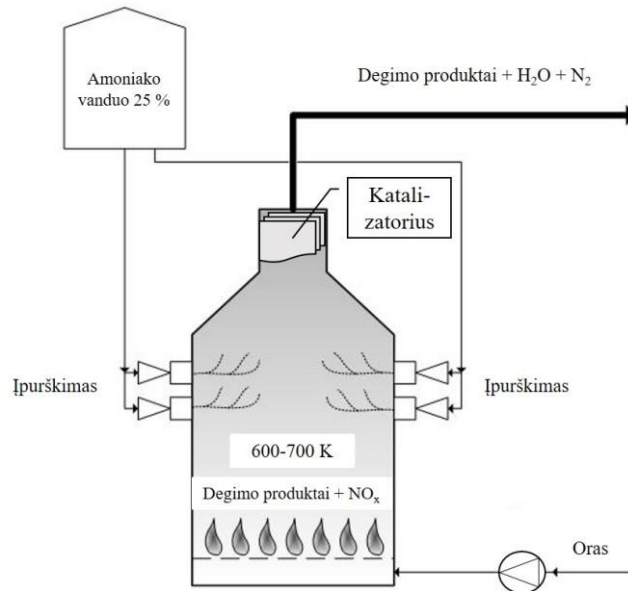
### 2.4.2 Antrinės azoto oksidų mažinimo priemonės

Antrinės azoto oksidų mažinimo priemonės dar kitaip yra vadinamos „vamzdžio galo“ priemonėmis. Tai efektyvios priemonės, kurios gali būti realizuojamos tik rekonstruojant esamą katilą arba kuriant naująjį. Šios priemonės yra skirtos sumažinti jau susikūrusius  $NO_x$ . Dažniausiai yra taikomos dvi antrinės azoto oksidų mažinimo priemonės: 1) Selektyvus katalitinis valymas (SKV), 2) Selektyvus nekatalitinis valymas (SNKV). Tai šiuo metu plačiausiai naudojamos priemonės  $NO_x$  mažinimui.

#### 2.4.2.1 Selektyvus katalitinis valymas

Selektyvus katalitinis valymo (SKV) procesas yra pagrįstas selektyvine azoto oksidų deoksidacija, naudojant amoniaką ( $NH_3$ ) arba karbamidą ( $NH_4CO$ ). Ši reakcija vyksta ant didelio ploto katalitinio paviršiaus (2.4.2 paveikslas). Esant katalizatoriui, SKV priemonei pakanka sąlyginai žemos (600 – 700 K) temperatūros. Esant šioms temperatūroms, šis valymo metodas dar vadinamas žematemperatūre azoto oksidų katalitine radukcija. Šios priemonės privalumas yra išliekantis aukštas valymo efektyvumas, keičiantis katilo apkrovimams. Kintant katilo apkrovimams, dūmų temperatūra už ekonomizerio, kur įprastai įrengiamas įrenginys, keičiasi labai mažai [15].

Kaip redukcinis SKV agentas dažniausiai naudojamas 25 % koncentracijos amoniako vanduo.



2.4.2 pav. Selektyvusis katalitinis redukavimo būdas

Amoniakos vanduo arba karbamido tirpalas yra įpurškiamas į liepsną kūryklos viduje. SKV proceso metu į liepsną įpurškiamas ir sumaišomas su išmetamosiose dujose esančiais  $\text{NO}_x$ . Dujų mišinys toliau tiekiamas į katalizatorių. Ant katalizatoriaus paviršiaus  $\text{NO}_x$  ir  $\text{NH}_3$  difunduoja į  $\text{N}_2$  ir  $\text{H}_2\text{O}$ . Vyksta reakcijos aprašytos 2.4.2.2 skyriuje. Naudojant tiek karbamidą, tiek amoniaką gaunami nekenksmingi reakcijų šalutiniai produktai:  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ .

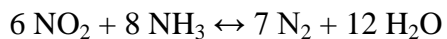
SKV  $\text{NO}_x$  koncentracijų mažinimo priemonė yra labai efektyvi. SKV sistemos efektyvumas siekia iki 90 % [15]. Šis efektyvumas yra išgaunamas tik laboratorinėmis sąlygomis, nes rinkoje siūlomų SKV sistemų, skirtų biokuro katilinėms, efektyvumas siekia tik 30–50 %, o jų įrengimas ir eksploatavimas reikalauja didelių materialinių išteklių. Dėl sieros poveikio ant katalizatorių paviršiaus vyksta destruktinės reakcijos, todėl ilgainiui jis praranda savo fizines savybes. Pro katalizatorių praėjęs ir nesureagavęs amoniakas reaguoja su sieros anhidridu sudarydamas amonio hidrosulfatą ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ). Dėl  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  poveikio eksploatavimo trukmė yra nedidesnė nei 3 metai [15].

#### 2.4.2.2 Selektyvus nekatalitinis valymas

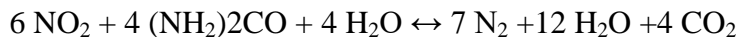
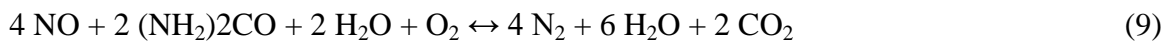
Priešingai nei selektyviuose katalitiniuose valymo įrenginiuose, selektyvaus nekatalitinio valymo (SNKV) įrenginiuose yra nenaudojamas katalizatorius. Selektivaus nekatalitinio valymo metu naudojami dviejų rūšių reagentai: amoniakas  $\text{NH}_3$  (8) arba karbamidas  $\text{NH}_4\text{CO}$  (9).

Redukcijos reakcijos prasideda 1200 K temperatūroje. Priklausomai nuo to, kuris reagentas  $\text{NO}_x$  redukcijai yra naudojamas, vyksta šios reakcijos:

- 1) naudojant amoniaką:



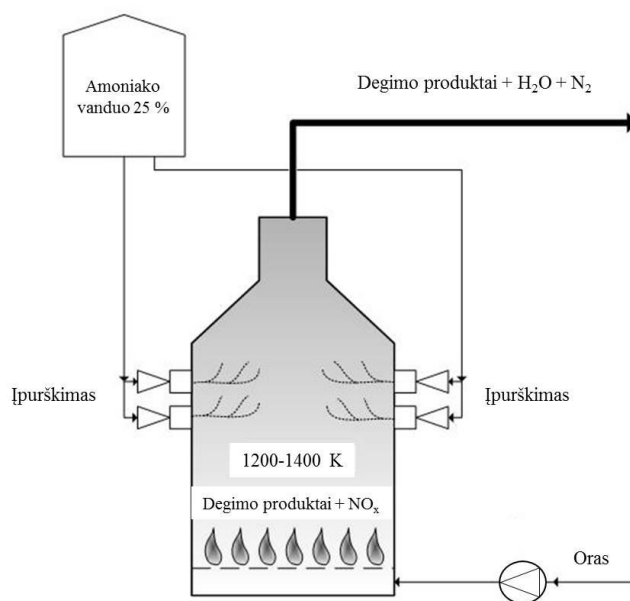
2) naudojant karbamido tirpalą:



Svarbu palaikyti tikslią ir pastovią reakcijos temperatūrą (1200 K). Esant per žemai temperatūrai, reakcijos greitis sumažėja, dėl to  $\text{NO}_x$  ir nespėjusio sureaguoti  $\text{NH}_3$  koncentracija dūmuose padidėja. Jei temperatūra yra per didelė, vyksta nepageidaujama reakcija aprašyta 10 formulėje:



Reagentas amoniakas ( $\text{NH}_3$ ) pats pradeda disocijuoti į atominį azotą, kuris aukštoje temperatūroje oksiduojasi. Tokiu atveju azoto oksidų koncentracija dūmuose tik didėja. Redukcinės reakcijos vyksta degimo kameros viduje (2.4.3 paveikslas), amoniako įpurškimo zonose, todėl kintant katilo našumui sunku išlaikyti pastovią temperatūrą.



2.4.3 pav. Selektyvusis nekatalitinis redukavimo būdas

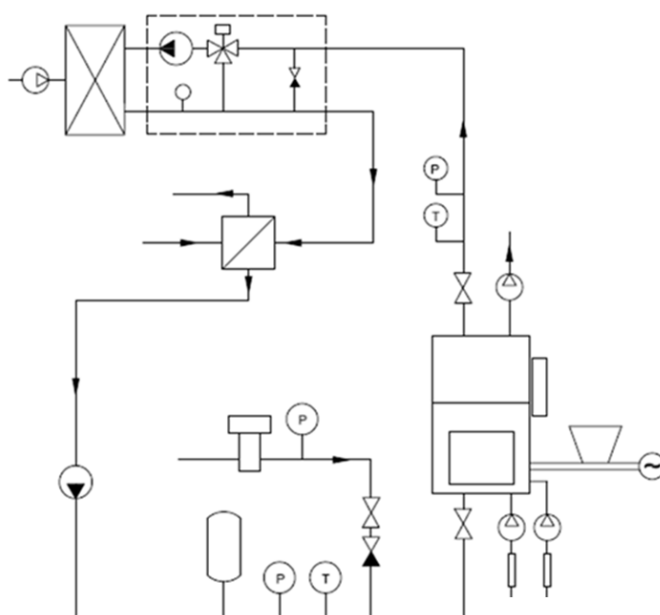
Labai svarbu kokybiškai sumaišyti  $\text{NH}_3$  su dūmų tūriu, kad jame esantis  $\text{NO}_x$  sureaguotų. Nesureagavęs amoniakas reaguoja su sieros anhidridu bei vandens garais ir sudaro amonio hidrosulfatą ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ). Hidrosulfatas padengia šilumokaičių paviršius ir didina aerodinaminį pasipriešinimą ir šiluminę varžą, taip mažindamas katilo efektyvumą.

### 3 TIRIAMOJO DARBO METODIKA

#### 3.3 Tyrimų įranga

##### 3.1.1 Tyrimų standas

Tyrimai buvo atliekami naudojantis Kauno Technologijos Universiteto, Šilumos ir atomo energetikos katedros, kuro degimo laboratorijoje esančiu kieto kuro, judančio ardyno, katilu. Laboratorijoje yra sumontuotas 50 kW šiluminės galios automatizuotas centrinio šildymo katilas (3.1.1 paveikslėlis).

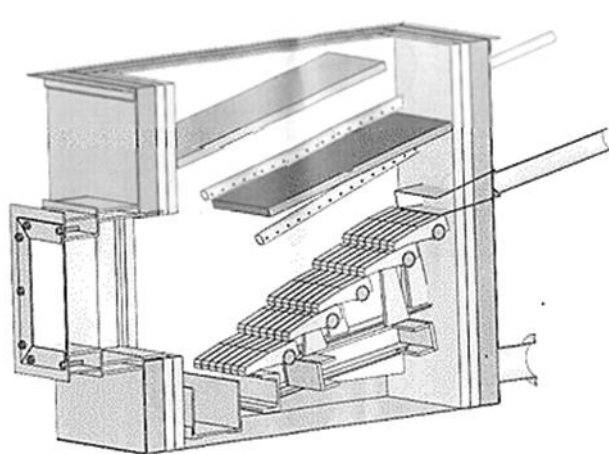


3.1.1 pav. Judančio ardyno laboratorinio katilo šiluminė schema su termofikato cirkuliacijos kontūru

Šis katilas turi visus technologinius elementus leidžiančius imituoti kieto kuro pramoninio judančio ardyno katilo veikimą: atskirai reguliuojamą I-inio ir II-inio oro tiekiamą, pastovią išlaikomą trauką išmetamajame trakte, galimybę reguliuoti ardyno greitį ir kuro tiekimo kiekį. Vandens katilo šiluma cirkuliaciniu siurbliu tiekama į aušinimo sistemą - orinį kaloriferį ir plokštelinį šilumokaitį. Kaloriferyje šiluminę energiją įgijęs oras gražinamas atgal į lauką, o plokšteline šilumokaityje sušildytas vanduo tiekiamas į kanalizaciją. Atvėsintas cirkuliacinio kontūro vanduo gražinamas atgal į katilą. Sušildytas oras pašalinamas į lauką. Bandymų metu buvo registruojamas šildymo sistemos slėgis, iš katilo išeinančio ir grįžtančio vandens temperatūra ir kiti parametrai.



Visiškam biokuro sudeginimui dažniausiai yra tiekiamas pirminis ir antrinis oras, o pramoniniuose katiluose dažnai ir tretinis. Pirminis oras tiekiamas pro ardyno ardelėse esančias skylės, todėl jo tiekimo pozicijos kūrykloje negalime keisti. Antrinis oras į kūryklą tiekiamas virš arkos arba po ja (3.1.2 paveikslėlis). Kūryklos arka yra skirta prailginti degimo produktų reakcijos laiką kūrykloje. Vykstant gazifikacijai, degimo produktai kyla ir kaupiasi I-inėje degimo zonoje. Dėl teigiamos slėgio srities, pirolizės dujos įgyja kryptingą judėjimą II-inės degimo zonos link. Antrinės degimo zonos kameros šonuose esantys du antrinio oro tiekimo kanalai tiekia orą visiškam dujų sudeginimui.



