



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

Mantas Anusevičius

**DŪMŲ IŠVALYMO NUO NO_x MEDŽIO ANGLIES
ĮKROVOJE TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Doc. dr. Kęstutis Buinevičius

KAUNAS, 2018



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

DŪMŲ IŠVALYMO NUO NO_x MEDŽIO ANGLIES
ĮKROVOJE TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas
Termoinžinerija (621E30001)

Vadovas

Doc. dr. Kęstutis Buinevičius

Recenzentas

Doc. dr. Egidijus Puida

Projektą atliko

Mantas Anusevičius

KAUNAS, 2018



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Mantas Anusevičius

Termoinžinerija, 621E30001

„Dūmų išvalymo nuo NO_x medžio anglies įkrovoje tyrimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2018 m. gegužės 24 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, Manto Anusevičiaus, baigiamasis projektas tema „Dūmų išvalymo nuo NO_x medžio anglies įkrovoje tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir 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)



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

Studijų programa: TERMOINŽINERIJA 621E30001

**MAGISTRANTŪROS STUDIJŲ BAIGIAMOJO PROJEKTO
UŽDUOTIS**

Studentui(-ei) Mantui Anusevičiui

1. Baigiamojo projekto tema:

„Dūmų išvalymo nuo NO_x medžio anglies įkrovoje tyrimas“

„Investigation of NO_x reduction in flue gas with coal load“

Patvirtinta 2018 m. balandžio 12 d. dekanu potvarkiu Nr. V25-11-6

2. Projekto tikslas ir uždaviniai:

ištirti aktyvuotos medžio anglies įtaką NO_x teršalų mažinimui, šį procesą veikiančius parametrus bei įvertinti ar tai efektyvi priemonė NO_x pašalinimui iš degimo produktų.

3. Pradiniai projekto duomenys:

Suformuluotos užduotys ir preliminarus tyrimų planas.

4. Pagrindiniai reikalavimai ir sąlygos:

eksperimentai atliekami Kauno technologijos universiteto, Šilumos ir atomo energetikos katedros kuro deginimo laboratorijoje, prie specialaus dujų deginimo stendo.

5. Projekto aprašomosios dalies struktūra:

įvadas – esama problema, mokslinės literatūros apžvalga, darbo tikslas; tyrimų priemonės ir metodai – eksperimentinio stendo aprašymas, matavimo metodika, ir gautų rezultatų apdorojimas; eksperimentiniai tyrimai – deginamo kuro apžvalga, rezultatų pateikimas bei apibendrinimas; išvados.

6. Grafinės projekto dalies sudėtis:

Grafinė dalis projekto tekste.

7. Projekto konsultantai:

Magistrantas Mantas Anusevičius

.....
(vardas, pavardė, parašas, data)

Projekto vadovas Kęstutis Buinevičius

.....
(vardas, pavardė, parašas, data)

Krypties studijų programos vadovas: Algimantas Balčius

.....
(vardas, pavardė, parašas, data)

Turinys

ĮVADAS.....	10
1 MOKSLINĖS LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1 Azoto oksidai ir jų poveikis aplinkai.....	12
1.2 Azoto oksidų NO _x susidarymas.....	13
1.2.1 „Terminių“ NO _x susidarymas.....	14
1.2.2 „Greitųjų“ NO _x susidarymas.....	15
1.2.3 „Kuro“ NO _x susidarymas.....	16
1.3 Pasaulyje taikomos NO _x mažinimo priemonės ir reikalavimai.....	17
1.4 Aktyvioji anglis ir jos savybės.....	22
1.5 NO _x mažinimas panaudojant anglies katalizatorius.....	23
1.6 NO _x mažinimas panaudojant aktyvuotą anglį.....	26
2 TIRIAMOJO DARBO PRIEMONĖS IR METODAI.....	29
2.1 Eksperimentinis tyrimų stendas.....	29
2.2 Matavimų metodika ir rezultatų apdorojimas.....	32
2.2.1 Degimo produktų sudėties matavimas.....	32
2.2.2 Tyrimų rezultatų apdorojimo metodika.....	33
2.2.3 Amoniakų ir karbamido tiekimo sistema.....	34
2.2.4 Kiti matavimai.....	35
3 EKSPERIMENTINIAI BANDYMAI IR ANALIZĖ.....	36
3.1 Deguonies koncentracijos degimo produktuose įtaka NO _x mažinimui.....	36
3.2 Degimo produktų srauto greičio įtaka.....	37
3.3 Degimo produktų temperatūros įtaka azoto oksidų NO _x mažinimui.....	38
3.4 Degimo produktų temperatūros įtaka azoto oksidų NO _x mažinimui panaud.....	40
3.5 Azoto oksidų NO _x didėjimas bandymų ruože.....	41
3.6 Azoto oksidų NO _x mažinimas amoniaku.....	43
IŠVADOS.....	44
LITERATŪROS ŠALTINIAI.....	45

Paveikslų sąrašas

1.1.1 pav. Rūgštinio lietaus susidarymo schema.....	13
1.2.1 pav. Kuro azoto konversijos į azoto oksidus pavyzdys.....	16
1.3.1 pav. Pirminės mažinimo priemonės	19
1.3.1 pav. Selektyvusis nekatalitinis valymas	20
1.3.1 pav. Selektyviojo katalitinio valymo proceso schema [10].....	21
1.3.1 pav. Skirtingų SKV katalizatorių efektyvumas [12]	22
1.4.1 pav. Aktyviosios anglies struktūrinė sandara	23
1.5.1 pav. (a) NO _x redukcija, panaudojant aktyvuotos anglies katalizatorius su	24
1.5.1 pav. NO _x konversija, naudojant katalizinius anglies briketus (apdorotus HNO ₃	25
1.5.1 pav. NO _x mažinimas panaudojant vandens garus ir sieros rūgštį prie mažų.....	26
1.6.1 pav. Azoto oksidų (sudėtis 500 ppm) su 10 % deguonies kiekiu susidarymas ir.....	27
1.6.1 pav. Azoto oksidų NO _x redukcija panaudojant aktyvuotą anglį, kai degimo.....	28
2.1.1 pav. Eksperimentinio tyrimų stendo principinė schema: 1 – dujinis vandens	29
2.1.2 pav. Eksperimentinių tyrimų stendo bandymų ruožas: 1 – dujinis vandens	30
2.1.3 pav. Katalizatorių zona bandymų ruože	31
2.2.1 pav. Degimo produktų analizatorius.....	32
2.2.2 pav. Srovės įtampa reguliuojamas siurbliukas	34
2.2.3 pav. Srove valdomo siurblio sukuriamas debitas	34
3.1.1 pav. NO _x konversija prie skirtingos deguonies koncentracijos dūmuose.....	36
3.2.1 pav. Dūmų srauto greičio per anglies įkrovą įtaka azoto oksidų NO _x	37
3.2.2 pav. Dūmų srauto greičio per anglies įkrovą įtaka CO susidarymui	38
3.3.1 pav. Azoto oksidų NO _x koncentracijos kitimas prie skirtingų temperatūrų.....	39
3.3.2 pav. Anglies monoksido CO koncentracijos kitimas prie skirtingų temperatūrų.....	39
3.4.1 pav. Temperatūros įtaka azoto oksidų NO _x koncentracijoms, naudojant.....	40
3.4.2 pav. Temperatūros įtaka anglies monoksido CO koncentracijoms	41
3.5.1 pav. Azoto oksidų NO _x kiekis bandymų ruože, tiekiant karbamido tirpalą	42
3.5.2 pav. Deguonies O ₂ kiekis prieš ir po anglies įkrovos.....	42
3.6.1 pav. Azoto oksidų NO _x mažinimas, įpurškiant amoniako tirpalą prieš	43

Lentelių sąrašas

1.1.1 lent. Degimo proceso metu susidarantys azoto oksidai.....	12
1.3.1 lent. Leistinos azoto oksidų normos pagal standartą LAND 43-2013.....	18
1.3.1 lent. Leistinos azoto oksidų normos pagal direktyvą 2015/2193	18
2.2.1 lent. Degimo produktų analizatoriaus techniniai parametrai iš techninio paso.....	33

Anusevičius Mantas. Dūmų išvalymo nuo NO_x medžio anglies įkrovoje tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Kęstutis Buinevičius; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Energijos inžinerija (E13), Inžinerijos mokslai (E).

Reikšminiai žodžiai: azoto oksidai, NO_x mažinimas, aktyvuota medžio anglis, NO_x .

Kaunas, 2018. 46 p.

Santrauka

Griežtėjantys aplinkosauginiai reikalavimai verčia ieškoti kuo efektyvesnių bei ekonomiškesnių susidariusių teršalų mažinimo būdų. Šiuo metu nustatytos bei leidžiamos koncentracijos azoto oksidams NO_x netrukus bus sumažintos daugiau nei 3 kartus. Be to, azoto oksidų NO_x šalinimas iš susidariusių degimo produktų išlieka viena sudėtingiausių ir brangiausių dūmų keliamos taršos mažinimo priemonių.

Šio darbo tikslas – ištyrinėti ekologišką ir pigų azoto oksidų NO_x mažinimo būdą, naudojant paprasčiausią aktyvuotą medžio anglį. Pasiiekus reikiamą degimo produktų temperatūrą ir juos nukreipus per medžio anglies įkrovą, degimo produktuose esantis deguonis O_2 reaguoja su anglimi ir taip generuoja anglies monoksidą CO , kuris skaido susidariusius azoto oksidus NO_x . Darbe pateikiama literatūros apžvalga, eksperimentinio stendo aprašymas, matavimų metodikos bei eksperimentinių bandymų rezultatai.

Bandymų metu nustatyta, kad azoto oksidų NO_x koncentracijos kinta priklausomai nuo pačių degimo produktų temperatūros bei reakcijos su aktyvuota anglimi laiko – aukštesnė temperatūra ir ilgesnis reakcijos laikas lemia mažesnes azoto oksidų NO_x koncentracijas. Taip pat pastebėta, kad bėgant laikui aktyvuota medžio anglis įkrovoje susinaudoja, o šio mažinimo būdo efektyvumas nenusileidžia brangiems katalizatoriams.

Anusevičius Mantas. Investigation of NO_x reduction in flue gas with coal load. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Kęstutis Buinevičius; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Power Engineering (E13), Engineering Sciences (E).

Keywords: nitrogen oxides, NO_x reduction, activated charcoal, NO_x, coal.

Kaunas, 2018. 46 pages.

Summary

Stricter environmental requirements and standards forces to look for the most effective and cost-effective ways to reduce pollution. Current levels of allowed concentrations of NO_x soon will be reduced by more than 3 times. In addition, reduction of this type of pollution is one of the most complicated and the most expensive.

The aim of this work is to investigate eco-friendly and cheap way to reduce NO_x emissions with activated charcoal. Upon reaching the required temperature of the combustion products and directing them through a charcoal load, oxygen in the combustion products reacts with coal to generate carbon monoxide CO which breaks down NO_x emissions. This paper provides some review of scientific literature, a description of the experimental stand, measurement methodology and results of experimental studies.

Experiments showed that NO_x concentrations varies depending on the temperature of the combustion products and the reaction time with coal – higher temperature and longer reaction time results in lower NO_x concentrations. It has also been noticed that amount of activated charcoal is decreasing over time and the effectiveness of this method is almost the same as expensive catalysts.

IVADAS

Tiriamosios problemos apžvalga bei darbo aktualumas. Šių dienų energetika siekia užtikrinti kuo efektyvesnį energijos gamybos procesą, kuris būtų nepriklausomas nuo užsienio šalių ir jų importuojamo kuro, ekonomiškai pačiai valstybei bei ekologiškai supančiai aplinkai ir nedidintų aplinkos taršos. Siekiant tai įgyvendinti, Lietuvoje ir Europoje yra įsigaliojusios Europos Sąjungos direktyvos ir teršalų koncentracijos normos stacionariems kūrų deginantiems įrenginiams, kurios įpareigoja laikytis ir ieškoti efektyvių aplinkos taršos mažinimo priemonių. Nuo šių metų reikalavimai ir normos dar labiau sugriežtinamos, todėl reikalingi dar efektyvesni ir pigesni mažinimo būdai.

Degimo proceso metu susidaro ir į aplinką yra išmetami degimo produktai, kuriuose gausu įvairiausių kenksmingų medžiagų. Pagrinde tai kenksmingi azoto oksidai NO_x bei nepilno degimo produktas – anglies monoksidas CO. Azoto oksidų pašalinimas iš susidariusių degimo produktų vis dar yra viena brangiausių dūmų keliamos taršos mažinimo priemonių šiomis dienomis. Nepaisant to, kad šių teršalų emisijas galima sumažinti įvairiausiomis technologinėmis priemonėmis, dažnu atveju to nepakanka ar iš vis nėra galimybės to pritaikyti, todėl susidariusios situacijos kontroliavimas bei teršalų mažinimo būdai vis dar labai reikalingi ir aktualūs šių dienų energetikoje.

Vienas tokių NO_x mažinimo būdų – selektyvusis katalitinis metodas, kai degimo produktai yra valomi panaudojant įvairias katalizines medžiagas. Dažniausiai efektyviai veikiantys katalizatoriai yra gaminami iš brangių metalų, todėl nėra finansiškai ekonomiškai ir yra naudojami retai. Moksliniuose straipsniuose dar nėra pakankamai informacijos apie tokius katalizatorius, kurie neturėtų brangiųjų metalų savo sudėtyje, ir apie jų pritaikymą bei panaudojimą realiose katilinėse. Pasitaiko ir medžio anglimi dengtų katalizatorių, kurie yra gerokai pigesni bei paprastesni. Tačiau degimo produktų valymas nuo NO_x panaudojant vien aktyvuotos medžio anglies įkrovą yra palyginus mažai ištyrinėtas ir aprašytas mokslinėje literatūroje.

Kauno technologijos universitete, Šilumos ir atomo energetikos katedroje, kuro deginimo laboratorijoje atlikti pirminiai dūmų valymo nuo NO_x tyrimai, išbandant aktyvuotos medžio anglies įkrovą bei palyginimui naudojant iš įvairių medžiagų pagamintus katalizatorius. Pirminiai eksperimentų rezultatai buvo teigiami, todėl šio darbo esmė yra atlikti nuodugnesnius eksperimentinius tyrimus bei įvertinti šios priemonės efektyvumą.

Hipotezė – aktyviosios medžio anglies įkrova gali efektyviai pašalinti azoto oksidus NO_x iš kuro degimo produktų besijungdama su juose esančiu O_2 .

Tyrimų objektas – NO_x redukcijos priklausomybės procesas.

Darbo tikslas – ištirti aktyvuotos medžio anglies įtaką NO_x teršalų mažinimui, šį procesą veikiančius parametrus bei įvertinti ar tai efektyvi priemonė NO_x pašalinimui iš degimo produktų.

Darbo uždaviniai suformuoti tikslui pasiekti:

1. Išsiaiškinti azoto oksidų NO_x susidarymo dėsningumus deginant kurą.
2. Atlikti mokslinės literatūros bei straipsnių analizę ir nustatyti esamus aplinkos taršą reglamentuojančius įstatymus bei aktyviosios medžio anglies įtaką azoto oksidų NO_x mažinimui.
3. Susipažinti su eksperimentinių bandymų stendu bei įranga.
4. Eksperimentiškai ištirti aktyviosios medžio anglies efektyvumą šalinant azoto oksidų NO_x teršalus iš degimo produktų.