3.1.2 pav. UAB „Enerstena“ gamybos biokuro judančio ardyno kūryklos pjūvis (be katilo)

Sraigtinis velenas tiekia biokurą į kūryklą. Biokuras patenka į degimo zoną, ant laiptuoto, mechaniškai judinamo ardyno. Šioje zonoje vykdomas degimo procesas. Ardynas yra sudarytas iš judamų ir nejudamų, laiptuotai žemyn sudėtų ardelių eilių. Kas antra ardelių eilė judėdama stumia į priekį kuro sluoksnį. Tarp ardyno ardelių yra ertmės, skirtos pirminio oro tekėjimui. Pirminio oro kiekis nustatytas toks, kad užtektų palaikyti ant ardyno esančio biokuro degimą ir kad jo metu vyktų gazifikacija.

Biokuras ir jame esanti vandens dalis sušyla. Šilimo metu biokure esantis vanduo garuoja. Dėl ypač didelės vandens specifinės garavimo šilumos sunaudojama dalis šiluminės energijos. Šio etapo metu vyksta intensyvus biokuro džiūvimas. Kito etapo metu vykdoma gazifikacija. Susidariusios lakiosios medžiagos juda pro antrinio oro tiekimo zoną, kurioje vyksta galutinis degimo produktų sudeginimas. Prasideda lakiųjų medžiagų išsiskyrimas, vyksta degimas. Paskutinio etapo metu baigiamas anglies (kokso) degimas. Jo degimas vyksta laiptuotojo ardyno pabaigoje prie pelenų susidarymo zonos. Kai anglis sudega, ardyno pabaigoje lieka neorganinė, nedegioji biokuro masė – pelenai. Toliau veikiama ardyno judėjimo, jie slenka į kūryklos apačioje esantį pelenų šalinimo bunkerį.

### 3.1.2 Matavimo priemonės

Azoto oksidų koncentracijoms matuoti naudojamas Vokietijoje gamintas dūmų sudėties analizatorius „Multilyzer NG“ (3.1.3 paveikslėlis). Dūmų sudėties analizatorius matuoja  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  ir temperatūras. Šiuos toksogenus iš dūmų trakto per zondą siurbia analizatoriuje integruotas dujų siurblys. Siurbiamos dujos yra nusausinamos drėgmės surinktuve. Nusausintos dujos filtruojamos pro mechaninį filtrą nuo nesudegusių produktų, tokių kaip suodžiai, kurie galėtų užteršti elektrocheminius jutiklius. Paruoštos dujos tiekiamos į tris, dažniausiai nuosekliai sujungtus, skirtingus elektrocheminius jutiklius (celes). Kiekvienas elektrocheminis jutiklis yra atsakingas tik už tam tikro toksogeno koncentracijos matavimą.



3.1.3 pav. Dūmų sudėties analizatorius Multilyzer NG su matavimo zondų

Elektrocheminiame jutiklyje esantys kietojo elektrolito paviršiai padengti porėtu platinos sluoksniu. Priklausomai nuo toksogeno koncentracijos, jutiklio kontaktų galuose yra sukuriamas atitinkamas įtampos potencialo skirtumas. Iš jutiklių išeinantys analoginiai signalai konvertuojami į skaitmeninį kodą. Prietaiso operatyvinėje atmintyje atlikus skaičiavimus, rezultatai pateikiami jo ekrane, gali būti atspausdinti, išsaugoti vidinėje atmintyje arba kompiuteryje.

Dūmų sudėčiai matuoti buvo parinktos dvi matavimo vietos: katilo dūmų šalinimo trakte ir recirkuliacinių dūmų kanale (3.1.4 paveikslėlis). Šios vietos parinktos remiantis emisijų matavimo rekomendacijomis. Išlaikytas daugiau nei 5 kanalo skersmenų atstumas nuo priešakyje esančių, turbulentiškumą sukeliančių kliūčių iki zondo ir daugiau nei 2 kanalo skersmenų

atstumai už matavimo zondo [17]. Dūmų analizatorius įstatomas į angą dūmtakyje statmenai dūmų judėjimo kryptčiai per kanalo centrą.

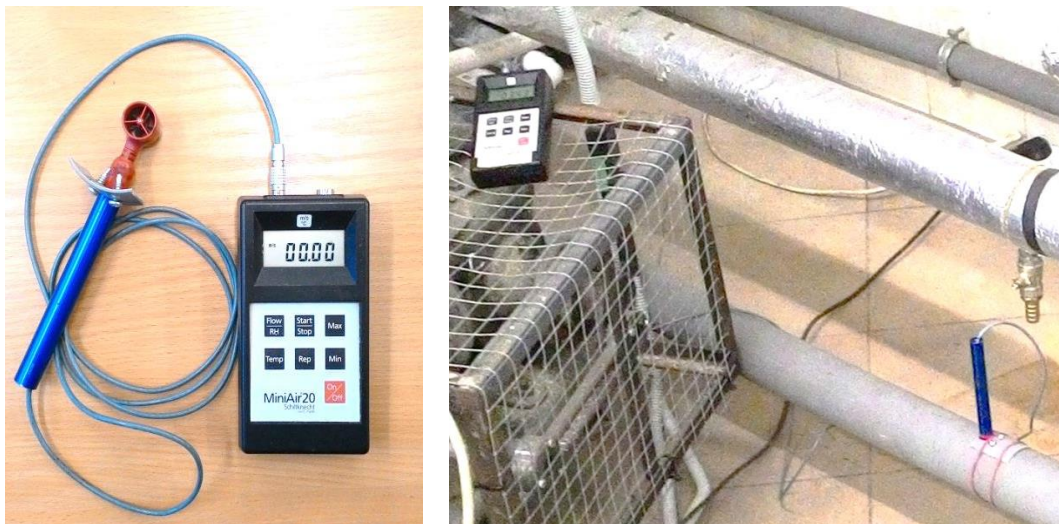


3.1.4 pav. Dūmų analizatoriaus matavimo taško vietos tyrimų metu. Kairėje pusėje – dūmų sudėties matavimas recirkuliaciniame kanale, dešinėje pusėje – iš katilo išeinančių dūmų sudėties matavimas.

Visi matavimai atliekami nusistovėjus katilo šiluminiam parametrams. Įjungus prietaiso „Multilyzer NG“ matavimo funkciją laukiama, kol nusistovės matavimo rezultatų parodymai. Nusistovėjus  $\text{NO}_x$  ir CO matavimo rezultatams, jie yra užrašomi Microsoft Office Excel programoje nurodant emisijų reikšmes, matavimo laiką ir eksperimento metu taikytą mažinimo metodą.

Oro ir recirkuliacinių dūmų debito nustatymui naudojamas Šveicarijoje gamintas propelerinis anemometras „MiniAir 20“ (3.1.5 paveiklėlis). Jis skirtas preciziškam dujų srauto greičiui matuoti. Eksperimentų metu buvo matuojami I-inio, II-inio oro ir, kai buvo taikyta, recirkuliacinių dūmų srautai. Nustačius oro arba dūmų srautų greičius yra apskaičiuojamas kanalu pratekantis dujų srautas. Remiantis apskaičiuotais debitais yra reguliuojami pirminio ir antrinio oro kiekiai.

Anemometro matavimo vietos parinktos išlaikant daugiau nei 5 kanalo skersmenų atstumus nuo priešakyje esančių turbulentiškumą sukeliančių kliūčių iki zondo ir daugiau nei 2 kanalo skersmenų atstumai už matavimo zondo [17]. Anemometras įstatomas kanalo ertmės viduryje. Lemiamą reikšmę rodmenų rezultatams turi matavimo zondo atakos kampas. Anemometro zondo propelerio sukimosi ašis turi būti nukreipta lygiagrečiai tekančio srauto greičio vektoriui.



3.1.5 pav. Anemometras „MiniAir 20“ su zonu (kairėje) ir matavimo vieta I-inio oro kanale (dešinėje).

Jo veikimo principas pagrįstas kintamo elektromagnetinio lauko (indukcijos) sukuriama elektrovara. Ši elektrovara gnybtų galuose sukuria įtampos potencialų skirtumą, kuris priklausomai nuo kampinio sukimosi greičio yra didesnis arba mažesnis. Kuo didesnis kampinis sukimosi greitis, tuo gnybtų galuose bus didesnė įtampa. Matavimo prietaisas priima šį analoginį signalą, jį suskaitmenina ir atlikdamas skaičiavimą pateikia rezultatą prietaiso ekrane. Pagal prietaiso gamintojo charakteristikas (3.1.1 lentelė) įsitikinama ar prietaisas ir zondas yra tinkami naudoti bandymo metu esančiomis sąlygomis.

3.1.1 Lentelė. „MiniAir 20“ zondo „Mini Probe 95.0005“ techninės charakteristikos

Matavimo ribos	0,5–40 m/s
Zondo galvutės matmenys	Ø 22 x 28 mm
Tikslumas	± 1,0 % nuo matavimo skalės arba ± 1,0 % matuojamo dydžio
Darbinė temperatūra	-30–140 °C
Minimalūs kanalo matmenys	Ø 35 mm

Esant sąlyginai aukštai zondo darbinei temperatūrai šis zondas yra tinkamas matuoti I-inį ir II-inį orą ir recirkuliacinius dūmus, kurių temperatūra neviršija 413 K temperatūros.

### 3.1.3 Tyrimų objektas

Lietuvoje deginamas įvairių rūšių biokuras. Šilumos gamybai deginama mediena, jos kirtimo atliekos, šiaudai, lapai, pramoninės atliekos, šienas, kitos augalinės kilmės atliekos. Iš naudojamų kuro rūšių galime spręsti apie degimo metu susidarancias įvairias toksogenų

emisijas. Mediena yra švarus kuras. Joje yra labai maži kiekiai N, S, Cl, taip pat šarminių metalų (natrio, kalio, kalcio, magnio) kiekiai. Dėl greitos medienos regeneracijos apykaitoje ir dėl uždaro CO<sub>2</sub> apytakos rato priimta medieną vadinti biokuru arba biomase. Medienoje įprastai azoto kiekis siekia apie 0,03 % [18]. Esant tokiam mažam azoto kiekiui katilo emisijose, formuojasi labai mažai azoto oksidų NO<sub>x</sub>. Tačiau didėjant šio biokuro vartojimo paklausai, didėja pardavimo kaina. Dėl šios priežasties atsiranda poreikis deginti pigesnes alternatyvas, tokias kaip baldų gamybos pramonės atliekas. Remiantis Lietuvos statistikos departamento pateiktais duomenimis, 2014 metais baldų gamybos pramonė sukaupė 43,6 tūkstančių tonų baldų pramonės gamybos atliekų (3.1.2 lentelė). Baldų gamybos pramonė yra suinteresuota tinkamam atliekų utilizavimui išgaunant šiluminę energiją ir neviršijant direktyvose nustatytų toksogenų koncentracijų normų.

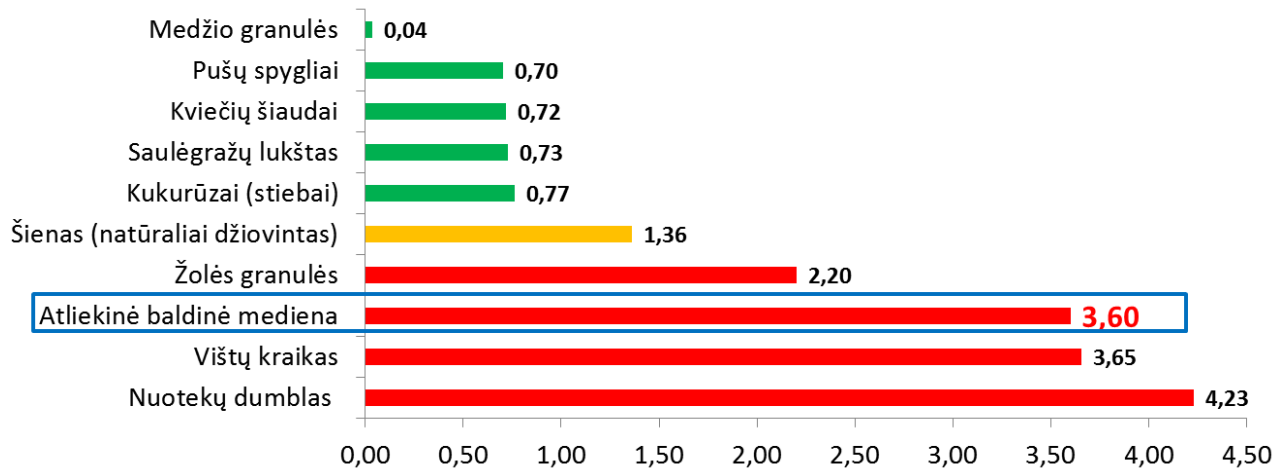
3.1.2 Lentelė. Medienos atliekų susidarymo kiekiai Lietuvoje [19]

Atlieka	Metai	Susidarė atliekų	Sutvarkyta deginant	Sutvarkyta naudojant ūkyje	Sutvarkyta šalinant ūkyje	Sutvarkyta perduodant kitiems vartotojams	Sutvarkyta perduodant atliekų tvarkytojams	Kiekis metų pabaigoje
Mediena	2012	34,5	15,8	13,3	0,1	-	3,5	1,8
	2014	43,6	23,6	16,0	0,2	0,3	1,6	1,9

Baldų gamybos pramonės atliekas sudaro atraižos, pjuvenos, šveitimo dulkės, gamybos brokas. Šios atliekos netinkamos pakartotiniam naudojimui dėl technologinių kliūčių. Baldų gamybai dažniausiai naudojamos laminuotų medžio drožlių plokštės (LMDP) ir medienos plaušo plokštės (MPP). Abiejų plokščių gamybos metu presuojamas įkaitintas medienos plaušas arba drožlės, sumaišytos su priedais, tokiais kaip karbamido formaldehidine (NH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) arba fenolio (CH<sub>2</sub>O) derva. Iš šių medžiagų susidaro atliekos.

Tyrimams buvo pasirinktas vienos Lietuvoje esančios baldų gamybos įmonės atliekos. Joje kiekvienais metais baldų gamybos proceso metu susidaro keli tūkstančiai tonų baldinės medienos atliekų. Sumažinus LMDP ir MPP atliekų frakcijos dydį (< 1 mm) jos sugranuliuotos į 6 mm diametro granules. Esant mažam santykinės drėgmės kiekiui (4.1.1 lentelė) baldų gamybos atliekose, medienos nereikia papildomai džiovinti. Dėl šios priežasties ženkliai sumažėja išlaidos medienos granulių gamybai.

Remiantis daugkartiniais elementinės sudėties nustatymo tyrimais, atliktais Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centro agrocheminių tyrimų laboratorijoje, nustatytas azoto kiekis granulėse buvo apie 3,6 % (3.1.6 paveikslėlis).



3.1.6 pav. Įvairių kuro rūšių azoto kiekio palyginimas naudojamojoje masėje, %

Tarpusavyje palyginus šias kuro rūšis, matome, kad baldinė plokščių mediena viršija įprastinį azoto kiekį medienoje dešimčia kartų.

### 3.1.4 Tyrimų eiga

#### 3.1.4.1 Pasiruošimas eksperimentams

Bandymų metu yra laikomasi katilinės eksploatacijos instrukcijos ir kitų bendrinės tvarkos taisyklių, numatančių saugų darbą katilinėje. Prieš pradėdant eksperimentus įsitikinama, ar visa su katilu ir šildymo sistema susijusi įranga yra veikianti, tvarkinga ir tinkama naudojimui. Patikrinamas slėgis vandens šildymo sistemoje. Sistemoje palaikomas 0,11–0,12 MPa slėgis. Patikrinamas slėgis išsiplėtimo inde. Jis turi būti toks, koks nustatytas gamintojo. Patikrinamas cirkuliacinio siurblio ir kaloriferio veikimas. Įsitikinus, kad visos sistemos veikia tvarkingai, vykdoma sekanti darbų seka.

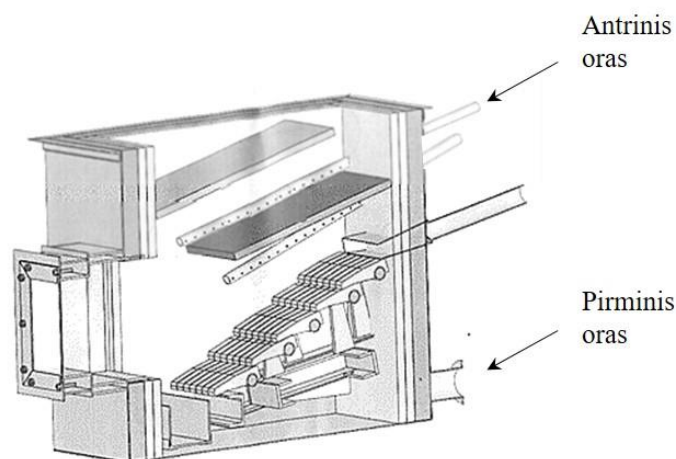
Įsitikinama ar visa tyrimams naudojama matavimų įranga (dūmų sudėties analizatorius, anemometras, vandens temperatūros ir debito matuoklis) yra veikianti. Įjungiamas cirkuliacinis siurblys, orinis kaloriferis ir plokštelinis vandens šilumokaitis. Įjungiamas valdymo pultas ir nustatomi iš anksto žinomi pirminio ir antrinio oro, traukos, ardyno judėjimo ir kuro tiekimo sraigto nustatymai. Į kuro bunkerį įpilamas kuras. Pasiskirsčius kuro sluoksniui ant ardyno – rankiniu būdu jis uždegamas. Laukiama, kol katilas ir šildymo sistema sušils iki 343 K. Pasiekus šią temperatūrą, laukiama, kol nusistovės katilo šiluminė galia ir sistemos šiluminė pusiausvyra. Nusistovėjus degimo režimui, vykdomas matuojamų charakteristikų matavimas.

Pasiruošus eksperimentams, toliau tyrimai skirstomi į etapus:

- 1) Išmatuojami katilo parametrai (ir  $\text{NO}_x$  koncentracija), deginant kontrolinį kurą – medienos granules;
- 2) Medienos granulės pakeičiamos tiriamuoju kuru, pavyzdžiui, baldų gamybos atliekų granulėmis. Katilo darbo režimas suderinamas taip, kad būtų atkartojami tie patys katilo parametrai, kaip buvo deginant kontrolinį kurą (oro pertekliaus koeficientas, katilo galia, CO koncentracija, pirminio/antrinio oro santykis ir kt.);
- 3) Atliekami  $\text{NO}_x$  koncentracijos matavimai;
- 4) Keičiamas oro perteklius, matuojant degimo produktų sudėtį ir įvertinant poveikį  $\text{NO}_x$  koncentracijai;
- 5) Kai tiriama kitų  $\text{NO}_x$  mažinimo priemonių efektyvumas – įjungiamos šios priemonės ir keičiant jų parametrus, nustatomas šių priemonių poveikis  $\text{NO}_x$  koncentracijai, stengiantis išlaikyti pradinį parametrus, kurie buvo deginant kontrolinį kurą.

#### 3.1.4.2 $\text{NO}_x$ koncentracijos redukavimas veikiant dideliems CO kiekiam

Degimui skirtas oras yra tiekiamas į abi degimo zonas (pirminio ir antrinio) atskirai. Ši konstrukcija leidžia reguliuoti bendrą deguonies kiekį dūmuose ir pirminio/antrinio oro proporciją. Taip galima išgauti skirtingus degimo režimus. Degimo produktų sudėtis ir temperatūra matuojami dūmtakyje už dūmsiurbės. Bendras vaizdas ir kūryklos pjūvis pateiktas 3.1.7 paveiksle.



3.1.7 pav. I ir II – inio orų tiekimo vietos

Kūrykla yra su judančiomis ardelėmis, o kūryklos tūris horizontalia pertvara padalintas į dvi degimo kameras. Taip iššesiamas degimo produktų buvimo laikas kūrykloje ir sudaroma

galimybė organizuoti laipsninį degimą. Buvo nagrinėjami 2 degimo režimai: CO generacijos režimas ir pilno sudegimo režimas.

Tyrimo metu buvo keičiamas pirminio – antrinio orų santykis. Pirmiausia kuras buvo deginamas esant pakankamiems I-inio ir II-inio orų pertekliams. Taip nustatyta NO<sub>x</sub> vidutinė koncentracija, esant normaliems darbo režimams. Anemometru buvo pamatuotas ir apskaičiuotas degimui palaikyti sunaudotas oro kiekis. Išlaikant tokį patį oro kiekį, palaiptui buvo mažinamas I-inio oro kiekis, kartu didinant II-inio oro kiekį visiškai lakiųjų medžiagų išdeginimui. Tyrimai daryti iki tol, kol buvo visiškai nutrauktas I-inio oro tiekimas.

### 3.1.4.3 NO<sub>x</sub> redukavimas tiekiant recirkuliacinius dūmus

Recirkuliacinių dūmų generavimui buvo pasirinkta naudoti 23,7 kW šiluminės galios karšto vandens ruošimo dujinį katilą „Chaffoteux“. Veikiant dujiniam katilui, susidaro degimo produktai, būdingi dujinių degiklių veikimo šalutiniams produktams: CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, bei sumažėjęs deguonies kiekis (3.1.3 lentelė).

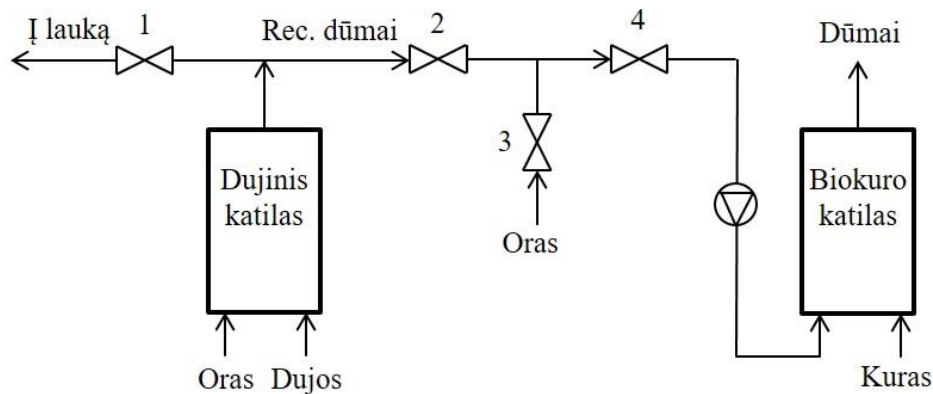
3.1.3 Lentelė. NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>2</sub> priklausomybė nuo ruošiamo vandens temperatūros

T <sub>vandens</sub> , °C	NO <sub>x</sub> , mg/m <sup>3</sup>	CO, mg/m <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> , %
40	72	129	16,2
50	80	144	16,6
60	79	132	16,6

Kaip matome iš 3.1.3 lentelės, recirkuliaciniuose dūmuose yra sumažėjęs kiekis deguonies. Dėl nevisiško sudegimo susidaro nedidelis anglies monoksido kiekis. Esant skirtingai karšto vandens paruošimo temperatūrai, tai neturi žymios įtakos NO<sub>x</sub>, CO koncentracijoms ir O<sub>2</sub> kiekiui. Šie duomenys rodo, kad šio dujinio katilo veikimo režimas yra impulsinis. Esant tokiam veikimo režimui, katilo šiluminė galia, vandens šildymo metu, yra nekintanti.

Recirkuliacinių dūmų tiekimui į I ir II – inį oro kanalus buvo specialiai sukonstruotas tiekimo kanalas su deguonies kiekio reguliavimo armatūra (3.1.8 paveikslas). Reguliavimo armatūrą sudaro 4 sklendės. 1-oji sklendė reguliuoja recirkuliacinių dūmų perteklių, išmetant dalį į kaloriferio, pašildyto oro šalinimo, traktą. 2-oji sklendė reguliuoja recirkuliacinių dūmų kiekį. 3-oji sklendė reguliuoja aplinkos oro kiekį. 4-oji sklendė stabdo srautą ir reguliuoja recirkuliacinių dūmų debitą.





3.1.8 pav. Recirkuliacinių dūmų tiekimo schema

Pramoninėse katilų kūryklose recirkuliaciniai dūmai tiekiami gražinant dalį tos pačios kūryklos šalutinių degimo produktų, tačiau šiuo tiriamuoju atveju buvo pasirinkta recirkuliacinius dūmus generuoti atskirame katile. Šis būdas pasirinktas dėl technologinio paprastumo ir recirkuliacinių dūmų koncentracijos reguliavimo tikslumo.

Užkuriami abu katilai. Dujinis katilas įjungiamas į karšto vandens ruošimo režimą, tiekiant karštą vandenį į kanalizaciją. Sklendės Nr. 1, 3 ir 4 pilnai atidarytos, o sklendė Nr. 2 uždaryta. Esant šiai kombinacijai, judančio ardymo katilui tiekiamas aplinkos oras be recirkuliacinių dūmų. Tyrimų metu buvo keičiama recirkuliacinių dūmų koncentracija. Palaipsniui didinant recirkuliacinių dūmų koncentraciją, Nr. 1 ir 3 sklendės dalinai uždaromos, o sklendė Nr. 2 atidaroma. Norint recirkuliacinių dūmų koncentraciją sumažinti, sklendės Nr. 1 ir 3 atidaromos, o sklendė Nr. 2 uždaroma.

Recirkuliacinių dūmų koncentracija matuojama dūmų analizatoriumi „Multilyzer NG“. Matuojamas kriterijus –  $O_2$  kiekis dūmuose. Dūmų srauto debitas matuojamas su anemometru „MiniAir 20“.

#### 3.1.4.4 $NO_x$ redukavimas tiekiant garą

Garas generuojamas garo generatoriumi „Kärcher SC 1402“ (3.1.9 paveikslas). Šis generatorius turi išimamą 1,6 litro tūrio vandens talpą. Kiekvieną kartą jis užpildomas distiliuotu vandeniu, kad būtų išvengta pašalinio druskų poveikio. Garas tiekiamas į vieną iš antrinio oro tiekimo kanalų. Tiekiamo garo debitas buvo reguliuojamas su integruotu reguliatoriumi. Tiekiamo garo debitas apskaičiuojamas matuojant garo generavimo laiką ir išgarinto vandens kiekį. Išgaravimo kiekis buvo apskaičiuotas, likutinę talpos masę atėmus iš užpildytos vandens

talpos masės. Masė buvo matuojama svarstyklėmis AEG 61725-5. Tiekiamo garo debitas buvo reguliuojamas su integruotu 2 pakopų galios reguliatoriumi.