1 MOKSLINĖS LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Azoto oksidai ir jų poveikis aplinkai

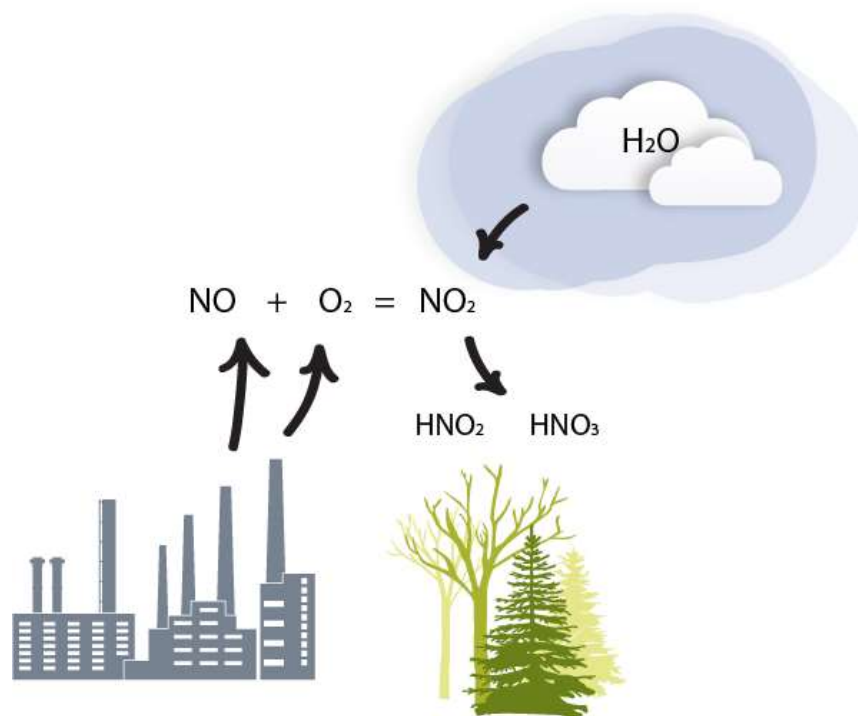
Žemės atmosferą gaubia oro sluoksnis, kuriame yra gausu įvairiausių elementų. Didžiausią dalį atmosferos sluoksnio sudaro azotas N_2 (78,1 %) bei deguonis O_2 (20,9 %). Šios atmosferoje esančios inertinės dviatomės azoto dujos visiškai nepavojingos žmogui ir net labai reikalingos žemės floros medžiagų apykaitai. Kadangi azotas užima didžiąją dalį koncentracijos mus supančiame ore, tai jį galima aptikti įvairiausiose procesuose ir cheminėse reakcijose. Ne išimtis yra ir degimo procesas.

Degimas – tai egzoterminė reakcija, kurios metu vyksta degiosios medžiagos oksidacija. Vyraujant aukštomis temperatūroms, ore esantis azotas N_2 cheminiais ryšiais jungiasi su atmosferiniu deguonimi O_2 , taip sudarydamas žalingus ir aplinką teršiančius azoto oksidus NO_x . Dažniausiai šios reakcijos gaunamas galutinis produktas yra azoto monoksidas NO bei nedidelė dalis azoto dioksido NO_2 . Šie patekę į atmosferą reaguoja su ten esančiu deguonimi ir virsta į žalingą ir pastovų NO_2 ar N_2O junginį. Apibendrinant ir suvienodinant šių teršalų žymėjimą visi išsiskiriantys azoto oksidai (1.1.1 lent.) įvykus degimo reakcijai yra žymimi NO_x .

1.1.1 lent. Degimo proceso metu susidarantys azoto oksidai

Formulė	Savybės	Žymėjimas
N_2O	Tirpios vandenyje bespalvės dujos	NO _x
NO, N_2O_2	Nevisiškai tirpios vandenyje bespalvės dujos	
N_2O_3	Tirpi vandenyje juoda kieta medžiaga	
NO_2, N_2O_4	Labai tirpios vandenyje raudonai rudos dujos	
N_2O_5	Tirpi vandenyje balta kieta medžiaga	

Azoto oksidai, veikiami saulės radiacijos, reaguoja su atmosferoje esančiais komponentais ir sudaro daugybę fotocheminių junginių, kurių vienas yra ozonas [1]. Visos šios medžiagos turi neigiamą poveikį augalams ir žmonėms. Didžiausia problema yra ta, kad žmogui įkvėpus didesnę kiekį azoto oksidų, šie kraujyje sudaro metaglobiną ir trukdo organizmui pasisavinti bei transportuoti deguonį ir pašalinti CO_2 . Kai šių kenksmingų medžiagų koncentracija maža – gali pasireikšti galvos svaigimas, žmogus gali tapti nesąmoningas. Įkvėpus didesnę kiekį organizmas yra apnuodijamas, deguonies pasisavinimas yra dar labiau slopinamas ir žmogus gali mirti.



1.1.1 pav. Rūgštinio lietaus susidarymo schema

Taip pat azoto oksidai yra svarbiausias komponentas rūgščių kritulių susidarymui, dėl to patiria žalą mus supanti gamta. Azoto N bei sieros S oksidai reaguodami su aplinkoje esančia drėgme sudaro azoto arba sieros rūgštį, kurios kartu su lietumi sudaro rūgščiuosius kritulius (1.1.1 pav.). Šie teršia žemės gruntą bei juose esančius vandenį – sumažėja žemės derlingumas, žūsta vandenyje esanti gyvybė [2].

Be viso to, azoto oksidai reaguoja su kitais atmosferos komponentais veikiant saulės spinduliams ir taip susidaro sudėtingi fotocheminiai oksidantai, kurie ardo troposferą ir joje esantį ozono sluoksnį, kuris apsaugo žemę nuo pavojingų saulės spindulių.

1.2 Azoto oksidų NO_x susidarymas

Azoto oksidų NO_x valymas iš dūmų yra pati brangiausia bei svarbiausia dūmų keliamos taršos mažinimo priemonė, o jų susidarymas ir irimas degimo proceso metu yra ganėtinai sudėtingas ir komplikotas. Vykstant degimui, daugiausiai išsiskiria azoto monoksido NO dujų. Ganėtinai nedidelė dalis virsta į NO₂ ir vėliau yra išmetama pro kaminą į aplinką. Taip pat gali susidaryti N₂O, NH₃ ir HCN junginiai. Susidarančių junginių rūšis dažniausiai priklauso nuo degimo reakcijos temperatūros ir kuro – oro santykio. Dėl saulės spindulių ir žemę supančio ozono sluoksnio, patekęs NO į atmosferą reakcijų metu visiškai virsta NO₂ junginiu, kuris yra pagrindinė ir labiausiai kenksminga medžiaga aplinkai.

Išnagrinėjus mokslinę literatūrą bei straipsnius matoma, kad šiomis dienomis yra atrasti 3 azoto oksidų NO_x susidarymo dėsningumai degant kurui [3]:

„terminiai“ azoto oksidai – stipriai priklauso nuo terpės temperatūros ir yra aiškinami molekulių disociacija į atomus bei radikalus, susidaro besioksiduojant ore esančiam azotui;

„greitieji“ azoto oksidai – susidaro liepsnos fakelo pradžioje, kur dalyvauja angliavandeniliniai radikalai CH bei CH₂, beveik nepriklauso nuo temperatūros ir daugiausiai priklauso nuo kuro rūšies;

„kuro“ azoto oksidai – priklauso tik nuo azoto molekulių kiekio kure ir nuo oro pertekliaus koeficiento degimo metu, susidaro oksiduojantis kuro azotui su deguonimi.

1.2.1 „Terminių“ NO_x susidarymas

Tai azoto oksidų susidarymas degimo proceso metu iš ore esančio azoto. Žymesnėmis koncentracijomis tokios reakcijos pradeda vykti nuo 1200 °C temperatūros. Azoto molekulė N₂ degimo proceso metu reaguoja su aplinkos atominiu deguonimi O, kuris susidaro deguonies O₂ disociacijos reakcijos metu (formulė 1). O₂ molekulė gali disocijuoti į atominį deguonį dėl aukštos proceso temperatūros:



„Terminių“ NO_x susidarymas iš degimo proceso aplinkos oro azoto gali būti aprašomas mokslininko J. Zeldovičiaus iškelta teorija [2, 4]. Išsiskyręs atominis deguonis O reaguoja su azoto molekule N₂ (formulė 2), o susidaręs atominis azotas N reaguoja su deguonimi O₂ (formulė 3):



Antra formule aprašyto proceso metu susidaro azoto oksido NO ir azoto N molekulės. Po šios endoterminės reakcijos, sekanti įvyksta automatiškai. Laisvasis azotas N labai greitai susijungia su laisva deguonies O₂ molekule ir sudaro antrą azoto oksido NO molekulę. Abiejų reakcijų greitis labai priklauso nuo terpės temperatūros, kurioje vyksta minėti procesai. Atgalinės 2 ir 3 procesų reakcijos dėl žemų koncentracijų yra labai minimalios, todėl 4 formulė parodo azoto N₂ ir deguonies O₂ reakcijos kinetiką.

Procesų metu susigeneravę azoto oksidai tik iš dalies oksiduojasi iki NO₂ junginio, todėl išmetami degimo produktai savo sudėtyje turi didžiausią NO molekulių koncentraciją. Šios molekulės, patekusios į aplinką ir sureagavusios su atmosferoje esančiu deguonimi, virsta į anksčiau minėtus kenksmingus NO₂ junginius.

Šių azoto oksidų NO_x susidarymui ir koncentracijai didžiausią įtaką turi šie aplinkos parametrai:

- susidariusi temperatūra – didesnė susidariusios liepsnos fakelo temperatūra lemia eksponentinį kitimą susidarant azoto oksidams;

- O₂ koncentracija degimo aplinkoje – t. y. oro pertekliaus koeficientas. Kuo šis dydis yra didesnis, tuo didesnė O₂ koncentracija degimo zonoje, o kuo daugiau deguonies, tuo didesnė susigeneruojančių azoto oksidų NO_x koncentracija;
- pašalinamų degimo produktų buvimo laikas aukštoje temperatūroje – kuo degimo produktų aušimas sistemos aplinkoje lėtesnis, tuo galimas ilgesnis azoto oksidų NO_x susigeneravimo laikas ir tuo jų koncentracija dūmuose didesnė. Šis dydis priklauso nuo pakuros ir katilo konstrukcijos.

Šio tipo azoto oksidai NO_x yra laikomi kontroliuojamais, nes susidarymą galima kontroliuoti atitinkamais metodais bei priemonėmis [4, 5].

1.2.2 „Greitųjų“ NO_x susidarymas

Šio tipo azoto oksidai NO_x generuojasi nenutrūkstamoje liepsnos fakelo zonoje, kai atmosferinis azotas N₂ sąveikauja su nevisiškai sudegusiais degimo produktais. Iš tiesų tai yra skirtingi angliavandenilių radikalai – C, CH ir kiti. Šios reakcijos eigai įtakos turi deguonies O₂ koncentracija, terpės temperatūra ir buvimo laikas.

Išanalizavus įvairių mokslininkų eksperimentus [2, 4] galima pastebėti, kad liepsnos fakelo pradžioje susidariusių azoto oksidų NO_x aptinkama gerokai daugiau, nei jų iš tiesų turėtų būti. Eksperimentų metu buvo sugalvotos „greitųjų“ azoto oksidų NO_x susidarymo reakcijos:



Penktoji reakcija, paaiškinanti HCN susidarymą, yra viena iš svarbiausių azoto oksidų NO_x susidarymo procese. Ji parodo, kaip ore esantis azotas N₂ sąveikauja su nevisiškai sudegusiais anksčiau minėtais angliavandenilniais radikalais. HCN – junginys, kuris gali virsti į azoto oksidą NO arba azotą N₂ ir kuris yra viena pagrindinių priešasčių susidarant visiems „greitiesiems“ oksidams.

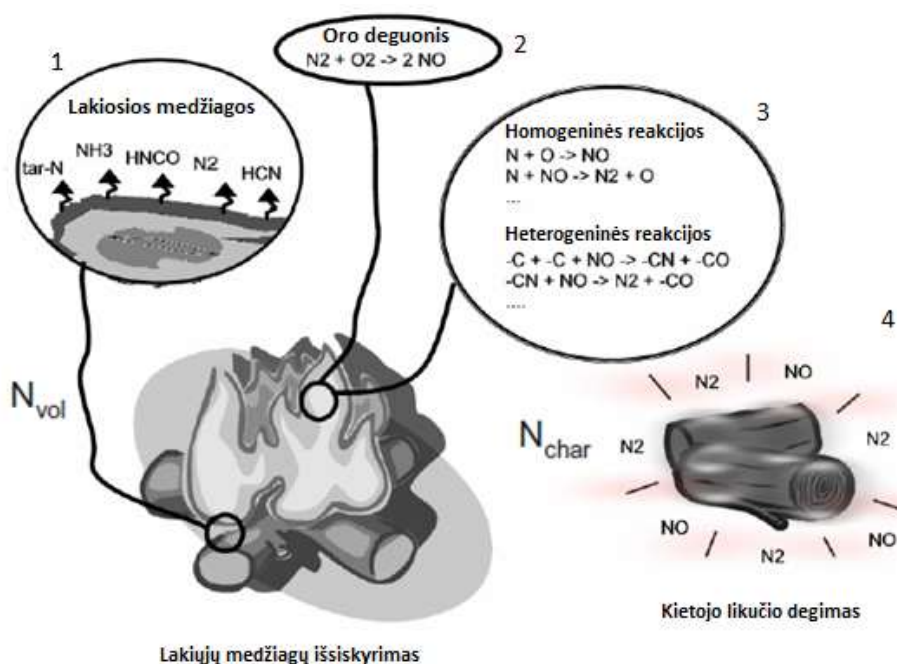
Be to, atominis aplinkos azotas N sąveikauja su liepsnos fakele esančiu hidroksidu OH (7 formulė) ir tokiu būdu susidaro kenksmingoji NO molekulė. Visos šios paminėtos ir aprašytos reakcijos vyksta pačioje liepsnos fakelo pradžioje.

Šio tipo azoto oksidai NO_x yra priklausomi nuo aplinkos ore esančios azoto N₂ koncentracijos bei angliavandenilių radikalų kiekio, vykstančio degimo proceso metu susidariusioje liepsnoje. Jų susidarymas nepriklauso nuo temperatūros, todėl formavimasis vyksta gana žemose temperatūrose dar prieš „terminius“ azoto oksidus [4, 5].

1.2.3 „Kuro“ NO_x susidarymas

Šio tipo azoto oksidai NO_x susidaro iš pačiame kure esančios azoto koncentracijos (1.2.1 pav.). Šių oksidų susidarymui pakanka 600 – 700 °C temperatūros. Realiame procese tik maža dalis (apie 20 – 30 procentų) kure esančio azoto N pereina į azoto oksidus NO. Dažniausiai deginamame kure randami cheminiai junginiai yra aminai, peptidai, amino rūgštys, karbamidas, formaldehidai ir pan. Minėtuose junginiuose randamiems azoto N atomams atsiskirti reikalingas daug mažesnis energijos kiekis nei aplinkos ore esančios N₂ molekulės susiskaldymui, todėl ankstesniame skyriuje minėtam „terminių“ azoto oksidų susidarymui reikalingas dvigubai didesnis energijos kiekis, t. y., didesnė proceso temperatūra, o „kuro“ azoto oksidai NO_x susidaro palyginus greičiau ir paprasčiau.

Kuro azoto oksidai gali susidaryti dviem pagrindiniais būdais – iš kuro degimo proceso metu tam tikrose temperatūrose išsiskiriančių lakiųjų medžiagų ir kuro kietojo likučio [6]. Pirmasis būdas vyksta ganėtinai žemose aplinkos temperatūrose, kai dalis kuro azoto N_{vol} išsiskiria kartu su lakiosiomis medžiagomis gryno azoto N₂ (1.2.1 pav., 2) arba lakiųjų azoto junginių NH₃, HCN ir kt. pavidalu (1.2.1 pav., 1). Visi šie junginiai, sąveikaudami su degimo procesui reikalingu deguonimi, generuoja kenksmingus azoto oksidus NO_x (1.2.1 pav., 3). Antrasis būdas, kuris vyksta po lakiųjų kuro medžiagų išsiskyrimo, yra aprašomas taip: azotas N, vis dar likęs kure, degimo metu sąveikauja su deguonimi, tiekiamu į degimo zoną, taip sugeneruodamas azoto oksidus NO bei gryną molekulinį azotą N₂ (1.2.1 pav., 4), kuris po kiek laiko gali sudaryti papildomus azoto oksidus.