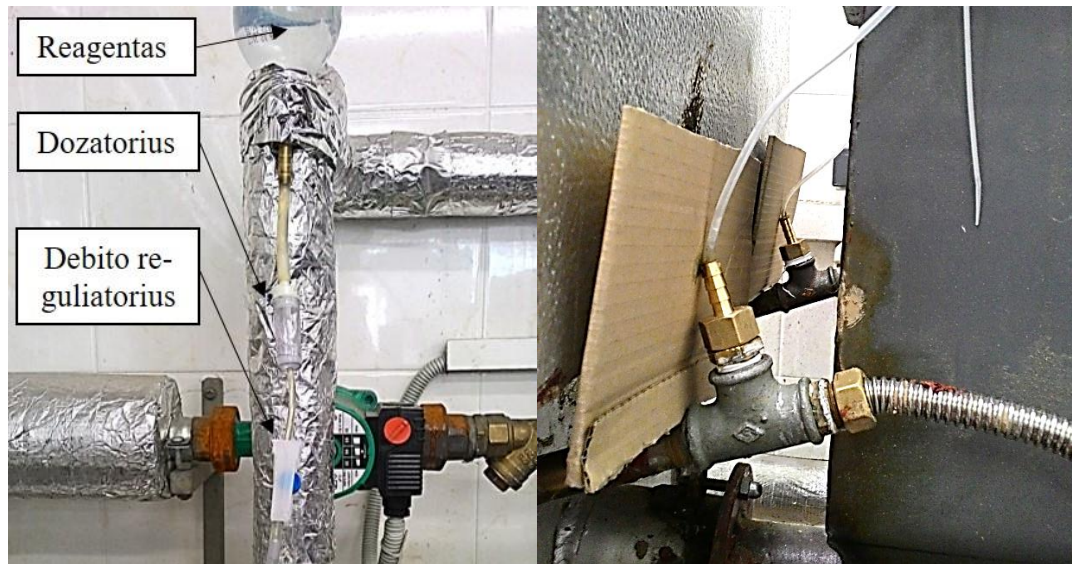
3.1.9 pav. Garo tiekimo sistema

Apskaičiuotos vidutinės garo generatoriaus našumo reikšmės rodė, kad veikdamas daliniu našumu, garo generatorius vidutiniškai išgarina 2,227 kg/val., o veikdamas pilnu našumu generuoja 3,370 kg/val.

#### 3.1.4.5 NO<sub>x</sub> redukavimas tiekiant vandenį ir redukcinius agentus

Tekančio reagento debito matavimo tikslas - nustatyti kokio reagento kiekio reikia 1 kg daug NO<sub>x</sub> turinčio kuro (ml/kg) degimo produktų srautui apdoroti, siekiant sumažinti NO<sub>x</sub> koncentraciją degimo produktuose. Reagento debitas buvo matuojamas skaičiuojant lašų skaičių per 1 minutę ir padauginus iš vidutinės lašo masės. Daugkartinių matavimų metu buvo nustatyta, kad 1 lašo masė 0,06 g. Matavimai buvo atlikti su vandeniu, amoniako tirpalu ir karbamido tirpalu. Kiekvieno bandymo metu buvo laukiama nusistovėjusio katilo darbo režimo. Reagento tiekimo metu buvo nustatomas reagento debitas. Nustačius reagento tiekimo debitą ir jį stabilizavus, atliekami NO<sub>x</sub>, CO ir temperatūros matavimai. Eksperimento metu reagentas buvo tiekiamas 10 minučių.

NO<sub>x</sub> redukavimui tirpalas yra tiekiamas į antrinio oro tiekimo kanalą. Prie oro įpūtimo vamzdžių galų buvo pritvirtinti trišakės jungtys su žarnų jungtimis. Preciziškas tirpalų dozavimas užtikrinamas medicininiu lašintuvu (3.1.10 paveikslas).

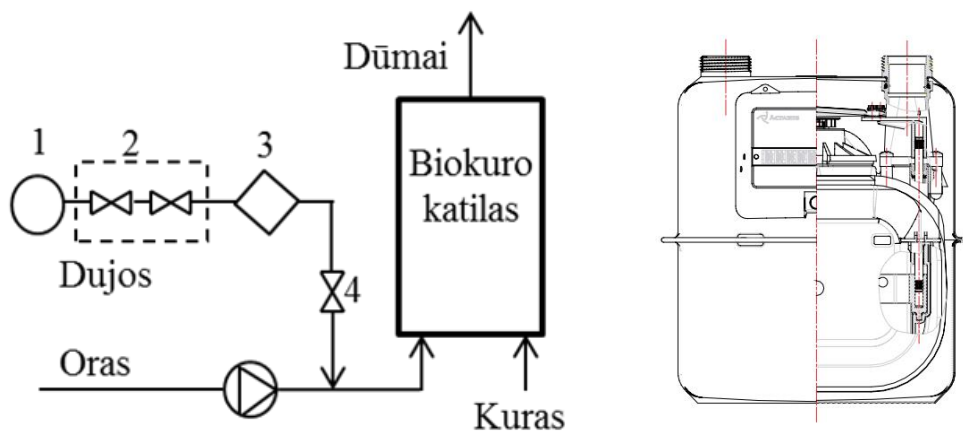


3.1.10 pav. Reagento dozavimo sistema

Reagento talpa patalpinta aukščiausioje tiekimo sistemos vietoje. Iš reagento talpos reagentas, veikiamas slėgio, teka savaime į lašinimo kamerą (lašintuvą). Lašintuvas skirtas indikuoti reagento tekėjimo debitą. Debitas reguliuojamas žemiau esančiu srauto reguliatoriumi. Nustatius tekėjimo debitą, jis tiekiamas į antrinio oro kanalą. Oro kanale reagento lašai yra oro srauto suardomi į smulkius lašus. Šis oro ir reagento garų mišinys patenka į antrinės degimo zonos kamerą.

### 3.1.4.6 NO<sub>x</sub> redukavimas tiekiant aktyviuosius angliavandenilius

Kaip aktyviųjų angliavandenilių šaltinis buvo pasirinktos naftos dujos – propano/butano dujų mišinys. Sistema susideda iš slėgio, srauto reguliavimo ir debito matavimo įrangos (3.1.11 pav.).



3.1.11 pav. Dujų dozavimo sistema (kairėje) ir dujų skaitiklis Gallus 2000 (dešinėje)

Propano/butano dujos laikomos 5 l talpos dujų balione (1). Prie šio baliono prijungtas dujų slėgio reduktorius (2). Jame rodmenys rodo dujų slėgį balione ir slėgį dujų tiekimo sistemoje. Dujų srauto debitui matuoti naudojamas membraninis gamtinių dujų skaitiklis Schlumberger Gallus 2000 G 1.6 (3). Skaitiklis yra skirtas tiek gamtinių, tiek suskystintų naftos dujų apskaitymui. Dujų skaitiklis atitinka O.I.M.L ir EN 1359 metrologijos standartus. Norint užtikrinti dujų tūrio matavimo tikslumą būtina, kad pro skaitiklį pratekantis dujų debitas nebūtų žemesnis nei  $0,016 \text{ m}^3/\text{val}$  ir neviršytų  $2,5 \text{ m}^3/\text{val}$ . Iš dujų skaitiklio dujos tiekiamos į vožtuvą, kuriuo reguliuojamas dujų tiekimas. Normali vožtuvo būseną - vožtuvas uždarytas. Iš vožtuvo dujos toliau tiekiamos į vamzdelius, kuriais propano/butano dujos yra tiekiamos į antrinio oro tiekimo kanalus.

## 4 REZULTATAI

### 4.1. Medienos ir baldų gamybos atliekų fizinių savybių ir emisijų tarpusavio palyginimas

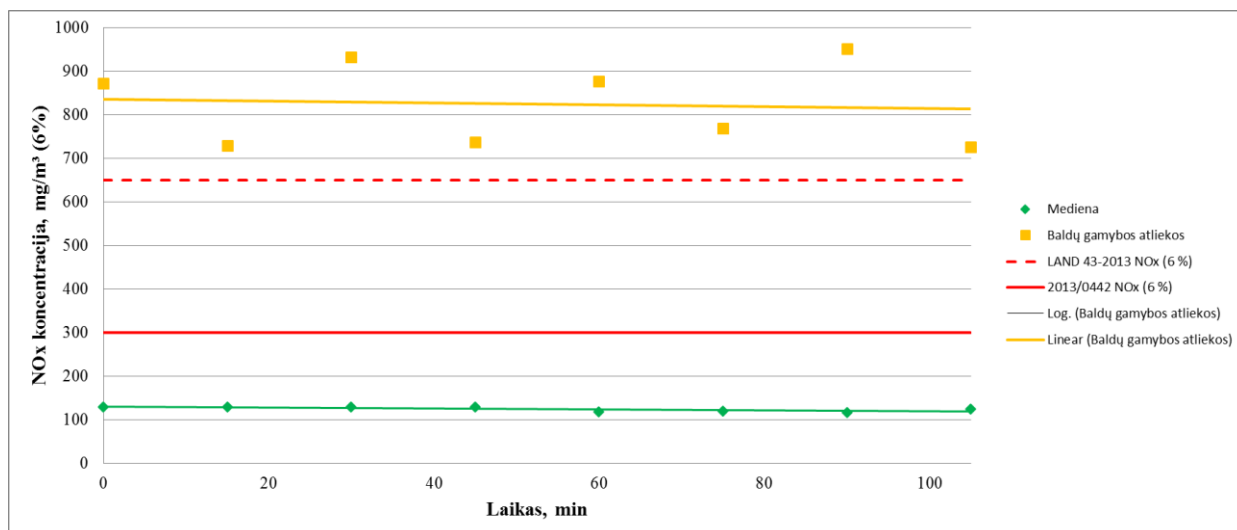
Tyrimams naudotos medienos granulės buvo pagamintos iš nužievintos medienos. Dėl šios priežasties pelenų kiekis kure nėra didelis. Šios medienos granulės yra tiekiamos mažmeniniams vartotojams ir yra parduodamos įvairiuose prekybos tinkluose. Gamintojas deklaruoja, kad granules sudaro lapuočių – spygliuočių mediena. Deklaruojamas granulių šilumingumas 17 – 18 MJ/kg, drėgnumas 8 %. Faktiniai daugkartiniai įvairių parametru matavimų rezultatai pateikiami 4.1.1 lentelėje. Granulių drėgnumas, peleningumas ir šilumingumas buvo nustatyti UAB „ENERSTENA“ Mokslinių tyrimų ir vystymo centro Kuro tyrimų laboratorijoje. Granulių sausojoje masėje esančio azoto kiekis nustatytas Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centro agrocheminių tyrimų laboratorijoje.

4.1.1 Lentelė. Medienos ir baldų gamybos atliekų tarpusavio palyginimas

Kuro rūšis	Granulių dydis, mm	Drėgnumas, %	Pelenų kiekis sausoje masėje, %	Drėgno kuro apatinis šilumingumas, MJ/ kg	Azoto kiekis sausoje masėje, %
Mediena	6	8,7	1,2	17,1	0,2
Baldų gamybos atliekos	6	4,9	1,0	17,6	3,3

Iš 4.1.1 lentelės matome, kad medienos ir baldų gamybos atliekų granulių apatinis šilumingumas, įvertinus drėgmės įtaką, yra labai panašus. Baldų gamybos atliekų granulėse yra mažesnis drėgmės kiekis dėl papildomo džiovavimo baldų plokščių gamybos technologijoje. Baldų gamybos atliekose esančio bendrojo N kiekis sausojoje masėje dešimteriopai viršija medienoje esančio azoto kiekį. Remiantis tyrimais yra nustatyta, kad azoto kiekis kure turi tiesioginę įtaką azoto oksidų koncentracijoms. Buvo atlikti eksperimentiniai tyrimai deginant medienos ir baldų gamybos atliekų granules. Tyrimo tikslas - nustatyti NO<sub>x</sub> emisijų koncentracijų priklausomybę nuo azoto kiekio kure (4.1.1. pav). Šiame paveikslėlyje esančiame grafike pavaizduota NO<sub>x</sub> koncentracijos deginant medieną ir baldų gamybos atliekas, taip pat galiojanti taršos mažinimo direktyva LAND 43-2013 ir būsima 2013/0442. Abiejų eksperimentų metu buvo išlaikoma pastovi 19,2 – 21,2 kW katilo galia.

NO<sub>x</sub> emisijų koncentracija buvo perskaiciuota prie 6 % deguonies dūmuose. Šis deguonies kiekis pasirinktas remiantis LAND 43-2013 2 priede priimta standartine O<sub>2</sub> koncentracija tūrio procentais kietajam kurui.



4.1.1 pav. Azoto oksidų priklausomybė nuo kuro rūšies

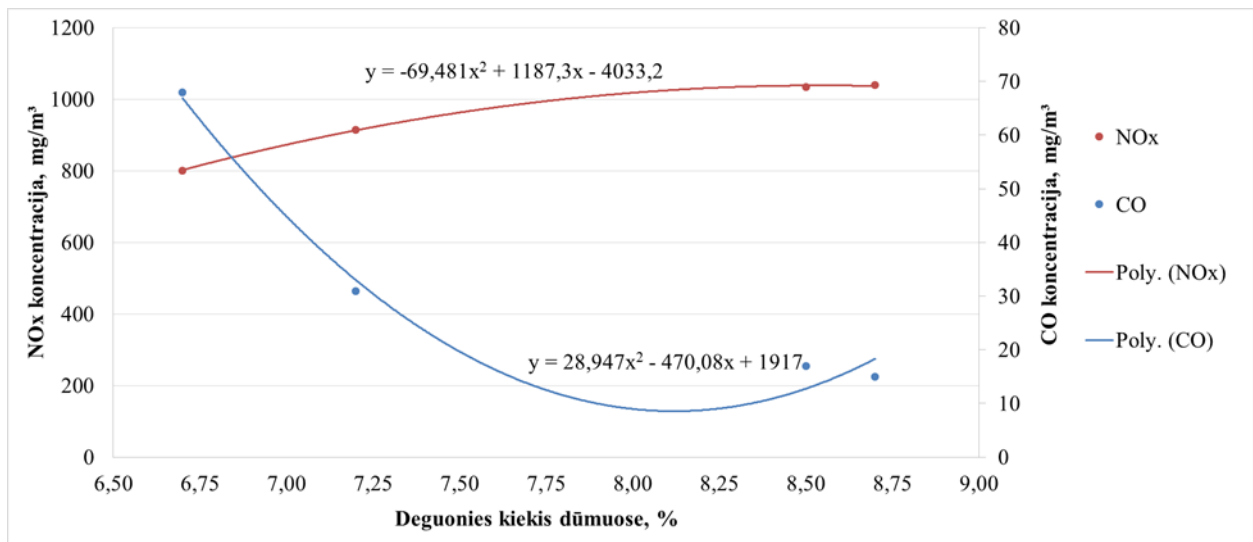
Iš 4.1.1 grafiko matome, kad deginat medienos granules, kuriose yra 0,2 % azoto kiekio, vidutinės  $\text{NO}_x$  emisijų reikšmės siekia  $125 \text{ mg/m}^3$ . Deginat baldų gamybos atliekų granules, kuriose yra 3,3 % azoto, vidutinės  $\text{NO}_x$  emisijų reikšmės siekia  $824 \text{ mg/m}^3$ . Iš sudaryto grafiko matome, kad deginant medienos granules nėra grėsmės viršyti šiuo metu galiojančią taršos direktyvą LAND 43-2013. Pramoniniuose katiluose deginant baldų gamybos atliekų granules neišvengiamai viršijama tiek būsima griežtesnė taršos direktyva 2013/0442, tiek šiuo metu galiojanti LAND 43-2013.

Bandymo eigoje žemiausia temperatūra kūrykloje siekė 1220 K, o aukščiausia siekė 1350 K. Esant tokioms temperatūroms, remiantis terminių  $\text{NO}_x$  susidarymo sąlygomis, aprašytoms 2.3.2 skyriuje, terminių  $\text{NO}_x$  oksidų susidarymas nėra galimas.

## 4.2. $\text{NO}_x$ koncentracijų redukavimas, generuojant didelius CO kiekius kūrykloje

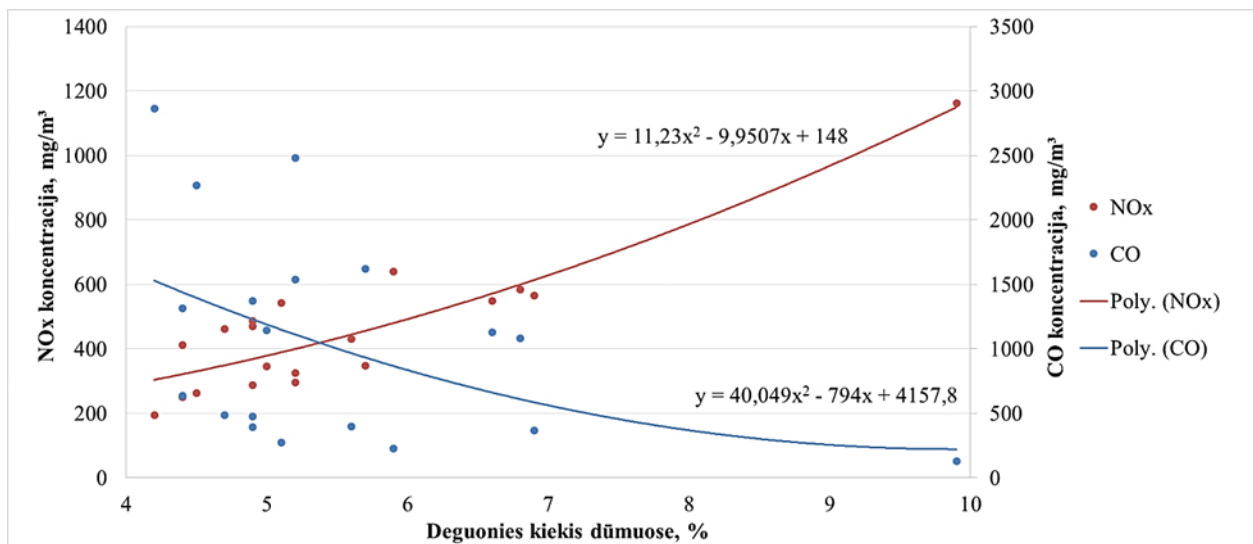
Eksperimento pradžioje buvo tiekiamas pakankamas pirminio ir antrinio oro kiekis visiškam kuro sudeginimui. Eksperimento metu buvo išlaikoma pastovi 34,0 – 38,3 kW katilo galia. Tyrimo rezultatai parodė, kad esant didesnei CO koncentracijai dūmuose,  $\text{NO}_x$  koncentracija bus mažesnė (4.2.1 pav.)

Deguonies kiekis dūmuose buvo didinamas nuo 6,7 % iki 8,7 %. Buvo nustatyta, kad išvystytas efektyviausias degimo procesas - pasiekta mažiausia CO koncentracija, esant deguonies kiekiui dūmuose 8 %, tačiau esant šiam  $\text{O}_2$  kiekiui,  $\text{NO}_x$  koncentracija pasiekia maksimumą. Esant 8 %  $\text{O}_2$  kiekiui  $\text{NO}_x$  koncentracija siekia  $1000 \text{ mg/m}^3$ .



4.2.1 pav. NO<sub>x</sub> priklausomybė nuo CO tiekiant pirminį ir antrinį orą

Iš 4.2.1 grafiko matome, kad anglies monoksido kiekis yra nepakankamas žymiam kuro azoto oksidų mažinimui. Buvo nuspręsta netiekti antrinio oro, o reikiamą oro kiekį tiekti tik per ardymo pirminio oro tiekimo ertmes. Netiekiant oro į antrinę degimo zoną, prailginamas reakcijos laikas. Tarp anglies monoksido ir azoto oksidų vyksta konkuruojančios reakcijos - azoto oksidų konversija į N<sub>2</sub>, deguonis naudojamas CO oksidavimui į CO<sub>2</sub>. Eksperimento rezultatai pateikiami grafiškai (4.2.2 pav.).



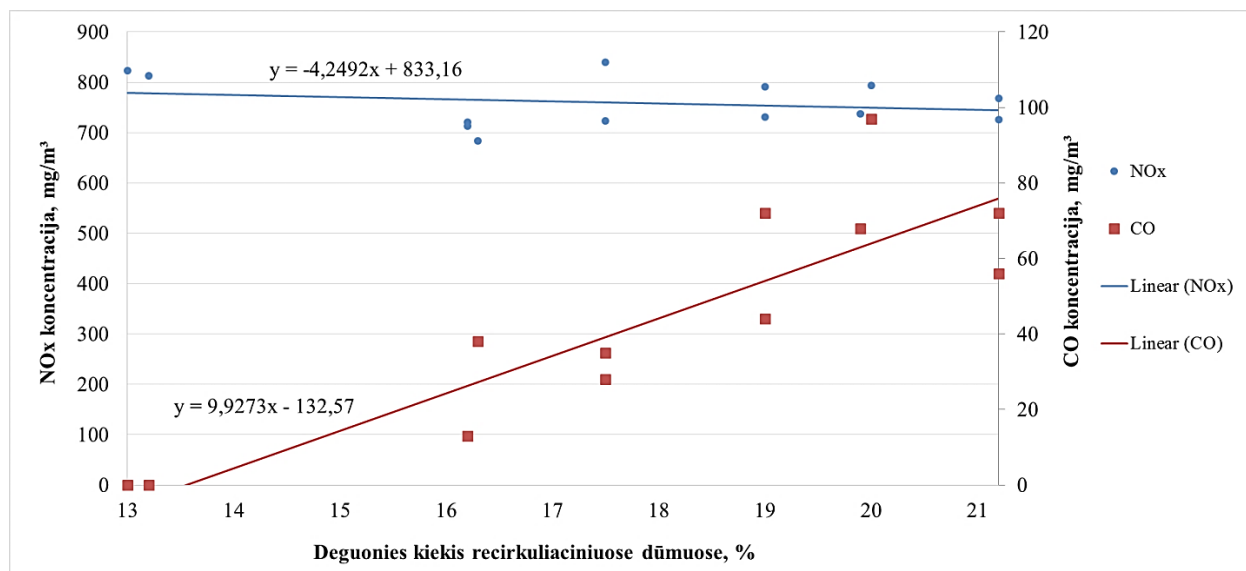
4.2.2 pav. NO<sub>x</sub> priklausomybė nuo CO tiekiant tik I-inį orą

Deguonies koncentracija išeinančiuose dūmuose buvo keičiama nuo 4 % iki 10 %. Esant mažam deguonies pertekliui, kai deguonies kiekis dūmuose yra 4 %, kūryklos viduje, pirminėje degimo zonoje, generuojasi labai dideli CO kiekiai, siekiantys 2900 mg/m<sup>3</sup>. Esant tokiai koncentracijai, NO<sub>x</sub> sumažėjo iki 200 mg/m<sup>3</sup>. Toliau mažinant anglies monoksido kiekį, didinant

oro tiekimą, azoto oksidų koncentracija didėja, kol pasiekia koncentraciją, būdingą įprasto deginimo metu (žiūrėti į 4.1.1 paveikslą).

### 4.3. NO<sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant recirkuliacinius dūmus į kūryklą

Pirmojo tyrimo metu buvo pasirinkta tiekti recirkuliacinius dūmus į pirminio oro tiekimo kanalą. Recirkuliaciniuose dūmuose esančio deguonies kiekis buvo reguliuojamas maišant tam tikrą kiekį aplinkos oro su karšto vandens ruošimo dujinio katilo „Chaffoteux“ degimo produktais. Recirkuliacinių dūmų koncentracija yra nustatyta dūmų analizatoriumi „Multilyzer NG“, matuojant O<sub>2</sub> koncentraciją oro - recirkuliacinių dūmų mišinyje. Azoto oksidų koncentracijos priklausomybė nuo deguonies kiekio recirkuliuojamuose dūmuose pateikta 4.3.1 paveiksle.

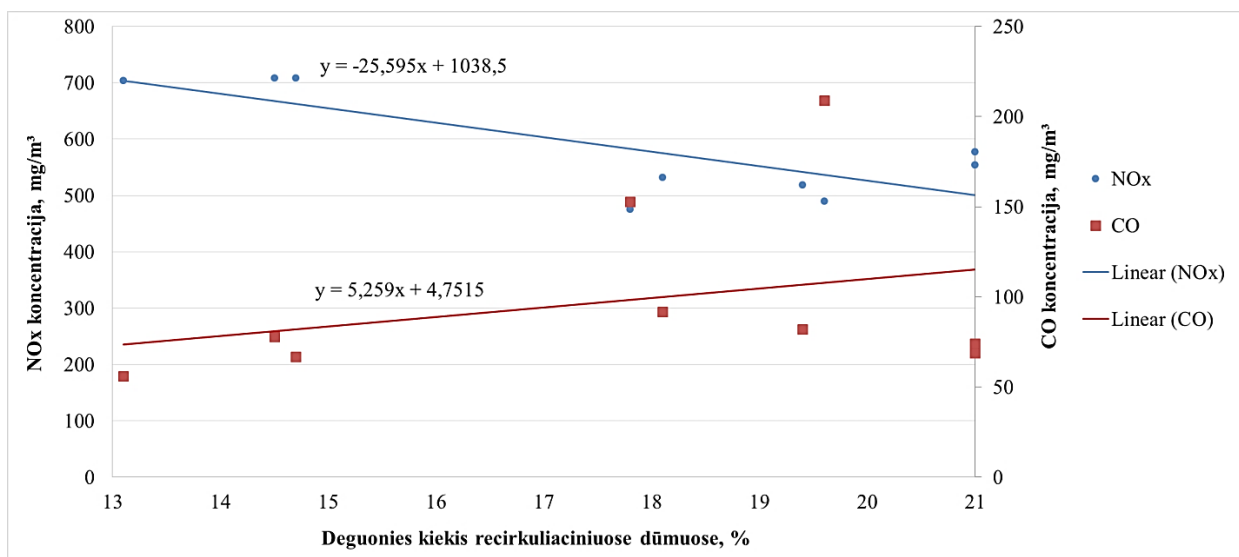


4.3.1 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos pirminiame ore

Mažinant deguonies kiekį tiekiamame pirminiame ore nuo 21 % iki 13 %, nebuvo pastebėta žymi įtaka NO<sub>x</sub> koncentracijai. Tiekiant didesnę dalį recirkuliacinių dūmų, azoto oksidų koncentracija nežymiai padidėja. Tai galima paaiškinti kuro NO<sub>x</sub> formavimosi mechanizmu, aprašytu 2 skyriuje. Kuro NO<sub>x</sub> susidarymui degimo temperatūra nedaro bent kiek ženklesnės įtakos, o deguonies koncentracija degimo zonoje, kai visas degimui reikalingas oras tiekiamas per ardyną, bet kuriuo atveju yra daug didesnė už stochiometrinį kuro oro santykį. Lokaliai, kuro degimo sluoksnyje, oro perteklius yra daug didesnis už 1, nes tik dalis oro yra sunaudojama degimui kuro sluoksnyje. Didesnė oro dalis yra sunaudojama dujinių gazifikacijos produktų degimui viršardyninėje degimo zonoje.