1.2.1 pav. Kuro azoto konversijos į azoto oksidus pavyzdys

Didėjant oro pertekliaus koeficientui degimo aplinkoje, kure esančio azoto konversija į azoto oksidus NO_x priklausomai taip pat didėja. Tai reiškia, kad kuo mažesnė azoto koncentracija yra pačiame kure, tuo pereinamasis laipsnis yra didesnis. Daugelio mokslininkų išvados po atliktų bandymų deginant įvairų kurą:

- degimo proceso metu azoto turintys junginiai iš dalies oksiduojasi iki azoto oksido NO ir „kuro“ azoto oksidai dažniausiai sudaro didžiąją visų susidarantių azoto oksidų dalį degimo produktuose;
- kai maksimali liepsnos fakelo temperatūra yra ganėtinai žema ($T_{\text{max}} < 1500 \text{ }^\circ\text{C}$), „kuro“ azoto oksidai užima didžiąją dalį visų išmetamų NO_x ;
- „kuro“ NO_x susidarymas vyksta nuo degimo liepsnos fakelo pradžios („greitųjų“ NO_x formavimosi srities) iki „terminių“ NO formavimosi pradžios;
- kure esančio azoto konversijos į NO_x dalis mažėja, kai didėja paprasto azoto koncentracija kure, tačiau absoliutus azoto oksidų išmetimas didesnis, kai azoto kiekis yra didesnis;
- kure esančio azoto perėjimas į NO_x žymiai išauga padidėjus oro pertekliaus koeficientui α ;
- „kuro“ azoto oksidų susidarymas nuo temperatūros beveik nepriklauso (lyginant su „terminių“ azoto oksidų susidarymu);
- NO_x susidarymas visiškai nepriklauso nuo azoto turinčio junginio rūšies bei kure esančio deguonies kiekio.

1.3 Pasaulyje taikomos NO_x mažinimo priemonės ir reikalavimai

Azoto oksidų mažinimo problema vienodai aktuali visame pasaulyje, tačiau didesnis dėmesys skiriamas ten, kur masiškai deginamas kuras energijos gamybai ar pramonei. Lietuva, kartu su Europos Sąjunga, yra įsipareigojusi bendrai per 2013 – 2020 metus sumažinti teršalų bei šiltnamio efektą skatinančių dujų išsiskyrimą 20 proc. Šiuo metu Lietuvoje bei Europos Sąjungoje galioja nustatytos normos ir reikalavimai pagal LAND 43-2013 standartą ir „Geriausių prieinamų gamybos būdų“ (GPGB) normatyvus, kurie verčia ieškoti vis efektyvesnių taršos mažinimo būdų. Nepaisant to, šiuo metu galiojančios normos bei reikalavimai vidutiniams kurą deginantiesiems įrenginiams (DKDI) yra dar labiau griežtinami pagal naujai išleidžiamą Europos parlamento ir tarybos direktyvą 2015/2193, pagal kurią Europos Sąjungos valstybės narės turi užtikrinti, kad šios direktyvos būtų laikomasi ne vėliau nei nuo 2017 metų gruodžio 20 dienos esamiems įrenginiams bei nuo 2018 metų gruodžio 20 dienos naujiems įrenginiams. Esamos LAND 43-2013 standarto bei numatomos sugriežtintos 2015/2193 direktyvos išmetamų teršalų normos [7, 8] pateiktos 1.3.1 bei 1.3.2 lentelėse.

1.3.1 lent. Leistinos azoto oksidų normos pagal standartą LAND 43-2013

Leistinos azoto oksidų NO_x normos pagal LAND 43-2013			
Kuro rūšis	Kurą deginančio įrenginio nominali šiluminė galia, MW	Esamas įrenginys	Naujas įrenginys
Dujinis kuras	$1 \geq MW < 50$	350	350
Skystasis kuras	$1 \geq MW < 20$	650	450 ¹
	$20 \geq MW < 50$		
Kietasis kuras	$1 \geq MW < 20$	650 ¹	650 ¹
	$20 \geq MW < 50$		

¹ Deginant biokurą – 750 mg/Nm³

1.3.2 lent. Leistinos azoto oksidų normos pagal direktyvą 2015/2193

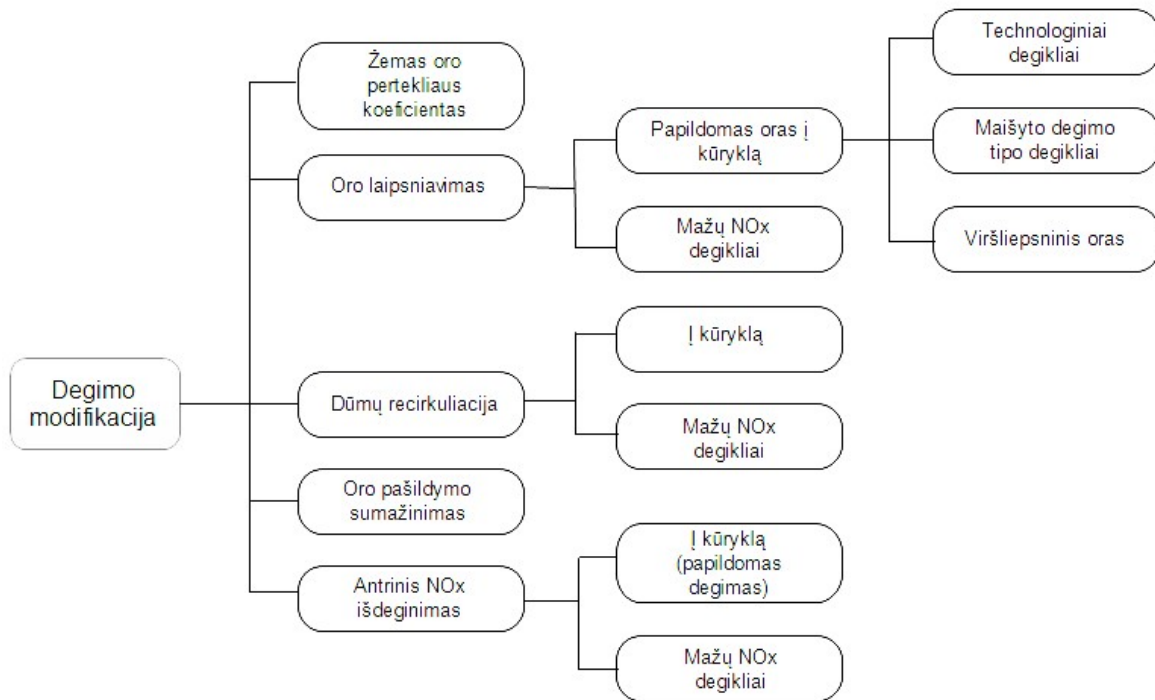
Leistinos azoto oksidų NO_x normos pagal direktyvą 2015/2193			
Kuro rūšis	Kurą deginančio įrenginio nominali šiluminė galia, MW	Esamas įrenginys	Naujas įrenginys
Dujinis kuras	$1 \geq MW \leq 5$	250	100
	>5	200	
Skystasis kuras	$1 \geq MW \leq 5$	650	300
	>5	650	
Biomasė	$1 \geq MW \leq 5$	650	300 ¹
	>5	650	300
Kietasis kuras	$1 \geq MW \leq 5$	650	300 ¹
	>5	650	300

¹ Įrenginiams, kurių bendra šiluminė galia nuo 1 MW iki 5 MW – 500 mg/Nm³

Aiškiai matoma, kad direktyvos reikalavimai azoto oksidams NO_x deginant biokurą, ypatingai esamiems įrenginiams, ženkliai nesikeičia, tačiau dujų deginimui naujiems įrenginiams sugriežtėja daugiau nei 3 kartus. Kitų teršalų normos taip pat mažinamos kelis kartus: leidžiamas SO₂ teršalų kiekis sumažinamas nuo 1,5 iki 5 kartų, KD kiekis griežtėja iki 10 kartų, vienintelėms CO emisijoms nelieka normavimo. Norint pasiekti gerokai griežtesnius reikalavimus, reikia ieškoti ir pritaikyti efektyviausias mažinimo priemones. Deginant įvairiausių kurą didžiausia ir brangiausia šių dienų energetikos problema yra išmetamų į atmosferą azoto oksidų NO_x mažinimas, todėl pigesni ir paprastesni mažinimo būdai užtikrintų lengvesnį azoto oksidų pašalinimą bei efektyvesnį normatyvų laikymąsi.

Šių teršalų susidarymas priklauso nuo azoto kiekio kure bei degimo proceso temperatūros. Yra išbandyta ir naudojama visa eilė technologinių modifikavimo priemonių siekiant sumažinti šias emisijas. Įvertinus galimas taršos mažinimo galimybes, yra įvardinamos dvi kategorijos [9]:

1. **Pirminės mažinimo priemonės** – integruotos priemonės, kurių pagalba emisijos yra mažinamos pačiame kuro šaltinyje ar degimo procese, įskaitant ir kuro padavimo priemones bei degimo modifikacijas.



1.3.1 pav. Pirminės mažinimo priemonės

Žemas oro pertekliaus koeficientas. Ši priemonė yra lengvai įgyvendinama, kadangi tiekiamo deguonies kiekį galima sumažinti iki pačios mažiausios reikšmės, kuriai esant vis dar vyks degimo procesas. Taip sumažinamas deguonies kiekis ir galimybė azotui rasti laisvą deguonį azoto oksidams sudaryti.

Oro laipsniavimas. Degimo zona yra padalinama į dvi arba daugiau pakopų. Tai pasiekti galima atjungiant dalį degiklių, iškreipiant oro perteklių, įrengiant papildomas viršliepsninio oro angas.

Tiekiamo oro temperatūros mažinimas. Į degimo zoną paduodamas mažesnės temperatūros oras, tačiau mažėja katilo naudingumo koeficientas.

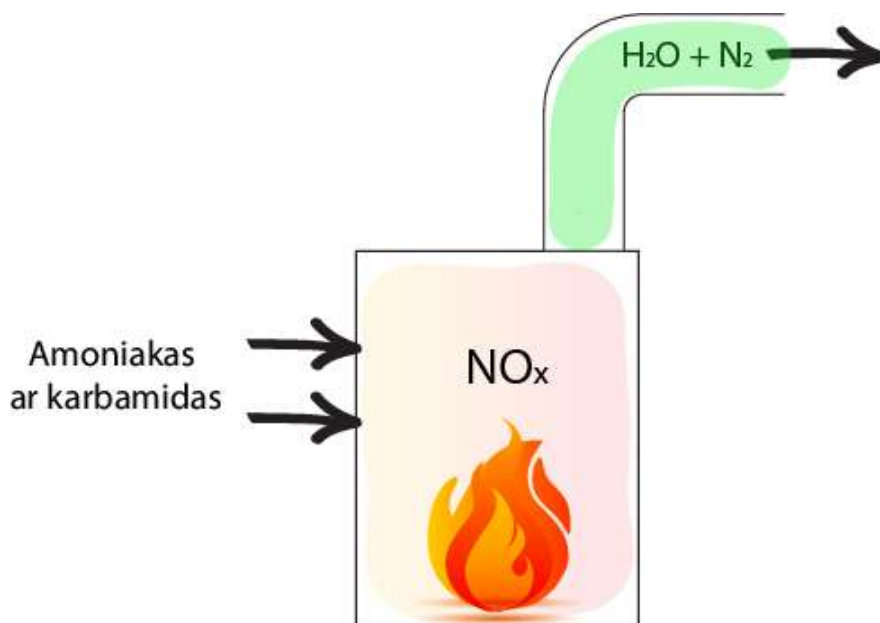
Degimo produktų recirkuliacija. Dalis išeinančių degimo produktų yra paduodami atgal į degimo zoną per specialius kanalus. Recirkuliacija gali būti vidinė, kai dūmai tiesiai iš kūryklos yra tiekiami atgal į degiklį, arba išorinė, kai degimo produktai yra gražinami per katilo išorę.

Vandens ar garo įpurškimas į liepsnos zoną. Taip yra atšaldomas liepsnos fakelas ir sumažinamas deguonies parcialinis slėgis. Dėl to šiek tiek krenta katilo naudingumo koeficientas.

Laipsniškas kuro deginimas. Kuras yra deginamas keliais etapais, pakopomis tiekiant kurą ir jam reikalingą orą. Pirmoje pakopoje susidarę azoto oksidai reaguoja su antroje pakopoje tiekiamu kuru ir jų angliavandeniliniai radikalais.

2. **Antrinės mažinimo priemonės** – tai išmetimų į aplinką, vandenį arba dirvožemį valymo priemonės, kai valomi išeinantys degimo produktai ir jau susiformavę azoto oksidai juose. Šis mažinimo būdas gali būti naudojamas nepriklausomai nuo prieš tai panaudotų pirminių mažinimo priemonių, nes azoto oksidai mažinami ne pačio degimo proceso metu, bet iš jau susidariusių degimo produktų. Išskiriami du valymo būdai [2, 3]:

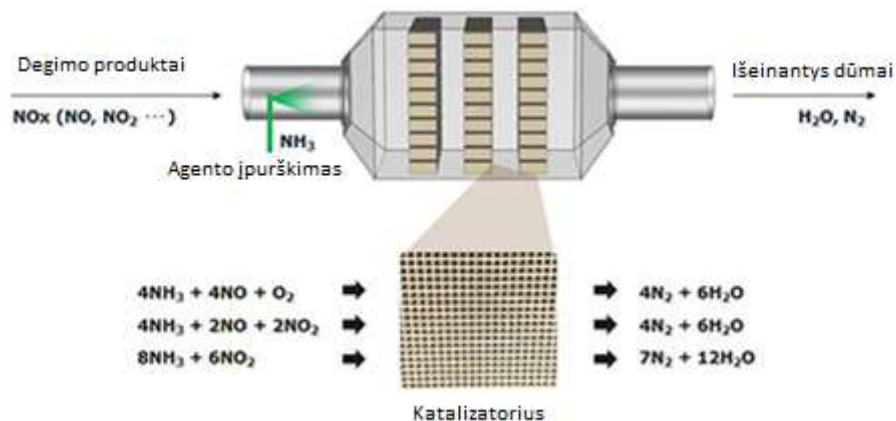
Selektyvusis nekatalitinis valymas (SNKV). Šiame procese nėra naudojamas katalizatorius, reikalinga 850 – 1100 °C temperatūra, kuri priklauso nuo įpurškiamo agento (amoniakas, karbamidas). Šis yra tiesiogiai paduodamas į degimo zoną ir sąveikos metu azoto oksidai NO_x skyla į vandens bei paprasto azoto molekules 1.3.2 pav.



1.3.2 pav. Selektivusis nekatalitinis valymas

Per didelę temperatūrą degimo zonoje reagentą, pavyzdžiui amoniako vandenį, išskaido į kenksmingas azoto monoksido dujas. Valymo metu svarbu užtikrinti gerą medžiagos įpurškimą, kad įvyktų geras susimaišymas, taip pat reikia žinoti tikslų temperatūros pasiskirstymą kūrkykloje. Be viso to, reikalinga tiksli medžiagos kiekio reguliavimo įranga.

Selektyvusis katalitinis valymas (SKV). Šio proceso esmė tokia, kad būtent degimo produktuose esantis NO_x yra verčiamas į vandens garus ir molekulinį azotą, kai į pačius degimo produktus yra įpurškiama amoniako, karbamido ar panaudojama kita redukuojanti medžiaga. Tuomet įvyksta reakcijos, pavaizduotos 1.3.3 paveiksle.

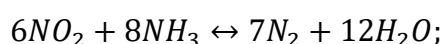
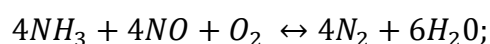


1.3.3 pav. Selektinio katalitinio valymo proceso schema [10]

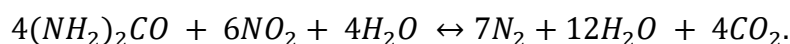
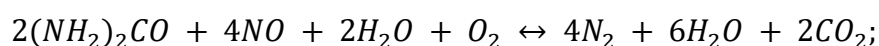
Pastovios katalizatoriaus formos nėra, vidaus sandara gali būti akyta arba plokštelinė. Katalizatoriai dažniausiai gaminami iš skirtingų sunkiųjų metalų oksidų (TiO₂, Mo, Cu, Cr ir pan.) bei įvairių priedų.

Selektyvusis katalitinis valymo būdas yra labai populiarus, tačiau gana brangus dėl naudojamų metalų kainos. Dažniausiai sutinkamas automobilių pramonėje, kur nuo seno naudojamas išmetamųjų dujų valymui. Netolimoje praeityje į automobilius būdavo įmontuojami keraminiai kataliziniai elementai (KE), kurie būdavo padengti tauriaisiais metalais. Tokios sudėties KE yra efektyvūs, tačiau labai brangūs. Tobulėjant dangų technologijoms, buvo pradėtas naudoti pigesnis, plieninis elementas, kuris padengiamas pigesniais spalvotaisiais metalais ir jų oksidais.