Sekančio tyrimo metu buvo pasirinkta tiekti recirkuliacinius dūmus į antrinio oro tiekimo kanalus. Recirkuliacinių dujų mišinio sudarymo mechanizmas buvo paliktas toks pat, kaip ir pastarojo eksperimento metu. Recirkuliacinių dūmų mišinys buvo tiekiamas į antrinio oro siurbli. Iš šio siurblio, sklendės pagalba, buvo reguliuojamas recirkuliacinių dūmų srautas. Azoto oksidų koncentracijų priklausomybė nuo deguonies kiekio recirkuliuojamuose dūmuose pateikta 4.3.2 paveiksle.

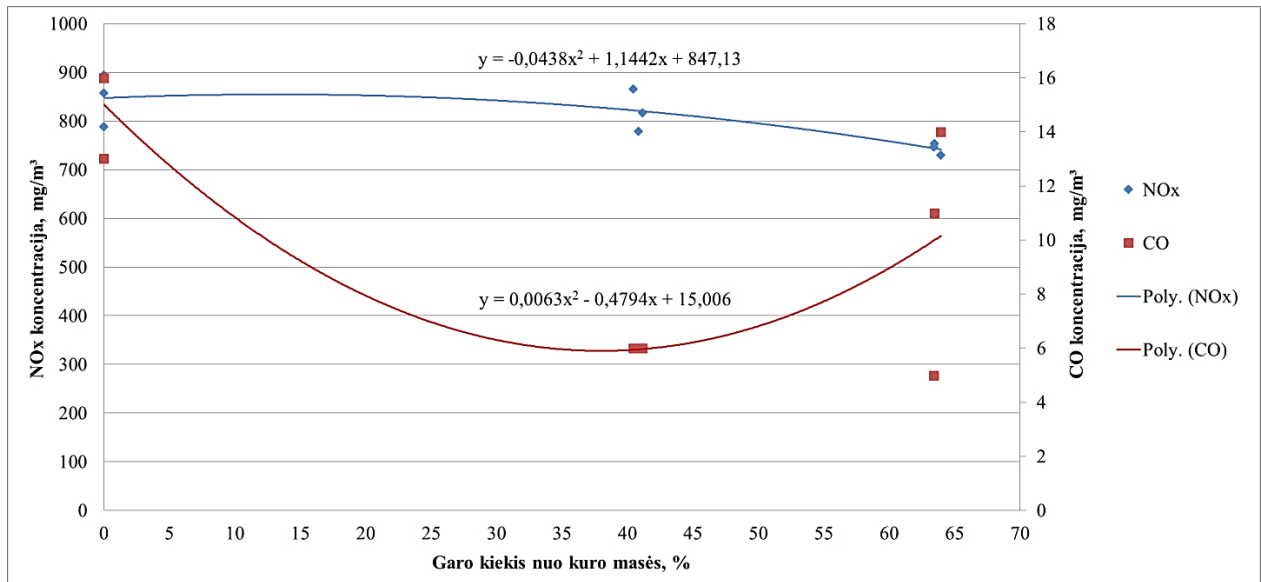


4.3.2 pav.  $\text{NO}_x$  koncentracijų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos antriniame ore

Recirkuliacinių dūmų tiekimas į II-inio oro kanalus turėjo ženklią įtaką azoto oksidų koncentracijos didėjimui. Mažinant deguonies kiekį antriniame ore iki 13 %, padidino  $\text{NO}_x$  koncentraciją nuo 500–700  $\text{mg/m}^3$ . Recirkuliacinių dūmų tiekimas į antrinę degimo zoną neturi įtakos  $\text{NO}_x$  koncentracijų mažinimui.

#### 4.4. $\text{NO}_x$ koncentracijų redukavimas, tiekiant vandens garus į pirminę degimo zoną

Vandens garai buvo tiekiami į degimo zoną virš ardyno. Priešingai nei tiekiant vandenį, garai turi aukštą energetinę vertę. Dėl šios priežasties eksperimento metu nebuvo pastebėtas dūmų temperatūros pokytis. Esant aukštam garo energetiniam potencialui, buvo išvengta kūryklos ataušinimo ir anglies monoksido susidarymo.  $\text{NO}_x$  priklausomybė nuo tiekiamo garo masės pateikiama 4.4.1 pav.



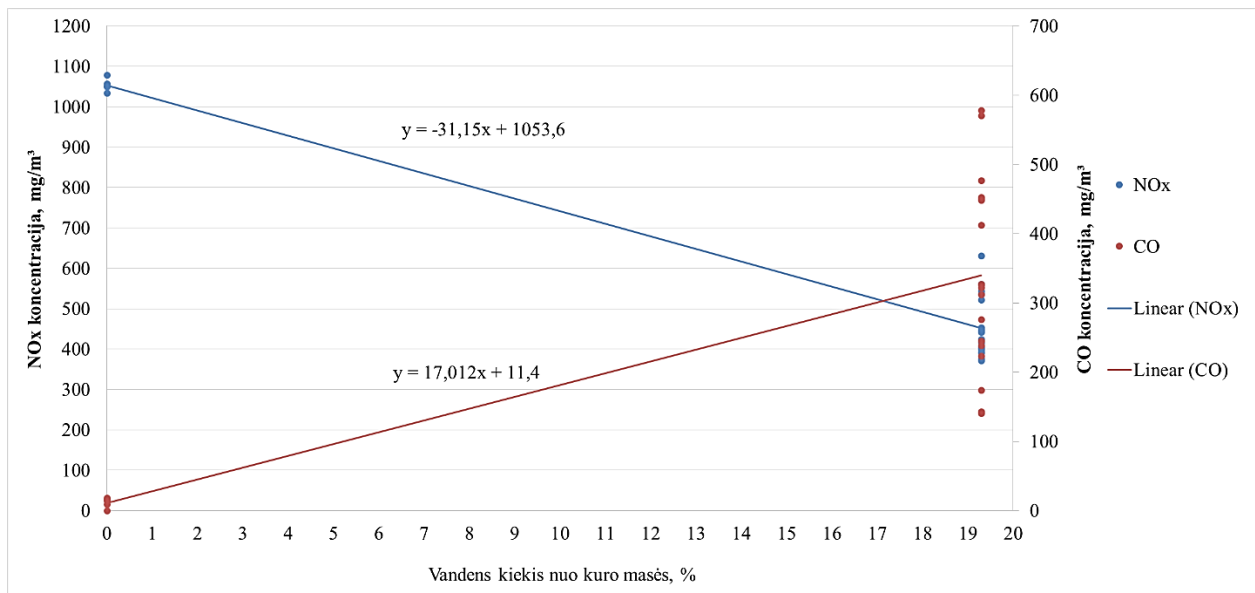
4.4.1 pav. NO<sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo tiekiamo garo kiekio

Esant tiekiamam garo kiekiui 40 % nuo kuro masės, nebuvo pastebėta žymi įtaka NO<sub>x</sub> koncentracijai. Nedidelis NO<sub>x</sub> sumažėjimas gali būti paaiškinamas deguonies koncentracijos sumažėjimu šioje degimo zonoje, degimo zoną balastuojant vandens garais. Tiekiant šį vandens kiekį azoto oksidų koncentracija sumažėjo nuo 850 mg/m<sup>3</sup> iki 820 mg/m<sup>3</sup>.

Didžiausias NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumas tyrimo metu buvo pasiektas esant 65 % garo nuo kuro masės. Azoto oksidų koncentracija sumažėjo nuo 850 mg/m<sup>3</sup> iki 750 mg/m<sup>3</sup>. Tiekiamas garas turėjo nežymią įtaką azoto oksidų koncentracijos mažinimui.

#### 4.5. NO<sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant vandenį į antrinę degimo zoną

NO<sub>x</sub> koncentracijų redukavimas buvo atliekamas tiekiant tam tikrą numatytą vandens kiekį į antrinę degimo zoną. Vandens tiekimui buvo pasirinkti antrinio oro kanalai. Dėl aukštos 1350 K temperatūros antrinėje degimo zonoje, vanduo garuoja ir maišosi su antriniu oru. Vandeniui išgarinti, priklausomai nuo vandens kiekio, sunaudojamas tam tikras šiluminės energijos kiekis. Dėl šios priežasties, zona, į kurią yra tiekiamas vanduo, ataušta. Degimo reakcijos sparta turi tiesioginę priklausomybę nuo temperatūros. Temperatūrai sumažėjus nuo 1320 K iki 1120 K padidėja nepilno degimo produktų CO ir C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> koncentracija. Padidėjus anglies monoksidų koncentracijai įvyksta konversija su azoto oksidais. Vykstant šiai konversijai CO redukuoja NO<sub>x</sub> koncentraciją. Azoto oksidų ir anglies monoksido priklausomybė nuo tiekiamo vandens kiekio pateikiama 4.5.1 paveiksle.



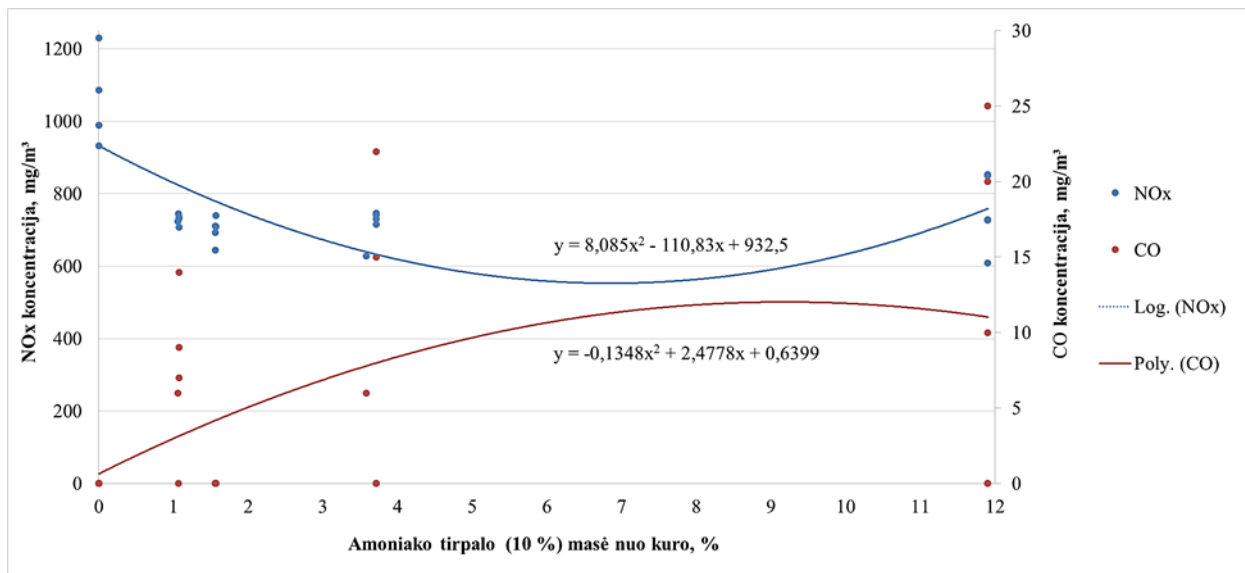
4.5.1 pav. NO<sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo tiekiamo vandens kiekio

Eksperimento pradžioje NO<sub>x</sub> koncentracija, perskaičiavus prie 6 % deguonies, siekė apie 1050 mg/m<sup>3</sup>. Anglies monoksido koncentracija neviršijo 18 mg/m<sup>3</sup>. Tiekiant 19 % nuo kuro masės vandens kiekį, CO koncentracija padidėjo vidutiniškai iki 340 mg/m<sup>3</sup>. Azoto oksidų koncentracija sumažėjo du kartus, vidutiniškai iki 450 mg/m<sup>3</sup>. Tokio ženklus NO<sub>x</sub> sumažėjimo priežastys gali būti lokalinis deguonies koncentracijos sumažėjimas degimo zonoje dėl didelio vandens garų kiekio. Taip pat sumažėjo ir liepsnos temperatūra. Šie faktoriai padarė įtaką nedideliam degimo kokybės pablogėjimui, dėl to atsirado nepilno degimo produktai CO. Tai sukėlė konkurenciją tarp CO ir N oksidavimo, ko pasekmėje sumažėjo NO<sub>x</sub>. Kita NO<sub>x</sub> koncentracijos mažėjimo priežastis gali būti tiesioginis O<sub>2</sub> koncentracijos sumažėjimas reakcijos zonoje, kas tiesiogiai daro įtaką kuro NO<sub>x</sub> susidarymui.