SKV taip pat plačiai naudojamas ir energetikoje, siekiant sumažinti teršalų kiekius degimo produktuose. Tai katalitinis procesas, kurio metu susidarę azoto oksidai NO_x yra deoksiduojami įpurškiant karbamido arba amoniako tiesiai į degimo produktus, kartu reakcijoje dalyvaujant ir katalizatoriui. Šiam procesui ir efektyviam teršalų sumažinimui reikalinga 300 – 400 °C temperatūra. Proceso metu vykstančios reakcijos įpurškiant amoniaką [11, 12]:

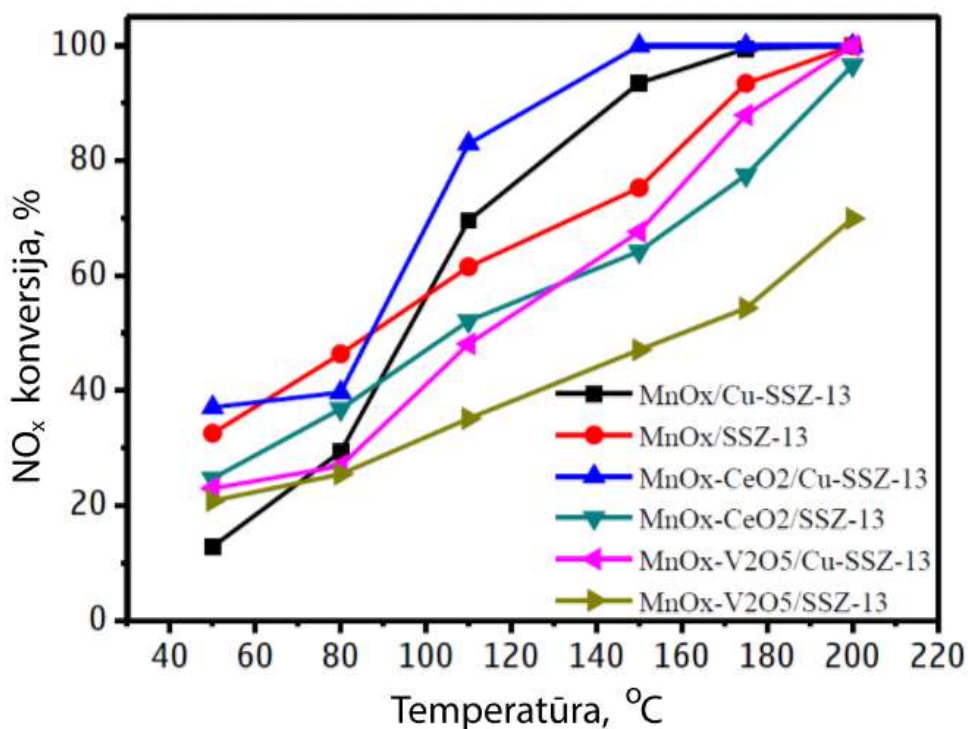


bei karbamidus:



Matoma, kad įpurškiamas amoniakas ar karbamidai reaguoja su degimo produktuose esančiomis NO molekulėmis. Po reakcijos susidaro nekenksmingos medžiagos: grynas azotas N₂, vandens garai bei CO₂.

Tinkamai parinkus katalizatoriaus medžiagas bei temperatūrą, šiuo būdu iš dūmų galima pašalinti net iki 95 % azoto oksidų (1.3.4 pav.) [3, 12].



1.3.4 pav. Skirtingų SKV katalizatorių efektyvumas [12]

Nepaisant didelio efektyvumo, kai kurie katalizatoriai kelia tam tikrų problemų. Pirmiausia, kai kurių katalizatorių gamyboje yra naudojamos toksiškos medžiagos. Viena jų – V_2O_5 , kuri yra kenksminga aplinkai. Taip pat, tokios katalizinės sistemos veikia gana mažame temperatūros intervale, pasiekus aukštas temperatūras generuoja didelius kiekius šiltnamio efektą skatinančių N_2O junginių ir turi ganėtinai mažą terminį stabilumą [12]. Didelės katalizatorių kainos bei griežtėjantys aplinkosauginiai reikalavimai verčia ieškoti pigesnių ir paprastesnių valymo priemonių.

1.4 Aktyvioji anglis ir jos savybės

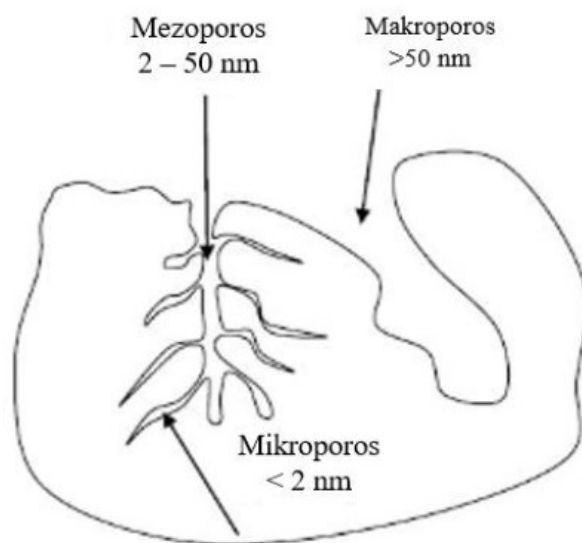
Aktyvuota anglis – tai kietos fazės, poringa, amorfinė ir universali medžiaga, turinti ganėtinai didelį paviršiaus plotą ir stiprią adsorbcinę gebą. Paviršiaus plotas gali siekti nuo 1 iki $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dydį. Ši medžiaga dažniausia gaminama iš įvairiausių anglies šaltinių, tokių kaip lignitas, bitumas, medis, durpės, riešutų kevalai ir kita [13]. Ji gaminama dviem procesais: karbonizacijos bei aktyvacijos.

Karbonizacija – tai procesas, kurio pagalba pirminis anglies šaltinis yra išdžiovinamas ir iškaitinamas, kad būtų pašalinti nereikalingi šalutiniai produktai, tokie kaip angliavandeniliai, degutas, lakiosios medžiagos ir pan. Viskas vyksta pirolizės būdu prie $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros,

inertiškoje ar pusiau dirbtinėje aplinkoje su deguonies trūkumu, kad neįvyktų pačios anglies užsidegimas.

Aktyvacija – sekantis procesas po karbonizacijos, kurio metu anglis veikiama aktyvacijos agentu. Dažniausiai tai vandens garai ir anglies dioksidas, kartais gali būti naudojama sudėtingesnė medžiaga, pvz. fosforo rūgštis, kalcio oksidas, kalio hidroksidas, druskos rūgštis ir panašiai [14]. Šis procesas atliekamas panašioje temperatūroje kaip ir karbonizacija. Galiausiai gaunama aktyvioji anglis, kurios 1 gramo paviršiaus plotas apima 500 – 2500 m².

Adsorbcinės savybės ganėtinai stipriai priklauso nuo mikroskopinės medžiagos struktūros, kurią sudaro porų tinklas [15]. Šis skirstomas pagal porų dydį (1.4.1 pav.): mikroporos (kai skersmuo < 2 nm), mezoporos (skersmuo nuo 2 iki 50 nm) ir makroporos (skersmuo > 50 nm).



1.4.1 pav. Aktyviosios anglies struktūrinė sandara

Vieni pagrindinių ir efektyviausių adsorbcijos procesų vyksta mikroporose, kurių paviršiaus plotas yra didžiausias (gali siekti iki 800 – 1000 m²/g) ir kelis kartus didesnis už mezoporų (čia plotas siekia 100 – 200 m²/g), kuriose procesas ne toks efektyvus. Makroporose adsorbcijos procesai tėra simboliniai, nes paviršiaus plotas siekia tik 2 m²/g. Jos dažniausiai tėra transportiniai kanalai aktyviosioms medžiagoms [16].

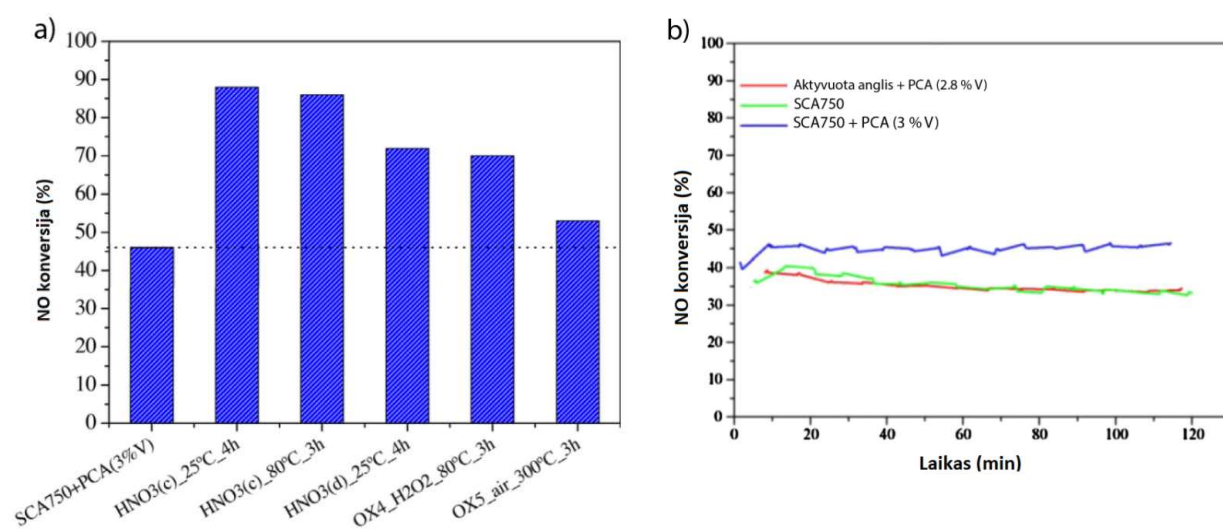
1.5 NO_x mažinimas panaudojant anglies katalizatorius

Vienas populiariausių šių dienų azoto oksidų mažinimo būdų yra selektyvusis katalitinis valymas, naudojamas pasitelkiant įvairių medžiagų katalizatorius. Dažniausiai, tai katalizatoriai, pagaminti iš tauriųjų metalų bei jų oksidų. Tačiau siekiant sumažinti išlaidas, susijusias su degimo produktų valymu, yra ieškoma alternatyvų brangiems metalams. Viena jų – aktyvuota medžio

anglis. Dažniausiai šių dienų moksliniuose straipsniuose yra aptarinėjamos būtent katalizinės medžio anglies savybės mažinant azoto oksidus.

Pastaruosius dešimtmečius, didžiausias uždavinys buvo išnagrinėti ir išsiaiškinti katalizinę azoto oksidų NO_x redukciją, panaudojant susidarantį CO junginį. Mokslinėje literatūroje aprašomi keli kataliziniai azoto oksidų NO_x mažinimo būdai, panaudojant medžio anglį [17, 18].

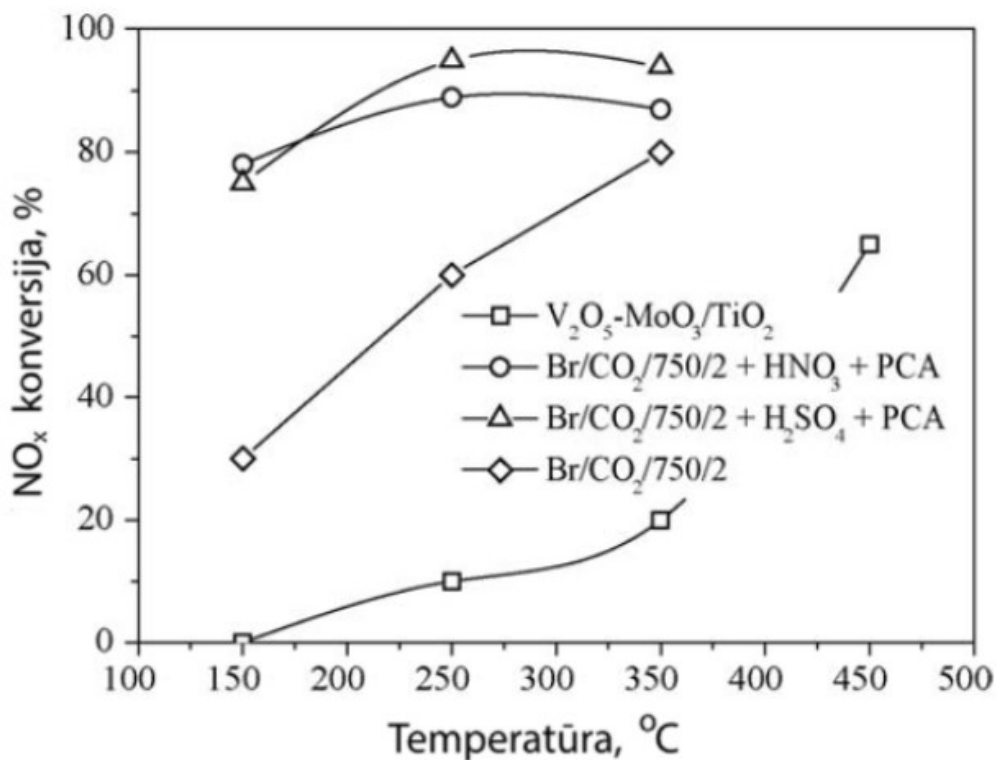
NO_x mažinimas medžio anglimi, NH_3 ir O_2 . Šis procesas apima medžio anglies, amoniako bei deguonies panaudojimą, siekiant sumažinti azoto oksidus. Procesas pradeda vykti prie 150 °C temperatūros, kai be medžio anglies su vanadžio priedais dar yra panaudojamas amoniakas NH_3 arba vandens garai. Šiuo būdu azoto oksidus galima sumažinti net iki 90 % (1.5.1 a pav.). Naudojant vien tik medžio anglį su 3 % vanadžio priedais, azoto oksidus sumažinti galima nuo 25 iki 45 % (1.5.1 b pav.). Iš šių moksliniuose straipsniuose aprašytų tyrimų galima pastebėti, kad norint pasiekti didesnę azoto oksidų redukciją, yra reikalingos papildomos medžiagos.



1.5.1 pav. (a) NO_x redukcija, panaudojant aktyvuotos anglies katalizatorius su papildomai įpurškiamais priedais; (b) NO_x redukcija, panaudojant tik vanadžiu padengtą aktyvuotą anglį

Kataliziniai aktyvuotos anglies briketai. Šis būdas paremtas briketų, pagamintų iš aktyvuotos medžio anglies, naudojimu. Efektyvumas priklauso nuo briketų paviršiaus struktūros ir jo savybių. Papildomai aktyviosios anglies briketus apdorojus HNO_3 arba H_2SO_4 junginiais, gaunama daug efektyvesnė azoto oksidų konversija, nei ją galima pasiekti su pramoniniais katalizatoriais.