Taigi, vandens įvedimą į antrinio degimo zoną galima laikyti efektyvia NO<sub>x</sub> generacijos mažinimo priemone.

#### 4.6. NO<sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant amoniaką į antrinę degimo zoną

Tyrimams buvo paruoštas amoniako vandens 10 % tirpalas. Eksperimento metu lašintuve buvo nustatytas tiekiamo tirpalo kiekis, patenkantis į antrinio oro kanalus. Amoniako vandens lašinimo kiekis buvo nustatytas 1,1 %, 1,6 %, 3,7 %, 11,9 % nuo naudojamos kuro masės. Po kiekvieno eksperimento etapo, lašinant skirtingus kiekius amoniako vandens, buvo laukiama katilo darbinio režimo ir emisijų koncentracijų nusistovėjimo. Tiekiant bet kokį kiekį tirpalo į antrinę degimo zoną buvo pastebėti ryškūs azoto oksidų sumažėjimo rezultatai. Grafinis rezultatų atvaizdavimas pateikiamas 4.6.1 paveiksle.

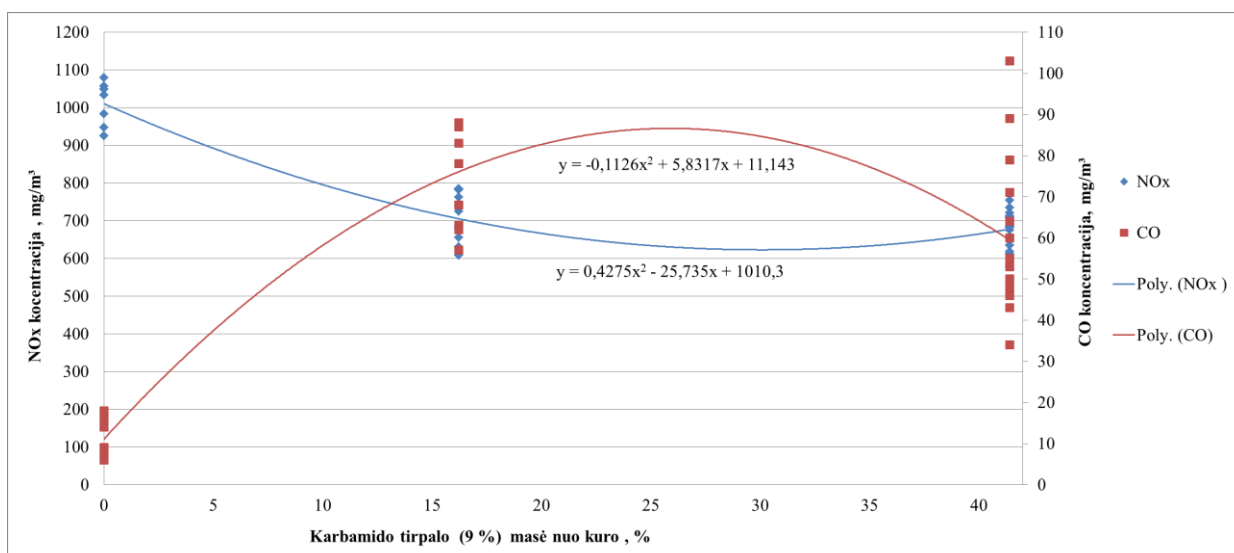


4.6.1 pav. NO<sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo amoniako tirpalo kiekio

Tyrimo pradžioje azoto oksidų koncentracija dūmuose, perskaičiavus prie 6 % deguonies, vidutiniškai siekė 1050 mg/m<sup>3</sup>. Didžiausias azoto oksidų mažinimo efektyvumas buvo pasiektas įpurškiant 1 %–3,7 % amoniako tirpalo kiekį, skaičiuojant nuo naudojamo kuro masės. Didinant tiekiamo amoniako kiekį, didesnis mažinimo efektyvumas nebuvo pasiektas. To priežastimi gali būti tai, kad įpurškimo vietoje visas amoniako kiekis panaudotas NO<sub>x</sub> skaidymo reakcijose ir NO<sub>x</sub> ardymas pilnai įvyko šioje zonoje. Tačiau dalis dūmų srauto galėjo nepatekti į amoniako įpurškimo zoną ir praeiti be poveikio. Tolimesnis amoniako kiekio didinimas jau neturėjo įtakos. Galima spėti, kad, siekiant padidinti amoniako poveikį NO<sub>x</sub>, reiktų ne tik didinti amoniako kiekį, bet ir įpurškimo vietą, arba padalinti amoniako srautą į kelias įpurškimo vietas, kad būtų apimta galimai didesnė degimo produktų srauto dalis.

#### 4.7. NO<sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant karbamidą į antrinę degimo zoną

Ekspimento metu buvo paruoštas karbamido ir vandens tirpalas. Tirpalo gamybai naudotas karbamidas (N-NH<sub>2</sub>). Suminio karbamidinio azoto masės dalis 46,5%. Paruošto karbamido tirpalo koncentracija yra 9 %. Taip pat kaip ir dozuojant amoniaką, ekspimento metu lašintuve buvo nustatytas tiekiamo tirpalo kiekis. Jis buvo nustatytas 16,2 % ir 41,4 % nuo naudojamos kuro masės. Po kiekvieno ekspimento etapo lašinant skirtingus kiekius amoniakinio vandens buvo laukiama katilo darbinio režimo ir emisijų koncentracijų nusistovėjimo. Tirpalą tiekiant į antrinę degimo zoną buvo pastebėti ryškūs azoto oksidų sumažėjimo rezultatai. Grafinis rezultatų vaizdavimas pateikiamas 4.7.1 paveiksle.



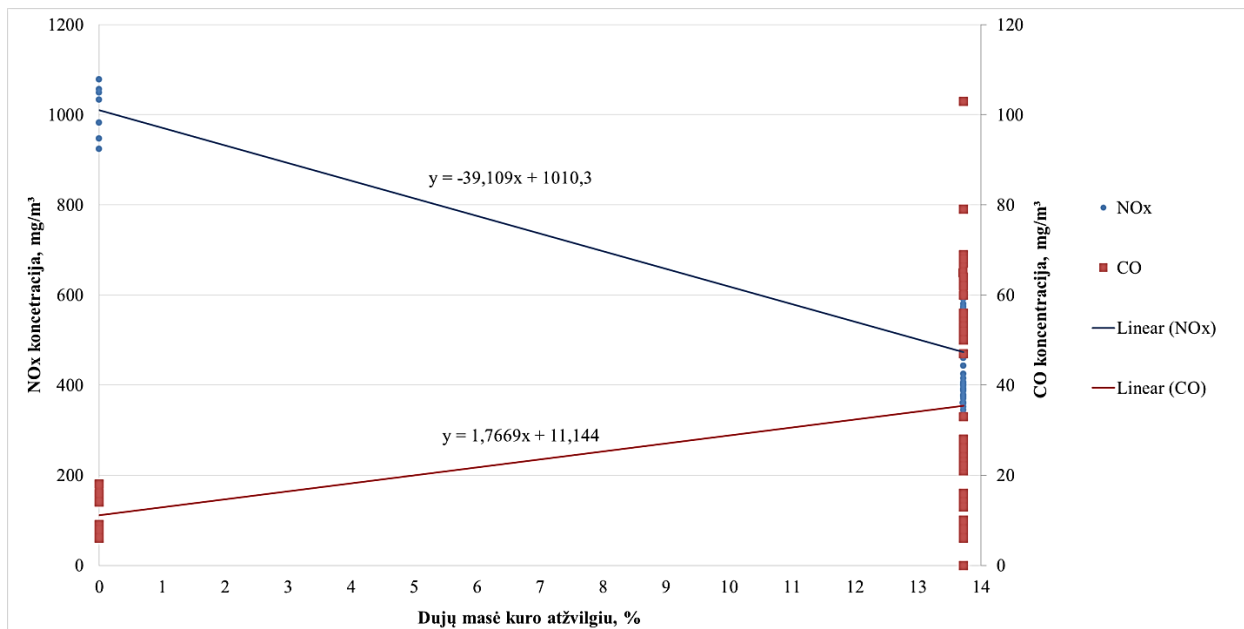
4.7.1 pav. NO<sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo tiekiamo karbamido tirpalo kiekio

NO<sub>x</sub> koncentracija dūmuose, perskaičiavus prie 6 % deguonies, vidutiniškai siekė 1010 mg/m<sup>3</sup>. Tiekiant 16 % nuo kuro masės tirpalo kiekį NO<sub>x</sub> koncentracija vidutiniškai sumažėjo iki 705 mg/m<sup>3</sup>. Tiekiant didesnį, 41 % kiekį nuo kuro masės, buvo NO<sub>x</sub> koncentracija vidutiniškai sumažėjo iki 680 mg/m<sup>3</sup>. Didinant tiekiamo karbamido tirpalo kiekį, CO koncentracija vidutiniškai padidėjo iki 70 mg/m<sup>3</sup>.

#### 4.8. NO<sub>x</sub> koncentracijų redukavimas, tiekiant propano-butano dujas į antrinę degimo zoną

Propano-butano dujų mišinys buvo tiekiamas į antrinio oro kanalus kartu su antriniu oru. Atsižvelgiant į kitų, anksčiau darytų eksperimentinių tyrimų išvadas buvo pasirinkta tiekti 300 l/val debitą. Nustačius dujų skaitikliu tiekiamų dujų tūrį per numatytą laiko trukmę buvo apskaičiuotas pratekančių dujų debitas. Priėmus, kad naudojamų propano-butano dujų santykis yra 1:1 ir remiantis dujų 1 m<sup>3</sup> mase esant normaliomis sąlygomis buvo apskaičiuota tiekiamų dujų masė.

Pradėjus tiekti propano-butano dujas buvo pastebėtas ryškus NO<sub>x</sub> koncentracijos sumažėjimas (4.8.1 paveikslas). Taip pat, pastebėtas katilo šiluminės galios padidėjimas. Eksperimento pradžioje katilo šiluminė galia siekė 17,3 kW, o tiekiant dujas – 21,0 kW. Šis galios padidėjimas paaiškinamas aukštesniu, daugiau nei du kartus, propano-butano dujų kalingumu, lyginant su baldų gamybos pramonės atliekų granulėmis. Tiekiant dujas sumažėjo deguonies perteklius.



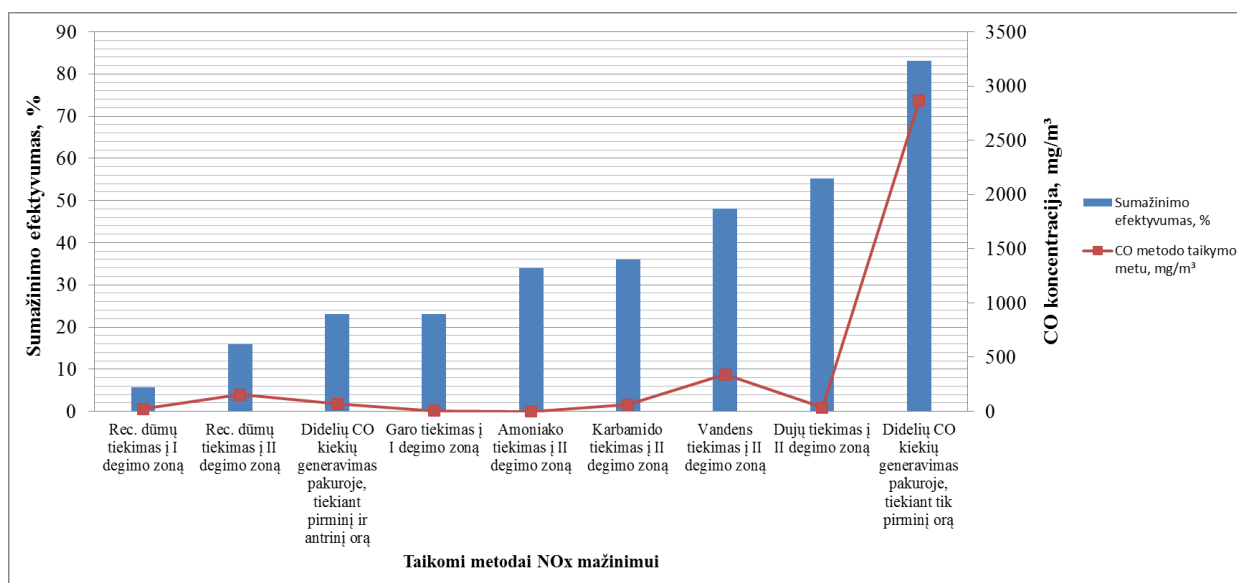
4.8.1 pav. NO<sub>x</sub> ir CO koncentracijų priklausomybė nuo propano-butano dujų mišinio kiekio

Tiekiant 14 % propano-butano dujų mišinio masės kuro atžvilgiu, NO<sub>x</sub> vidutiniškai sumažėjo nuo 1010 mg/m<sup>3</sup> iki 470 mg/m<sup>3</sup>. Ši sumažėjimą galėjo lemti aktyviųjų angliavandenilių tiekimas į antrinę degimo zoną. Aktyvieji angliavandeniliai skyla į lengvesnius tarpinius angliavandenilius, tarp jų ir CH<sub>4</sub>, kuris reakcijos metu su NO<sub>x</sub> verčia jį disocijuoti į elementinį azotą ir dviatomį deguonį. Anglies monoksido koncentracija padidėjo nežymiai - nuo 18 iki 35 mg/m<sup>3</sup>.