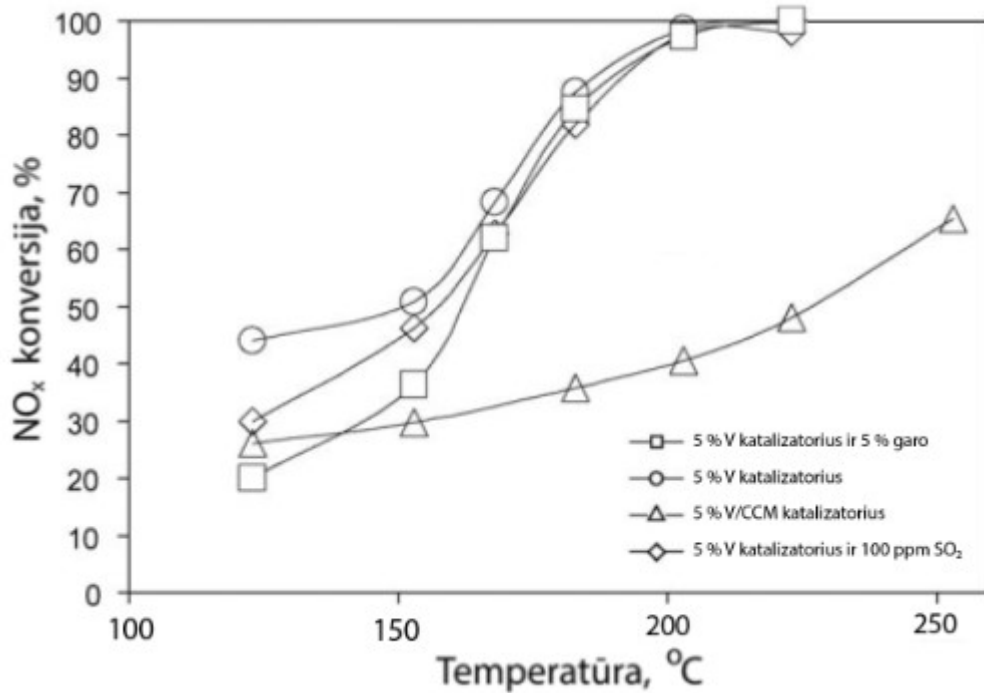
1.5.2 paveiksle matoma, kad naudojant HNO_3 ir medžio anglį, azoto oksidų redukcija prie 275 °C temperatūros gali pasiekti 90 %, o naudojant H_2SO_4 ir medžio anglį, azoto oksidų redukcija prie 275 °C temperatūros gali pasiekti net 95 %. Palyginimui, su dažniausiai naudojamu pramoniniu katalizatoriumi $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MO}_3/\text{TiO}_2$, azoto oksidų redukcija prie 275 °C temperatūros siekia apie 18 – 20 %, o didžiausias azoto oksidų sumažinimas pasiekiamas prie 450 °C temperatūros – 65 % [19].



1.5.2 pav. NO_x konversija, naudojant katalizinius anglies briketus (apdorotus HNO₃ arba H₂SO₄ medžiagomis) ir pramoninį V₂O₅-MO₃/TiO₂ katalizatorių, prie skirtingų temperatūrų

Monolitai, padengti aktyvuota anglimi. Šis mažinimo būdas, aprašytas literatūroje, yra vienas efektyviausių, nes NO_x sumažinimas gali siekti beveik 100 %. Moksliniai bandymai parodė, kad naudojant 5 % vanadžiu dengtus anglies monolitus ir į degimo produktus papildomai įleidus vandens garų H₂O, sieros rūgšties SO₂ arba abiejų medžiagų iškart, azoto oksidus NO_x iš degimo produktų galima pašalinti net ir ganėtinai žemose temperatūrose [20].

Pradinės sudėties katalizatorius, kuris turi 5 % vanadžio, didžiausią efektyvumą pasiekia prie 250 °C temperatūros ir sumažina azoto oksidus NO_x apie 60 - 65 %. Panaudojus vandens garus bei sieros rūgštį, azoto oksidus NO_x sumažinti galima 100 % prie 205 °C temperatūros (1.5.3 pav.).



1.5.3 pav. NO_x mažinimas panaudojant vandens garus ir sieros rūgštį prie mažų temperatūrų. Pradinė dūmų sudėtis: 500 ppm NO, 600 ppm NH₃, 3 % O₂ ir Ar pusiausvyrai palaikyti.

1.6 NO_x mažinimas panaudojant aktyvuotą anglį

Šių dienų mokslinėje literatūroje nėra daug informacijos apie aktyviosios medžio anglies savybę naudoti deguonį O₂ iš susidariusių azoto oksidų NO_x ir taip mažinti jų kiekius. Šis būdas yra ekonomišką, nes reikalinga tik aktyvioji medžio anglis, kurią įsigyti galima net paprasčiausioje parduotuvėje. Taip pat, išanalizavus keletą mokslinių straipsnių bei tyrimų, galima pasakyti, kad tai gana efektyvus būdas mažinti teršalus iš degimo produktų. Be viso to, tai yra ir ekologišką būdas mažinti teršalus.

Dėl ekonomiško bei efektyvumo, aktyvuota medžio anglis vis labiau tyrinėjama mokslininkų iš viso pasaulio. Įvairūs bandymai parodė, kad aktyvuota medžio anglis susinaudoja, t.y. įvyksta reakcija:



Deguonis šiame procese atsiranda iš jau susidariusių azoto oksidų NO_x bei degimo produktų. Kaip ir buvo minėta anksčiau, šis NO_x mažinimo būdas paremtas ne medžio anglies katalizinėmis savybėmis, o deguonies O₂ pertekliaus sunaudojimu ir CO generavimu. Užsienio literatūroje randamų eksperimentinių tyrimų aprašyme ir rezultatuose galima rasti aktyviosios medžio anglies reakcijas su įvairiomis azoto oksidų formomis [21]:

- aktyviosios medžio anglies reakcija su NO₂:



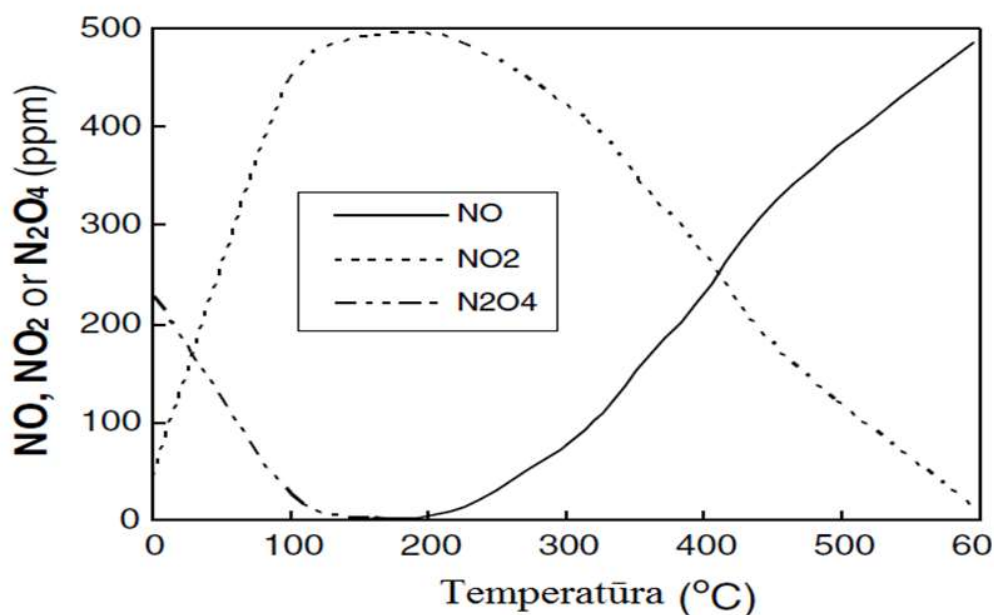
- aktyviosios medžio anglies reakcija su NO:



- aktyviosios medžio anglies reakcija su N₂O:



Ankstesniuose skyriuose minėta, kad azoto oksidų NO_x koncentracija ganėtinai dažnai atvejais priklauso nuo degimo aplinkos temperatūros. 1.6.1 paveiksle pavaizduoti bandymų rezultatai, kurie rodo, kaip bandymų mišinys (500 ppm NO ir 10 % O₂) elgiasi skirtingose temperatūrose, ir kokie azoto oksidai susidaro tam tikru momentu. Žemose temperatūrose susidaro NO₂ (įvyksta reakcija su laisvu aplinkos deguonimi) ir N₂O₄ (šis susidaro kondensuojantis NO₂, besijungiant dviem molekulėms į vieną). Didėjant temperatūrai, didėja ir NO₂ koncentracija. Pasiekus 150 °C temperatūrą, prasideda NO susidarymas, kuris didėjant temperatūrai užima vis didesnę dalį [21].

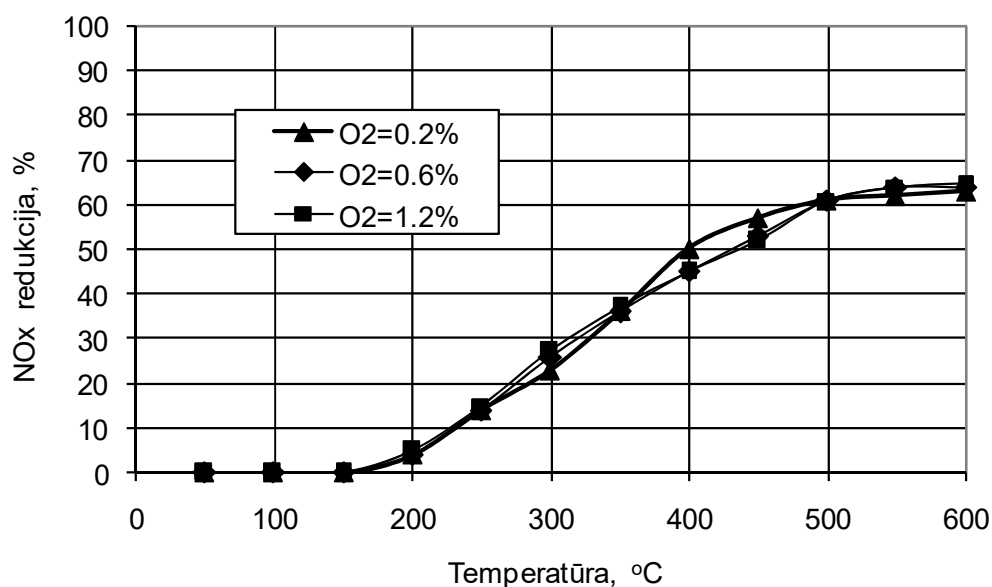


1.6.1 pav. Azoto oksidų (sudėtis 500 ppm) su 10 % deguonies kiekiu susidarymas ir koncentracijų priklausomybės nuo temperatūros

Taip pat, siekiant išsiaiškinti kitokį medžio anglies panaudojimą valant degimo produktus, buvo atlikta keletas bandymų ne tik užsienio mokslininkų, bet ir Kauno technologijos universitete, Šilumos ir atomo katedroje, prie ten esančio eksperimentinio stendo. Degimo produktai, iš realaus dujinio katilo buvo nukreipiami per kanalą, kuriame buvo patalpinta aktyvioji medžio anglis. Jos veikimas pagrįstas šiomis reakcijomis:



Eksperimento metu siekta išsiaiškinti, ar deguonies kiekis turi įtakos azoto oksidų NO_x redukcijai, naudojant aktyvuotą medžio anglį. Taip pat, ar įmanoma, pasitelkiant ekologiškas bei pigias priemones, efektyviai sumažinti azoto oksidus.



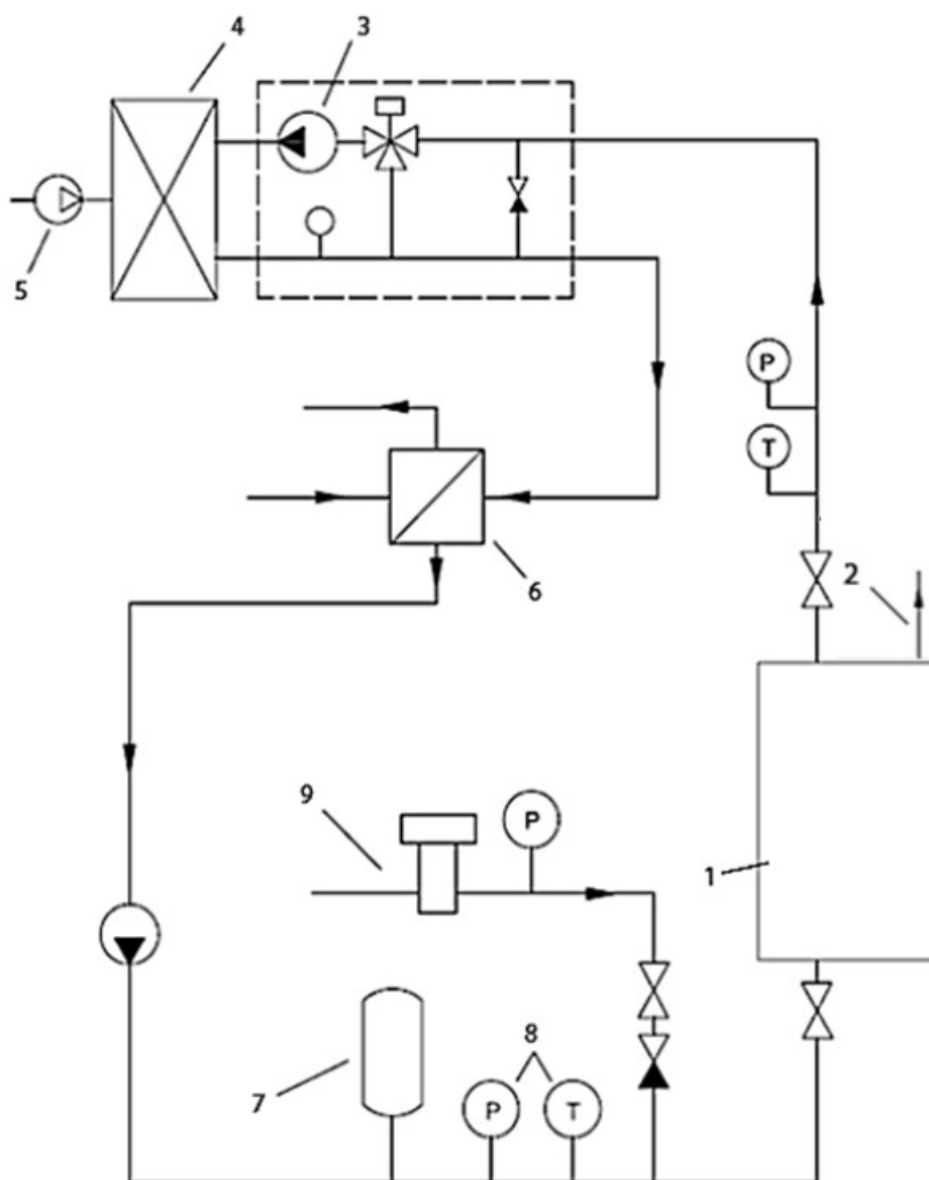
1.6.2 pav. Azoto oksidų NO_x redukcija panaudojant aktyvuotą anglį, kai degimo produktų sudėtis: 4500 ppm CO, 40 ppm NO_x , 2,8 l/min debitas

Pirminiai bandymo rezultatai parodė, kad skirtingas deguonies koncentracijos kiekis neturi didelės įtakos mažinimo efektyvumui, o pačius azoto oksidus NO_x galima sumažinti 65 %. Nuodugnesni tyrimai su aktyvuota medžio anglimi nebuvo atliekami [22].