#### 4.9. Rezultatų apžvalga

Iš viso išbandyti devyni azoto oksidų koncentracijos degimo produktuose mažinimo metodai. Keturi iš jų yra pirminiai NO<sub>x</sub> mažinimo metodai, slopinantys NO<sub>x</sub> susidarymą jų formavimosi metu. Kiti penki metodai yra antriniai, ardantys jau susidariusius NO<sub>x</sub> (žiūrėti 2.4.1 pav.). Esant optimalioms sąlygoms, tyrimų metu visų taikytų metodų rezultatai parodė teigiamus rezultatus, tačiau jų efektyvumas labai ženkliai skyrėsi (4.9.1 pav.). Antriniai NO<sub>x</sub> koncentracijų mažinimo metodai, išskyrus didelių CO kiekių generavimą tiekiant pirminį orą, parodė didesnę NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumą nei taikyti pirminiai NO<sub>x</sub> koncentracijų mažinimo metodai.

Įvertinus NO<sub>x</sub> koncentracijų sumažėjimo dydį, taikant kiekvieną metodą, buvo apskaičiuotas jų azoto oksidų koncentracijos mažinimo efektyvumas išreikštas procentais. Šie dydžiai tarpusavyje palyginti, kartu įvertinant ir anglies monoksido kiekius taikyto metodo metu. Šie rezultatai pateikti išbandytų NO<sub>x</sub> koncentracijos mažinimo metodų efektyvumo palyginime (4.9.1 paveikslas).



4.9.1 pav. Išbandytų NO<sub>x</sub> koncentracijos mažinimo metodų efektyvumo palyginimas

Azoto oksidų koncentraciją, taikant efektyviausius metodus, dūmuose pavyko sumažinti 85 procentiniais punktais. Vertinant metodus, kurie nedaro įtakos ženkliam anglies monoksido koncentracijos išaugimui, matome, kad pasiektas NO<sub>x</sub> mažinimo efektyvumas iki 55 %. Šių metodų privalumai ir trūkumai yra palyginti tarpusavyje ir pateikti 4.1.2 lentelėje.

4.1.2 Lentelė. NO<sub>x</sub> redukavimo metodų efektyvumų, privalumų ir trūkumų palyginimas

Metodas	Privalumai	Trūkumai
Recirkuliacinių dūmų tiekimas į I-ąją ir II-ąją degimo zonas	Nedidelės metodo įgyvendinimo lėšos. Eksploatacija nereikalauja išlaidų. Nepadidina šilumos savikainos.	Priklausomai nuo kūryklos konstrukcijos – ne visuomet įmanoma įgyvendinti. Mažas NO <sub>x</sub> koncentracijų mažinimo efektyvumas (< 16 %).
Didelių CO kiekių generavimas pakuroje	Metodo įgyvendinimas nereikalauja papildomų lėšų. Eksploatacija, nevertinant nuostolių dėl nepilno sudegimo, nieko nekainuoja. Didelis NO <sub>x</sub> koncentracijų mažinimo efektyvumas (< 83 %).	Vienos rūšies emisijos pakeičiamos kitos rūšies emisijomis. Užtikrinant saugų kurą deginančio įrenginio darbą, būtinas tikslus CO koncentracijos pakuroje valdymas. Dėl nepilno sudegimo nežymiai didina šilumos savikainą.
Vandens tiekimas į II-inę degimo zoną	Didelis NO <sub>x</sub> mažinimo efektyvumas (< 48 %). Esant kondensaciniam ekonomazeriui nedidina šilumos savikainos.	Įrengimas ir eksploatavimas reikalauja lėšų. Nesant kondensaciniam ekonomazeriui - padidėja šiluminiai nuostoliai. Skatina didelių CO koncentracijų padidėjimą.
Garų tiekimas į I-inę degimo	Nedaro įtakos CO koncentracijų padidėjimui, lyginant su vandens	Įmanoma įgyvendinti katilinėse, kuriose yra garo katilas. Įrengimas ir

zoną	įpurškimu į kūryklą.	eksploatavimas reikalauja lėšų. Nedidelis efektyvumas (< 23 %). Didina šilumos savikainą.
Amoniako ir karbamido tiekimas į II-inę degimo zoną	Nedaro įtakos CO koncentracijų padidėjimui. Gana aukštas efektyvumas (< 36 %).	Įrengimas ir eksploatavimas reikalauja lėšų. Eksploatavimo metu naudojamas toksiškas reagentas NH <sub>3</sub> . Didina šilumos savikainą.
Dujų tiekimas į II-inę degimo zoną	Nedaro įtakos CO koncentracijų padidėjimui. Aukštas efektyvumas (< 55 %). Mažesnės išlaidos dujinio vamzdyno prijungimui katilinėje su dujiniais katilais.	Praktiškas įgyvendinimas įmanomas katilinėse, kuriose yra gamtinių dujų perdavimo sistemos. Nežymiai didina šilumos savikainą.

Kaip matome iš 4.1.2 lentelės, visi taikomi metodai turi trūkumų. Visi metodai, išskyrus recirkuliacinių dūmų tiekimą į kūryklą, reikalauja investicijų ir lėšų skirtų eksploatacijai. Sudėtinga išrinkti NO<sub>x</sub> koncentracijų mažinimo metodą, kuris būtų darnus su aplinka ir kartu, įrengimo kaštai bei eksploatavimo santykinės išlaidos pagamintai 1 MWh būtų pačios mažiausios. Lyginant metodus tarpusavyje būtina įvertinti katilinės išlaidas skirtas aplinkos taršos mokesčiams. Įvertinus išlaidas už taršą, reikia atlikti ekonominius skaičiavimus, kurių metu būtų įvertintas šilumos vieneto kainos padidėjimas, atsiperkamumas bei įrangos priežiūros kaštai.



## 5 IŠVADOS

1. Sprendžiant iš 4.1.1 lentelėje pateiktų medienos ir baldų gamybos atliekų charakteristikų, matome, kad azoto kiekis kure turi tiesioginę įtaką  $\text{NO}_x$  koncentracijoms (4.1.1 pav.). Deginant baldų gamybos pramonės atliekas be  $\text{NO}_x$  koncentracijų mažinimo priemonių, neišvengiamai bus viršytos LAND 43-2013 ir direktyvose 2013/75/ES bei 2015/2193 nurodytos taršos normos. Deginant daug azoto turintį kurą yra būtina taikyti  $\text{NO}_x$  koncentracijų mažinimo priemones.
2. Iš atliktų tyrimų rezultatų matome, kad  $\text{NO}_x$  koncentracijos sutampa su anksčiau darytais moksliniais tyrimais. Daugkartinių eksperimentų metu gauta azoto oksidų koncentracija siekė  $950 \text{ mg/m}^3$ . Esant 3,3 % azoto kiekiui kure, toks pats rezultatas gaunamas aproksimuojančioje kreivėje, pateiktoje 2.3.2 pav.
3. Iš viso buvo išbandyti 9 azoto oksidų koncentracijos mažinimo metodai degimo produktuose. 4 iš jų yra pirminiai  $\text{NO}_x$  mažinimo metodai – t.y. slopinantys  $\text{NO}_x$  susidarymą. Kiti 5 metodai yra antriniai, ardantys jau susidariusius  $\text{NO}_x$  (žiūrėti 2.4.1 pav.). Esant optimalioms sąlygoms, tyrimų metu visi taikyti metodai davė teigiamų rezultatų  $\text{NO}_x$  koncentracijų mažinimui, tačiau jų efektyvumas labai ženkliai skyrėsi.
4. Didžiausią įtaką  $\text{NO}_x$  koncentracijų mažinimui turi didelių CO kiekių generavimas kūrykloje. Esant anglies monoksido koncentracijai  $2860 \text{ mg/m}^3$ , gautas  $\text{NO}_x$  mažinimo efektyvumas siekia 85 %, tačiau tokia CO koncentracija viršija LAND 43-2013 direktyvoje nurodytas anglies monoksido normas esamiems ir naujiems kietąjį kurą deginantiesiems įrenginiams. Vis dėlto šis metodas galės būti naudojamas išgaliojus naujosios direktyvos (2013/75/ES ir 2015/2193), kadangi jose nelieka CO koncentracijų degimo produktuose reglamentavimo.
5. Amoniakas, karbamidas, vandens ir dujų įvedimas parodė labai gerus  $\text{NO}_x$  koncentracijų mažinimo rezultatus. Amoniakas, karbamido tirpalų įpurškimas sumažino  $\text{NO}_x$  koncentracijas apytikriai 35 %, o vandens arba propano-butano dujų įvedimas – sumažino  $\text{NO}_x$  koncentraciją apie 50-55 %. Taikant minėtas priemones, būtų galima deginti baldų gamybos pramonės atliekas neviršijant LAND 43-2013  $\text{NO}_x$  normų, tačiau norint neviršyti griežtesnių direktyvų 2013/75/ES ir 2015/2193 normų, būtina taikyti kombinuotas mažinimo priemones, pavyzdžiui, CO generavimą pirminėje degimo zonoje kartu su amoniaku, karbamidu, vandens arba dujų tiekimu į antrinę degimo zoną.

## 6 LITERATŪRA

1. BROWN, Steven S., et al. Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: Simultaneous in situ measurements of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, and O<sub>3</sub>. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108.D9.
2. SUN, Lei, et al. Evaluation of the behavior of clouds in a region of severe acid rain pollution in southern China: species, complexes, and variations. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22.18: 14280-14290.
3. WU, Jianping, et al. Prolonged acid rain facilitates soil organic carbon accumulation in a mature forest in Southern China. *Science of The Total Environment*, 2016, 544: 94-102.
4. JENSEN, Thomas Correll, et al. Does road salting confound the recovery of the microcrustacean community in an acidified lake? *Science of The Total Environment*, 2014, 478: 36-47.
5. BONDY, Stephen C. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration. *Neurotoxicology*, 2016, 52: 222-229.
6. WORLD HEALTH ORGANISATION. Copper in Drinking-water. *WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. 2004
7. GLARBORG, Peter. Hidden interactions—Trace species governing combustion and emissions. *Proceedings of the combustion institute*, 2007, 31.1: 77-98.
8. HOUSHFAR, Ehsan; LØVÅS, Terese; SKREIBERG, Øyvind. Experimental investigation on NO<sub>x</sub> reduction by primary measures in biomass combustion: Straw, peat, sewage sludge, forest residues and wood pellets. *Energies*, 2012, 5.2: 270-290.
9. GLARBORG, Peter; JENSEN, A. D.; JOHNSON, Jan Erik. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29.2: 89-113.
10. HILL, S. C.; SMOOT, L. Douglas. Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems. *Progress in energy and combustion science*, 2000, 26.4: 417-458.
11. BAUKAL JR, Charles E. *Oxygen-enhanced combustion*. CRC press, 2010.
12. GLARBORG, Peter; JENSEN, A. D.; JOHNSON, Jan Erik. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29.2: 89-113.

13. VAN DER LANS, Robert Pieter; GLARBORG, Peter; DAM-JOHANSEN, Kim. Influence of process parameters on nitrogen oxide formation in pulverized coal burners. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1997, 23.4: 349-377.
14. APLINKOS APSAUGOS AGENTŪRA. *Taršos integruota prevencija ir kontrolė (TIPK), Informacinio dokumento apie geriausius prieinamus gamybos būdus (GPGB) dideliems kurą deginantiems įrenginiams anotacija*. 2005
15. Švenčianas P. Biosferos apsauga šiluminėje energetikoje. Kauno technologijos universiteto senato patvirtintas vadovėlis šiluminės energetikos specialybės studentams. 1994.
16. MUNIR, S.; NIMMO, W.; GIBBS, B. M. The effect of air staged, co-combustion of pulverised coal and biomass blends on NO<sub>x</sub> emissions and combustion efficiency. *Fuel*, 2011, 90.1: 126-135.
17. PROF. DR. ALEX C. HOFFMANN; HOFFMANN, Alex C.; STEIN, Louis E. *Gas cyclones and swirl tubes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
18. Phyllis2, Database for Biomass and Waste, Energy Research Centre of the Netherlands. 2016-04-20 interneto prieiga: <https://www.ecn.nl/phyllis2/>.
19. Oficialios statistikos portalas, Atliekų susidarymas ir tvarkymas žemės ūkyje, miškininkystėje ir žuvininkystėje, Lietuvos statistikos departamentas, 2016-04-27 interneto prieiga: <http://osp.stat.gov.lt/web/guest/statistiniu-rodikliu-analize?portletFormName=visualization&hash=749f72a5-4d75-4056-8f80-a872e8630d6a>