2 TIRIAMOJO DARBO PRIEMONĖS IR METODAI

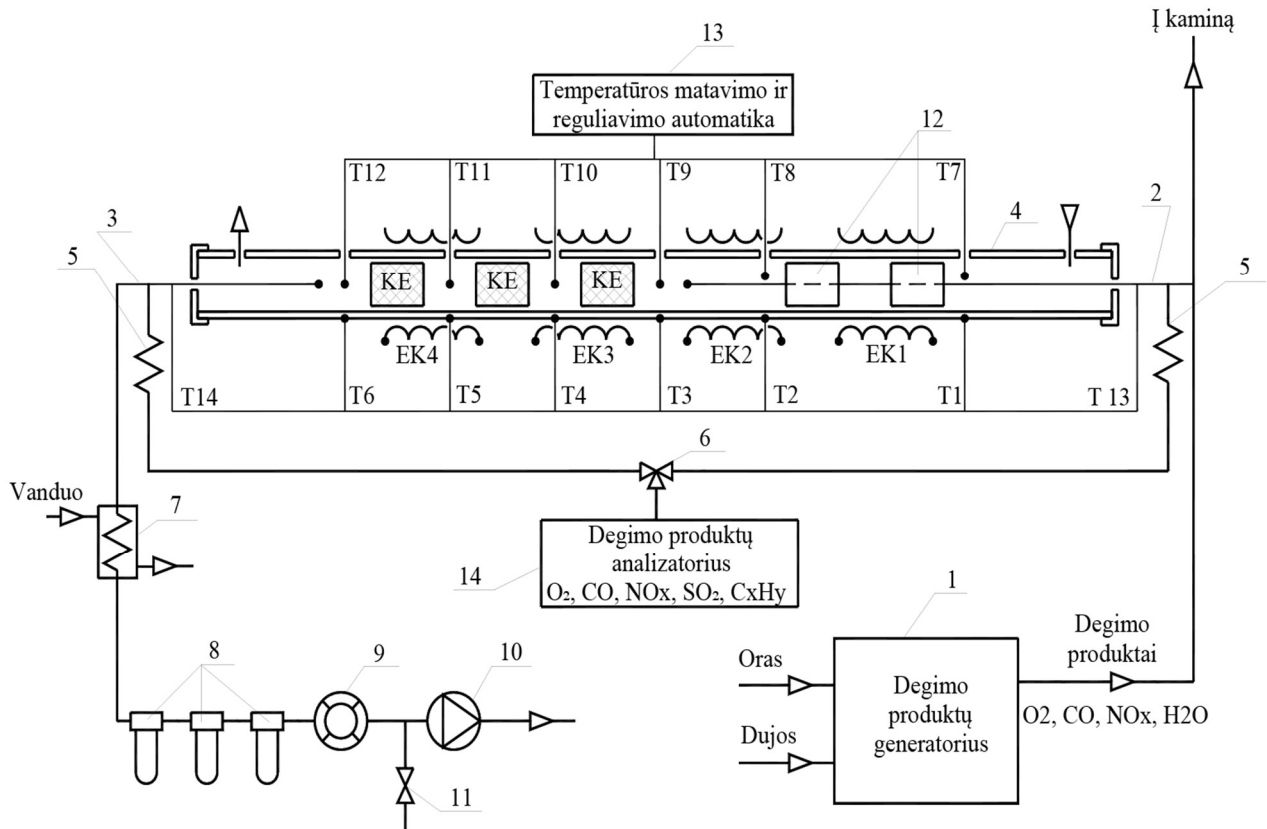
2.1 Eksperimentinis tyrimų stendas

Siekiant ištirti susidariusių teršalų mažinimo efektyvumą, panaudojant įvairius aktyviosios medžio anglies metodus, eksperimentiniams tyrimams buvo pasirinktas Kauno technologijos universiteto, Šilumos ir atomo energetikos katedros kuro deginimo laboratorijoje esantis katalizatorių tyrimo stendas (2.1.1 pav.). Šis stendas yra suprojektuotas ir pritaikytas katalizinių elementų efektyvumui nustatyti, panaudojant dalį realių degimo produktų, išeinančių iš katilo ir nukreipiant juos į bandymų ruožą.



2.1.1 pav. Eksperimentinio tyrimų stendo principinė schema: 1 – dujinis vandens šildymo katilas; 2 – kaminas ir degimo produktų nukreipimas į bandymų ruožą; 3 – siurblys, cirkuliacijai sistemoje palaikyti; 4 – kaloriferis, sistemos vandens temperatūrai palaikyti; 5 – kaloriferį apipučiantis oro ventiliatorius; 6 – šilumokaitis; 7 – sistemos išsiplėtimo indas; 8 – sistemos matavimo prietaisai; 9 – sistemos vandens papildymas.

Eksperimentų metu galima nusistatyti įvairius kuro degimo režimus katilė, pakeisti bei palaikyti reikiamą išeinančių degimo produktų temperatūrą bandymų ruože (kataliziniuose elementuose) bei nustatyti ir reguliuoti reikiamą pratekančių degimo produktų debitą per bandymų ruožą (2.1.2 pav.).



2.1.2 pav. Eksperimentinių tyrimų stendo bandymų ruožas: 1 – dujinis vandens šildymo katilas; 2 – degimo produktų įėjimas į bandymų ruožą; 3 – degimo produktų išėjimas iš bandymų ruožo; 4 – bandymų ruožas; 5 – degimo produktų aušinimo spiralė; 6 – ventilis; 7 – vandens aušintuvas; 8 – filtras; 9 – dujų kiekio skaitiklis; 10 – vakuuminis siurblys; 11 – sklendė; 12 – srauto išlyginimo ir sumaišymo elementai; 13 – temperatūros reguliavimo ir matavimo automatika; 14 – degimo produktų analizatorius; nuo T1 iki T14 – termoporos; nuo EK1 iki EK4 – elektriniai ruožo kaitinimo elementai.

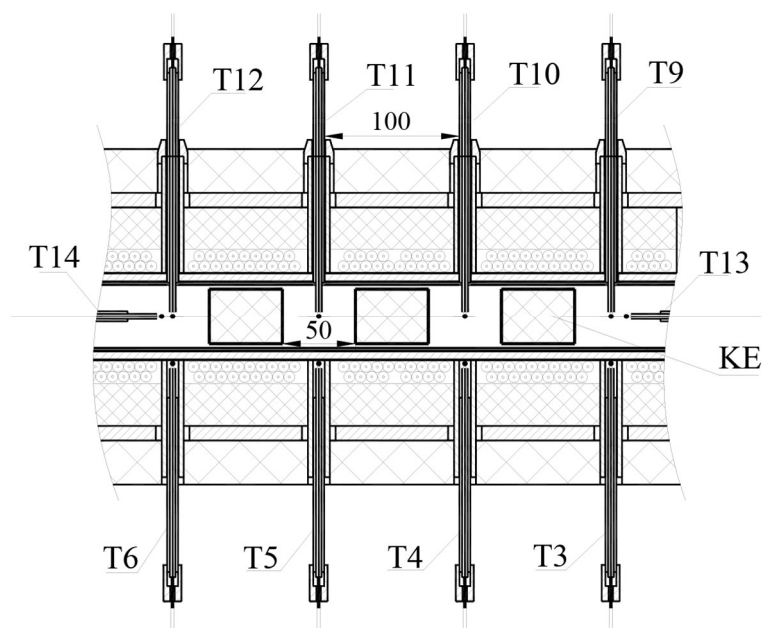
Degimo produktų susidarymui naudojamas dujinis vandens šildymo katilas 1 su reversine degimo kamera. Gamtinių dujų deginimui sumontuotas degiklis su priverstinio oro pūtimu, kuris padeda reguliuoti tiekiamo oro kiekį bei taip pasiekti norimą degimo režimą. Dėl to galima sugeneruoti degimo produktus su įvairiomis deguonies O_2 , anglies monoksido CO bei azoto oksidų NO_x koncentracijomis, kurios yra reikalingos bandymų metu.

Susidarę degimo produktai yra išsiurbiami į bandymų ruožą 4, o likę išmetami per kaminą. Išsiurbimas vyksta panaudojant vakuuminį siurblių 10, kurio galingumą galima reguliuoti sklende

11 bei faktinį sukuriama debito dydį apskaičiuoti pagal gamtinių dujų skaitiklio 9 rodmenis. Degimo produktų debitas bandymų ruože gali siekti iki 30 l/min. Iš bandymų ruožo pradžios 2 arba pabaigos 3, degimo produktai gali būti nukreipiami per aušinimo spirales 5 tiesiai į dūmų analizatorių 6.

Bandymų ruožas, pro kurį teka degimo produktai, gali būti kaitinamas elektriniais šildytuvais. EK1 ir EK2 šildytuvai yra ruožo pradžioje ir šildo degimo produktus iki reikiamos temperatūros dar prieš naudojamus katalizinius elementus. EK3 ir EK4 šildytuvai, kartu su katalizininiais elementais, yra ruožo pabaigoje ir taip užtikrina degimo produktų temperatūrą, kompensuodami susidariusius šilumos nuostolius. Kiekvieno šildytuvo temperatūrą galima reguliuoti individualiai, įjungiant arba išjungiant šildytuvą. Be to, galima keisti srovės įtampą ir tolygiai didinti, mažinti arba palaikyti pastovią temperatūrą. Bandymų ruožo temperatūros diapazonas yra nuo 50 iki 750 °C.

Temperatūros matuojamos K tipo termoporomis, kurių vietos 2.1.1 paveiksle pažymėtos T1 – T14 taškais. Jos sujungtos su prietaisais, kurie indikuoja ir reguliuoja faktinę temperatūrą elektriniais šildytuvais. Termoporos bandymų ruože išdėstytos per vidurį, vamzdžio centrinėje ašyje (2.1.3 pav.).



2.1.3 pav. Katalizatorių zona bandymų ruože

Visame bandymų ruože gali tilpti trys katalizininiai elementai, tarp kurių yra atitinkami tarpai (2.1.3 pav.). Katalizininiai elementai, kaip ir bandymų ruožas, yra cilindro formos: ilgis 50 mm, skersmuo 40 mm. Kiekvienas elementas užpildomas naudojama medžiaga ir įdedamas į ruožą. Šiame darbe tyrinėjama bei naudojama medžiaga – aktyvioji medžio anglis.

2.2 Matavimų metodika ir rezultatų apdorojimas

Eksperimentiniai tyrimai turi užtikrinti aiškius ir tikslius rezultatus bei saugų ir pastovų sistemos darbo režimą. Dėl šios priežasties visi įmanomi parametrai yra stebimi ir matuojami įvairiais matavimo prietaisais. Vieni svarbiausių saugumo parametrų – sistemoje cirkuliuojančio vandens bei išeinančių iš katilo degimo produktų temperatūros – yra stebimi nuolatos. Taip pat svarbi ir bandymų ruožo temperatūra, kurią galima pakelti iki 750 °C temperatūros. Visi eksperimentiniams tyrimų rezultatams reikalingi tiekiamų medžiagų kiekiai, degimo produktų sudėtis bei kiti parametrai yra matuojami tam skirtais ir sukalibruotais matavimo įrenginiais.

2.2.1 Degimo produktų sudėties matavimas

Tiriant susidarancius azoto oksidus NO_x bei jų mažinimo priemones, svarbiausi parametrai turi būti matuojami dūmų analizatoriumi. Matavimams reikalinga ne mažesnė nei 60 °C sistemos vandens temperatūra ir 80°C išeinančių degimo produktų temperatūra. Šių tyrimų metu buvo naudotas „Multialyzer NG“ analizatorius (2.2.1 pav.).



2.2.1 pav. Degimo produktų analizatorius

Matavimams specialiai kamino trakte paruošta matavimo vieta, į kurią yra įstatomas analizatoriaus vamzdelis. Matavimo vieta nustatoma ties dūmų trakto centre ašimi. Bandymų ruože matavimai atliekami per specialius degimo produktų paėmimo traktus ruožo galuose.

Šiuo dūmų analizatoriumi galima iširti azoto oksidų NO_x , anglies monoksido CO ir deguonies koncentracijas dūmuose bei dūmų ir aplinkos temperatūras. Be šių išmatuojamų parametrų, matavimo prietaisas pats gali apskaičiuoti degimo proceso naudingumo koeficientą, perteklinio oro kiekį bei susidarancius nuostolius kamine.

Vykdamatavimus, prietaise esantis siurblys traukia degimo produktus pro filtrą ir kondensatorių, tam kad būtų išvalytos dujos, pašalinta degimo produktuose esanti drėgmė ir nepatektų kietųjų dalelių. Toliau išvalyti degimo produktai keliauja per elektrocheminius daviklius, kurie surinktus duomenis paverčia skaitmeniniu kodu ir pateikia rezultatus ekrane.

2.2.1 lent. Degimo produktų analizatoriaus techniniai parametrai iš techninio paso

Matuojamas dydis	Matavimo ribos	Paklaida	Skiriamoji geba
O ₂	0 ... 21 %	0,2 %	0,1 %
CO	0 ... 4000 ppm	3 ppm (iki 20 ppm) 5% (virš 20 ppm)	1 ppm
NO _x	0 ... 2000 ppm	5 ppm (iki 50 ppm) 5% (virš 50 ppm)	1 ppm
Temperatūra	-20 ... +1000 °C	± 2 °C (-20 °C – 0 °C) ± 1 °C (0 °C – 200 °C) ± 0,5 % (virš 200 °C))	1 °C

2.2.2 Tyrimų rezultatų apdorojimo metodika

Kaip matoma 2.2.1 lentelėje, koncentracijų matavimų rezultatai pateikiami ppm vienetais (angl. parts per million). Vykdamatavimus galima pasirinkti įvairius norimus matavimo vienetus. Išmatuoti skirtingų medžiagų kiekiai degimo produktuose yra persiskaičiuojami į mg/m³ vienetus prie 3 % deguonies koncentracijos:

$$CO = \frac{21 - O_2 - 3}{21 - O_2} \cdot CO \text{ (ppm)} \cdot 1,25; \quad (15)$$

$$NO_x = \frac{21 - O_2 - 3}{21 - O_2} \cdot NO \text{ (ppm)} \cdot 2,05; \quad (16)$$

čia:

21 – atmosferoje esantis deguonies kiekis procentais;

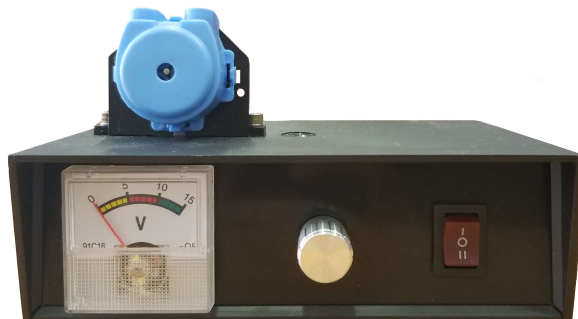
O₂ – degimo produktuose matavimo metu esantis deguonies kiekis procentais;

3 – deguonies kiekis procentais, į kurį yra perskaičiuojamos išmatuotos reikšmės.

Būtent taip perskaičiavus rezultatus yra įvertinamas ir pašalinamas degimo produktų atskiedimas oru. Taip sumažinama oro pertekliaus įtaka matavimų rezultatams, kurie gaunami tikslesni ir lengviau įvertinami.

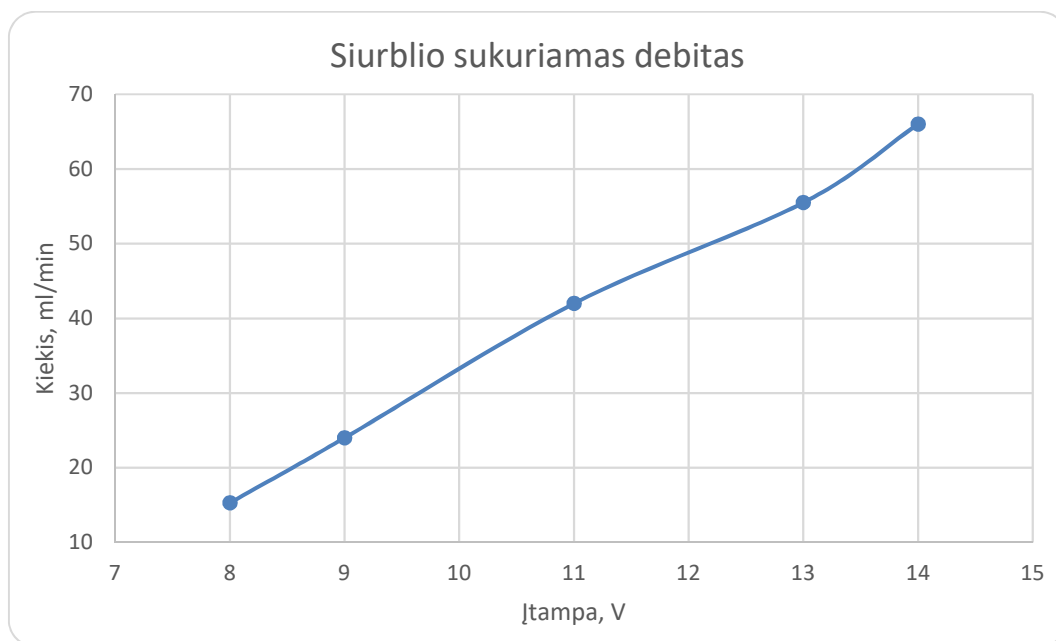
2.2.3 Amoniako ir karbamido tiekimo sistema

Bandymų metu buvo naudojami amoniako ir karbamido tirpalai, siekiant sugeneruoti didesnius NO_x kiekius katile bei ištirti tiesiogines NO_x mažinimo savybes bandymų ruože. Tam buvo naudojamas srovės įtampa reguliuojamas siurbliukas (2.2.2 pav.) bei anksčiau minėti tirpalai.



2.2.2 pav. Srovės įtampa reguliuojamas siurbliukas

Siekiant išsiaiškinti siurblio galingumą ir tiekiamo tirpalo kiekius, buvo atlikti matavimai: įjungiamas siurbliukas vienai minūtei, gautas tirpalo kiekis pasveriamas ir apskaičiuojamas pratekantis debitas. Rezultatai pateikti 2.2.3 paveiksle.



2.2.3 pav. Srove valdomo siurblio sukuriamas debitas

Didžiausia debito reikšmė, kurią siurbliukas gali užtikrinti, yra 66 ml/min, o mažiausia – 15,3 ml/min. Beveik visuose eksperimentiniuose bandymuose bus naudojama minimali siurbliuko galia, dėl reikiamo nedidelio kiekio amoniako ar karbamido tirpalo.

2.2.4 Kiti matavimai

Eksperimentinių bandymų metu taip pat vyko ir kiti matavimai: stebima sistemos cirkuliuojančio vandens temperatūra, pratekantis debitas ir katilo šiluminis galingumas specialiu skaitikliu; bandymų ruožo kaitinimo elementų temperatūra bei temperatūra pačiame ruože matuojama termoporomis; degimo produktų cheminė sudėtis, deguonies kiekis, degimo produktų temperatūra ir kiti parametrai 2.2.1 skyriuje aprašytu analizatoriumi; deginamų dujų debitas gamtinių dujų skaitikliu.

Aktyviosios medžio anglies frakcija buvo atskiriama metaliniais sietais, o svoris pasveriamas svarstyklėmis. Kiti reikiami dydžiai, kurie negali būti išmatuojami, buvo apskaičiuoti pagal išmatuotas reikšmes bei reikiamas formules.

3 EKSPERIMENTINIAI BANDYMAI IR ANALIZĖ

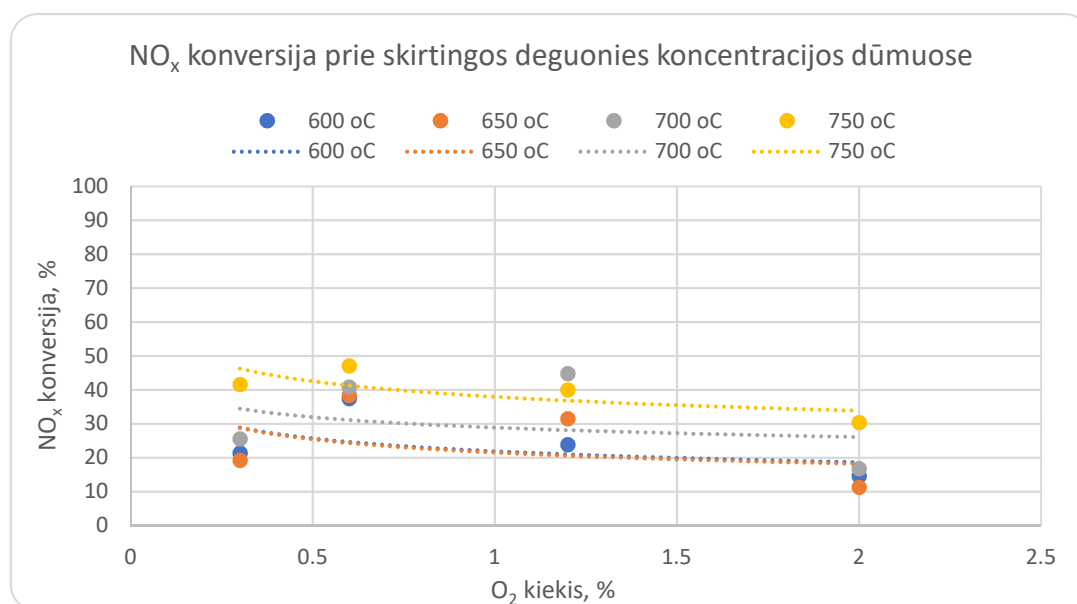
Degimo proceso metu susidarančių teršalų mažinimas apima daugybę priemonių ir būdų. Šiame darbe analizuojamas aktyviosios medžio anglies panaudojimas azoto oksidų NO_x mažinimui daugiausiai priklauso nuo susidariusių degimo produktų sudėties bei aplinkos parametrų. Išanalizavus mokslinę literatūrą bei atlikus eksperimentinius tyrimus pastabėta, kad didžiausią įtaką turi deguonies O_2 kiekis dūmuose bei jų temperatūra.

Deguonies kiekis bandymų metu gali būti reguliuojamas degiklyje, didinant ar mažinant kartu su dujomis tiekiamo oro kiekį, arba kamino sklende, didinant trauką pačiame katile. Pastarasis būdas leidžia išlaikyti tokią pačią degimo kokybę ir padidinti deguonies koncentraciją katile dėl prisiurbiamo papildomo oro. Degimo produktų temperatūra nustatoma ir palaikoma bandymų ruože pagal 2.1 skyriuje aprašytą metodiką.

Šio skyriaus tikslas yra aprašyti atliktus eksperimentinius tyrimus deginant gamtines dujas ir išanalizuoti gautus rezultatus. Visi toliau pateikti matavimų rezultatai išmatuoti ir apskaičiuoti 2 skyriuje aprašytais metodais. Pateiktuose grafikuose azoto oksidų NO_x ir anglies monoksido CO koncentracijos yra perskaičiuotos prie vienodo 3 % deguonies kiekio.

3.1 Deguonies koncentracijos degimo produktuose įtaka NO_x mažinimui

Šio bandymo metu buvo tiriama deguonies įtaka azoto oksidų redukcijai. Matavimai atlikti nustačius pastovų 3 l/min degimo produktų debitą per bandymų ruožą ir skirtingas degimo produktų temperatūras. Dėl aktyviosios medžio anglies savybės reaguoti ganėtinai aukštose temperatūrose, bandymai buvo atliekami 600 – 750 °C temperatūrose, pasirenkant 50 °C keitimo intervalą. Matavimo metu temperatūra nekeičiama, svyravimo intervalas ± 5 °C. Rezultatai pateikti 3.1.1 paveiksle.

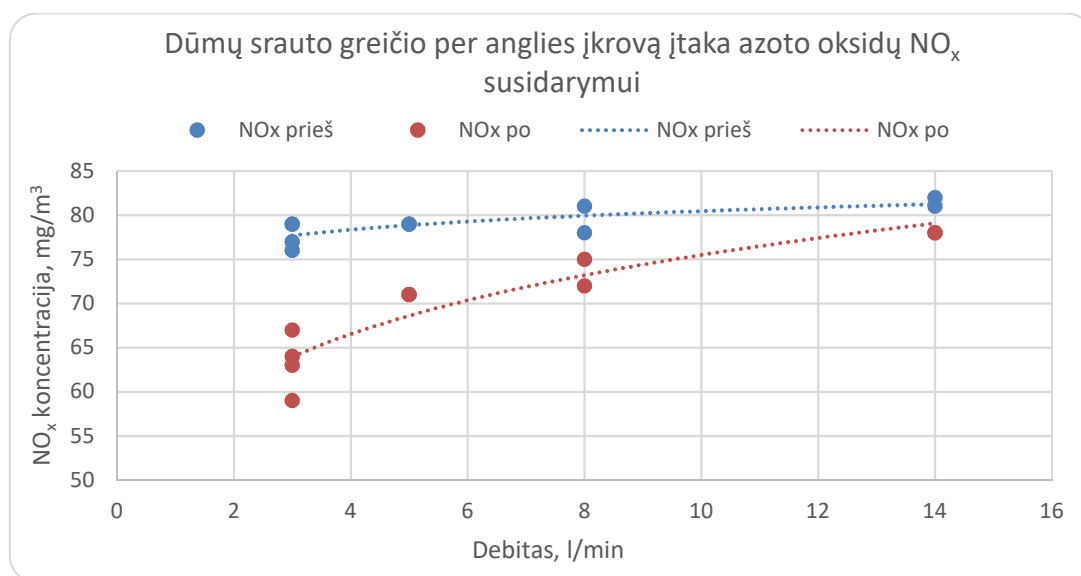


3.1.1 pav. NO_x konversija priekingose deguonies koncentracijose dūmuose

Grafike matoma, kad azoto oksidų NO_x konversijai deguonies kiekis degimo produktuose didelės įtakos neturi. Pastebėtas vienodas teršalų mažėjimo dėsningumas prie skirtingų deguonies kiekių. Nežymios įtakos turi degimo produktų temperatūra – didėjant temperatūrai, šiek tiek pagerėja azoto oksidų NO_x konversija, todėl siekiant efektyviau pašalinti šiuos teršalus, degimo produktų temperatūra turėtų būti kuo aukštesnė.

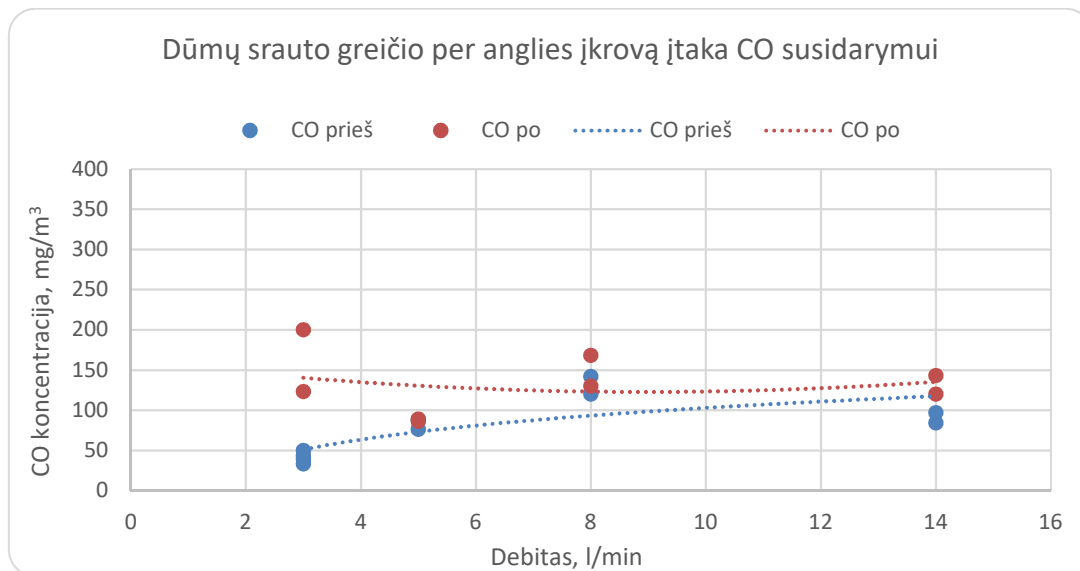
3.2 Degimo produktų srauto greičio įtaka

Šio bandymo metu buvo keičiamas degimo produktų srauto greitis bandymų ruože ir stebima, ar tai turi įtakos azoto oksidų NO_x (3.2.1 pav.) ir anglies monoksido CO (3.2.2 pav.) koncentracijoms prieš ir už bandymų ruožo. Srautas reguliuojamas siurblio pagalba, pasirinktame 3 l/min – 14 l/min intervale. Maksimalus galimas degimo produktų debitas bandymų ruože yra 30 l/min. Bandymo metu naudota aktyvuota anglis, rezultatai matuoti bandymų ruožo pradžioje ir pabaigoje, palaikant 600 °C temperatūrą ir pradinį 0,3 % deguonies kiekį.



3.2.1 pav. Dūmų srauto greičio per anglies įkrovą įtaka azoto oksidų NO_x susidarymui

Grafike matoma, kad kuo mažesnis degimo produktų srauto greitis, tuo didesnis kiekis azoto oksidų NO_x yra pašalinamas. Palaikant 14 l/min debitą, prieš aktyvuotos anglies įkrovą išmatuota vidutinė azoto oksidų NO_x koncentracija siekia 81 mg/m³, po įkrovos – 78 mg/m³. Sumažinus degimo produktų srauto debitą iki 3 l/min, prieš aktyvuotos anglies įkrovą išmatuota 78 mg/m³ reikšmė, po įkrovos – vidutinė 63 mg/m³ reikšmė. Akivaizdus azoto oksidų NO_x sumažėjimas bandymų ruožo gale pastebimas todėl, kad mažesnis debitas leidžia degimo produktams ilgiau išbūti bandymų ruože kartu su aktyvuota anglimi, kur įvyksta 9 – 12 formulėmis aprašytos reakcijos.



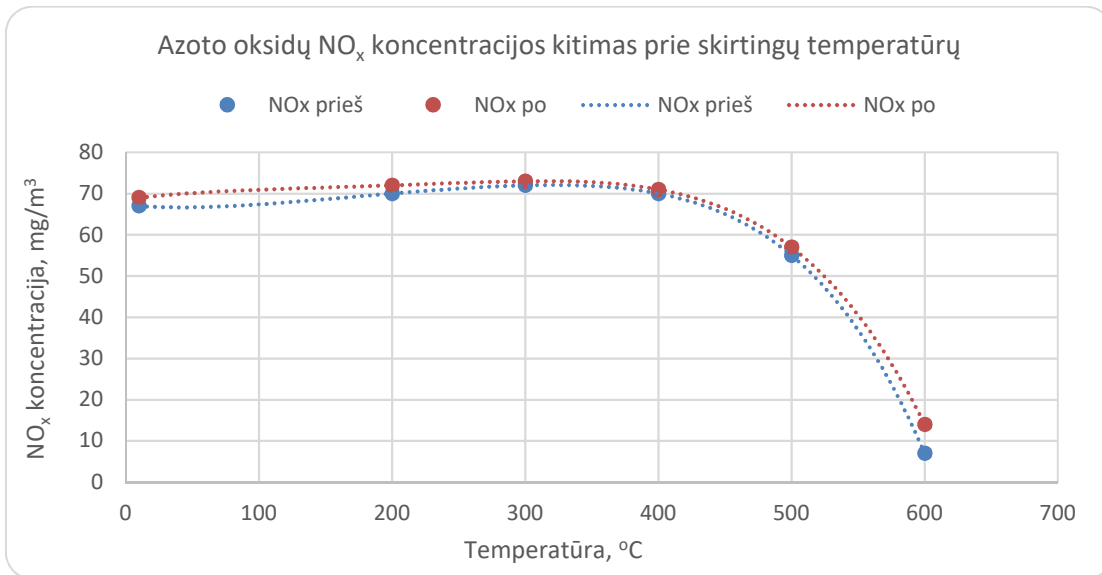
3.2.2 pav. Dūmų srauto greičio per anglies įkrovą įtaka CO susidarymui

Šiame grafike matoma, kad mažesnis degimo produktų greitis bandymų ruože CO koncentracijų prieš anglies įkrovą stipriai nepaveikia. Už anglies įkrovos pastebimas nedidelis koncentracijų pasikeitimas – palaikant 14 l/min debitą bandymų ruože, vidutiniškai išmatuotas CO kiekis siekė 128 mg/m^3 , o sumažinus debito greitį iki 3 l/min, išmatuotas CO kiekis padidėjo iki 200 mg/m^3 reikšmės. Nežymus anglies monoksido CO padidėjimas bandymų ruožo pabaigoje pastebimas dėl ilgesnio degimo produktų ir aktyviosios anglies sąveikos laiko – laisvasis deguonis degimo produktuose reaguoja su bandymų ruože esančia aktyviaja anglimi ir taip sudaro CO junginį (13 formulė).

3.3 Degimo produktų temperatūros įtaka azoto oksidų NO_x mažinimui

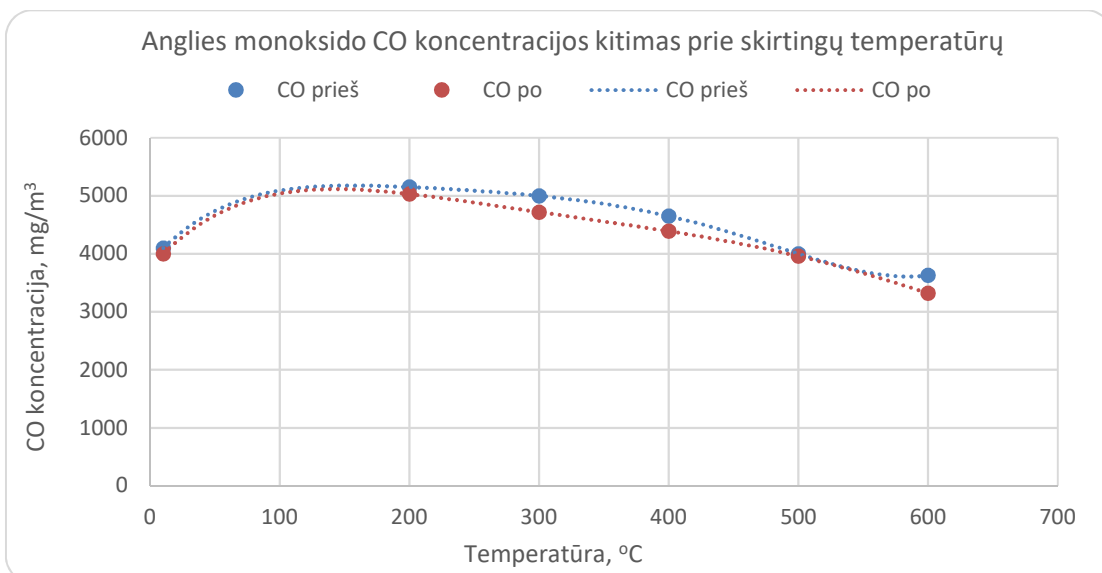
Išanalizavus mokslinę literatūrą, atliktus bandymus bei realiai naudojamus metodus galima pastebėti, kad stipriai padidinus dūmų temperatūrą, degimo produktuose esantys CO ir NO_x junginiai turi savybę reaguoti vienas su kitu (14 formulė) be papildomų medžiagų ar katalizatoriaus ir taip mažinti susidariusias teršalų koncentracijas. Tam reikalingos gana aukštos temperatūros ir anglies monoksido CO koncentracijos pačiuose degimo produktuose, nes prie aukštų temperatūrų intensyviai pradeda veikti CO oksidavimo reakcijos susinaudojant azoto oksidams NO_x .

3.3.1 paveiksle pavaizduotas azoto oksidų NO_x koncentracijos kitimas keičiantis temperatūrai. Iki $400 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros azoto oksidų NO_x koncentracija degimo produktuose beveik nesikeičia, išlieka ties 72 mg/m^3 riba, tačiau temperatūrai kylant iki $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pastebimas aiškus azoto oksidų NO_x sumažėjimas nuo 72 mg/m^3 iki 14 mg/m^3 reikšmės – bandymų ruože vyksta anglies monoksido CO oksidacija suardant NO_x junginius.



3.3.1 pav. Azoto oksidų NO_x koncentracijos kitimas prie skirtingų temperatūrų

Tačiau norint tai pasiekti be papildomų medžiagų, reikalingos didelės CO koncentracijos degimo produktuose (3.3.2 pav.) tiesiai iš degimo kameros. Realiuose katiluose tai sunku įgyvendinti, nes nustatytos griežtos ribos teršalų koncentracijų normoms, taip pat dūmuose pradeda susidaryti suodžiai. Be viso to, reikalingas labai tikslus tiekiamo oro valdymas ir pastovaus degimo režimo palaikymas, nes CO reikšmėms pasiekus 2000 – 2500 mg/m³ ribą, net menkiausias deguonies sumažėjimas ar kuro tiekimo padidėjimas padidina anglies monoksido CO koncentracijas dešimtimis kartų.

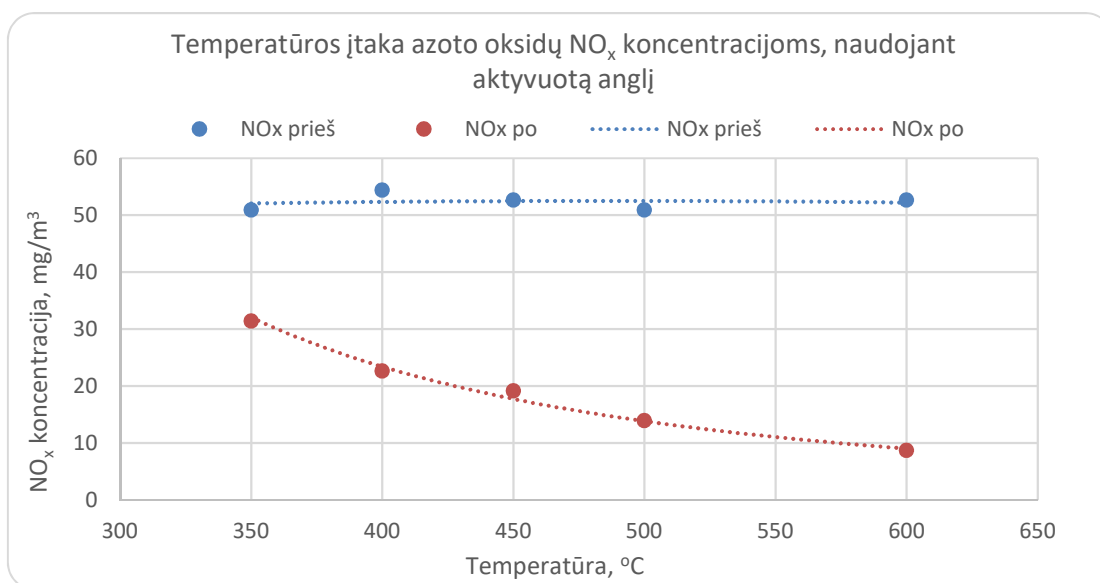


3.3.2 pav. Anglies monoksido CO koncentracijos kitimas prie skirtingų temperatūrų

Šio bandymo metu CO koncentracijos siekė 3400 – 5000 mg/m³. Tiek prieš bandymų ruošą, tiek po bandymų ruošą, CO koncentracijos buvo panašios.

3.4 Degimo produktų temperatūros įtaka azoto oksidų NO_x mažinimui panaudojant aktyvuotą medžio anglį

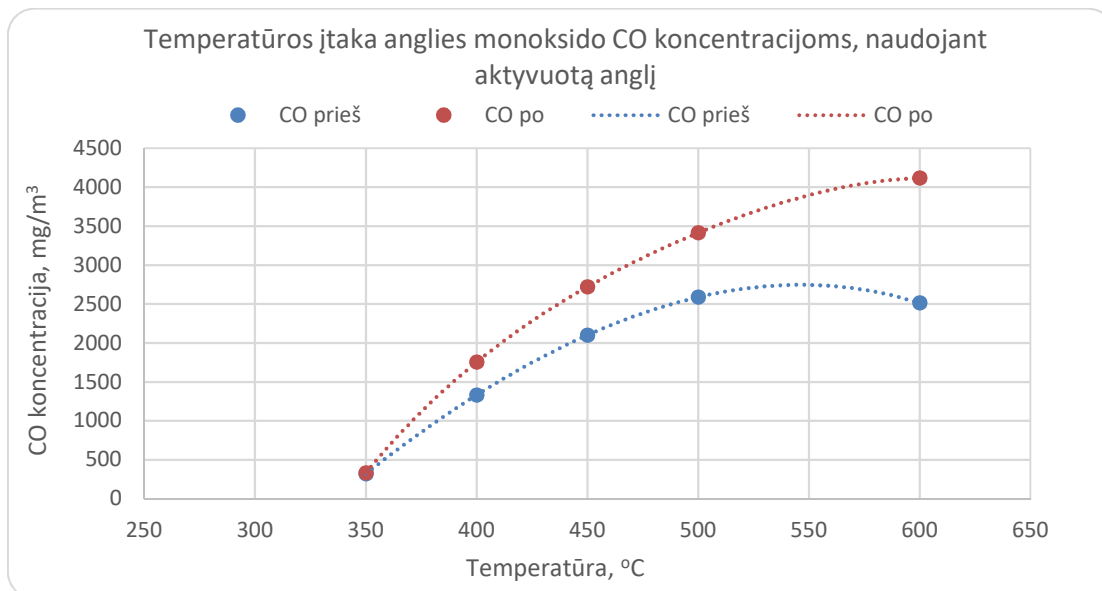
Esant pakankamai temperatūrai, bandymų ruože esanti anglis reaguoja su degimo produktuose esančiu laisvu deguonimi O₂ ir taip sudaro anglies monoksido CO junginį (13 formulė), kuris reaguoja su jau degimo produktuose esančiais azoto oksidais NO_x ir taip mažina jų koncentracijas (14 formulė). Šis mažinimo būdas geras tuo, kad nereikia išderinti katilo degimo proceso ir dirbtinai sukelti anglies monoksido CO koncentracijų. Reikalingas CO susidaro bandymų ruože, kai aktyvuota anglis reaguoja su degimo produktuose esančiu deguonimi O₂, todėl priešingai nei praeitame bandyme, degimo produktuose turi būti tam tikras deguonies kiekis. Pradinis deguonies O₂ kiekis bandymo metu 0,8 %. Bandymų rezultatai pateikti 3.4.1 paveiksle.



3.4.1 pav. Temperatūros įtaka azoto oksidų NO_x koncentracijoms, naudojant aktyvuotą anglį

Grafike matoma, kad išeinančių iš katilo ir bandymų ruožo pradžioje esančių degimo produktų sudėtyje vidutiniškai išmatuota 53 mg/m³ azoto oksidų NO_x koncentracijos reikšmė. Keliant degimo produktų, pratekančių pro aktyvuotos anglies įkrovą bandymų ruože, temperatūrą nuo 350 °C iki 600 °C, azoto oksidus NO_x pavyko sumažinti net 83 % - nuo pradinės 53 mg/m³ reikšmės iki 8 mg/m³ reikšmės.

3.4.2 paveiksle matomos CO koncentracijos, kurių pradinė reikšmė prie 350 °C temperatūros bandymų ruožo pradžioje siekė 319 mg/m³, bandymų ruožo pabaigoje – 330 mg/m³. Kylant temperatūrai, CO reikšmės gana stipriai pradėjo kilti. Bandymų ruožo pradžioje, prie galutinės 600 °C temperatūros, išmatuota reikšmė siekė 2515 mg/m³, o pabaigoje – 4116 mg/m³. Matoma, kad bandymų ruože su anglies įkrova, anglis yra oksiduojama laisvo deguonies ir susidaro anglies monoksido CO junginys, kuris toliau reaguoja su azoto oksidais NO_x.



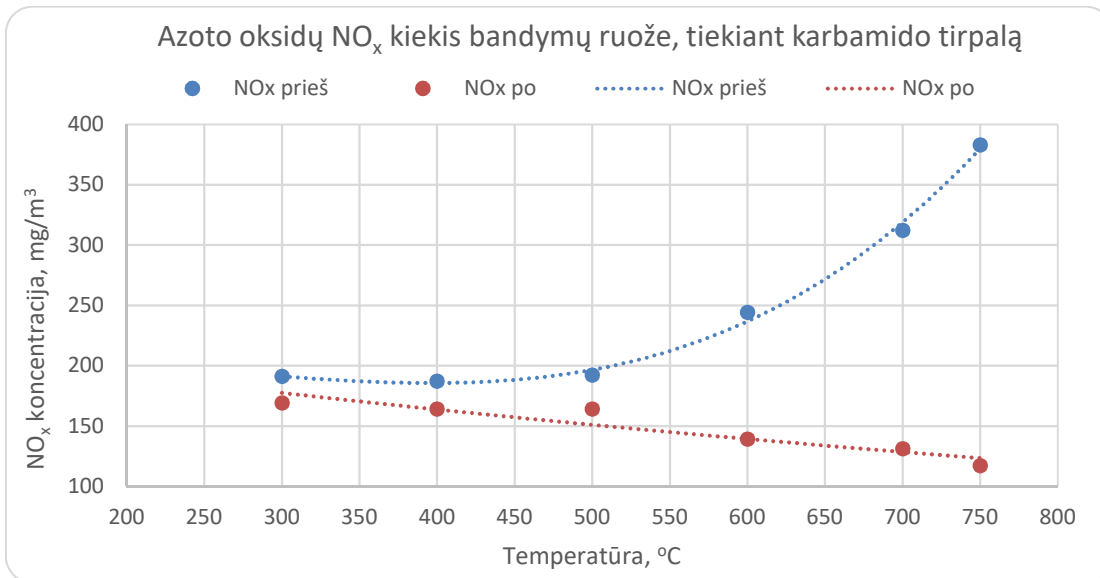
3.4.2 pav. Temperatūros įtaka anglies monoksido CO koncentracijoms, naudojant aktyvuotą anglį

Šis metodas yra gerokai efektyvesnis už 3.3 skyriuje aprašytą ir išbandytą metodą. Panaudojant aktyvuotą anglį, nėra reikalingas redukcinis agentas (to reikia naudojant įvairius katalizatorius), nes jis tiesiog pasigamina anglies įkrovoje CO pavidalu. Taip pat degimo procesas gali būti mažiau kontroliuojamas ir degimo produktuose gali būti deguonies perteklius – jis reaguoja su anglimi ir susinaudoja besigeneruojant anglies monoksidui CO. Vienintelis šio būdo trūkumas – aktyvuota anglis bėgant laikui susinaudoja, taip pat per didelis deguonies kiekis ir per aukšta temperatūra gali sunaudoti per daug anglies arba ši gali užsidegti, todėl reikia išlaikyti tinkamą temperatūros ir deguonies kiekio intervalą.

3.5 Azoto oksidų NO_x didėjimas bandymų ruože

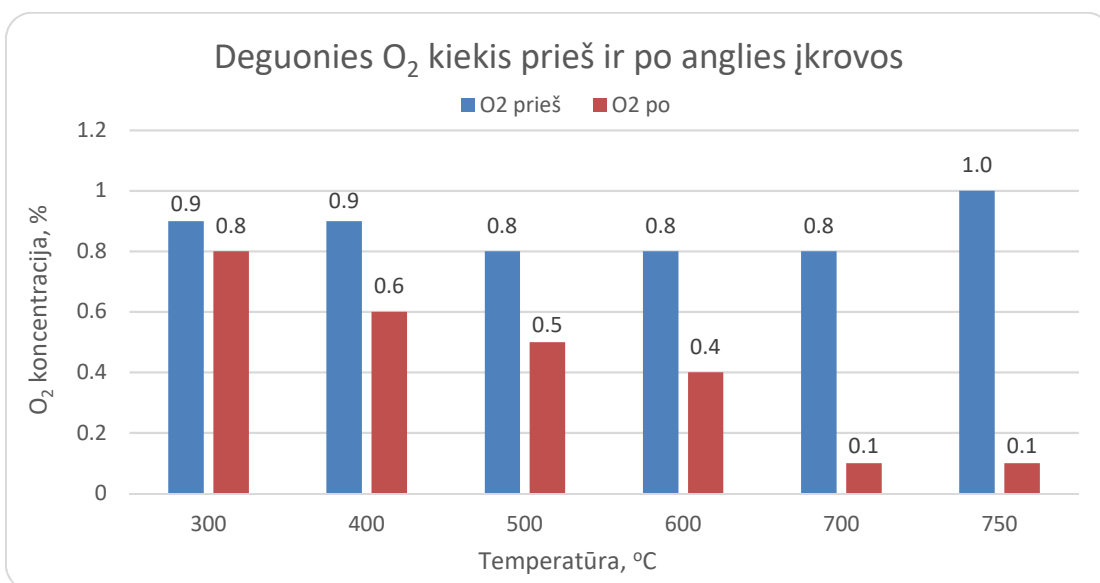
Vykdam eksperimentinius bandymus buvo pastebėta azoto oksidų susidarymo tendencija pačiame bandymų ruože. Siekiant padidinti pradinės azoto oksidų NO_x koncentracijas, į degimo kamerą buvo tiekiamas karbamido tirpalas. Palaikant 300 – 500 °C temperatūrą, azoto oksidų NO_x reikšmės išliko pastovios, vidutiniškai koncentracija siekė apie 190 mg/m³. Temperatūrai kylant iki 600 – 750 °C ir išlaikant pastovų karbamido tiekimą, pastebėtas nuoseklus azoto oksidų NO_x padidėjimas iki 383 mg/m³ (3.5.1 pav.).

Tai galima paaiškinti azoto oksidų NO_x susidarymu iki liepsninėje zonoje. Liepsnos bandymų ruože nėra, t.y. nėra degimo, tačiau aukštose temperatūrose vyksta azoto oksidų NO_x formavimasis dar prieš aktyvuotos anglies įkrovą.



3.5.1 pav. Azoto oksidų NO_x kiekis bandymų ruože, tiekiant karbamido tirpalą

Nepaisant azoto oksidų NO_x koncentracijos didėjimo pačiame bandymų ruože, už aktyvuotos medžio anglies įkrovos teršalų koncentracijos ženkliai sumažėjo. Ties 750 °C temperatūra susiformavusi 383 mg/m³ koncentracija buvo sumažinta iki 117 mg/m³.

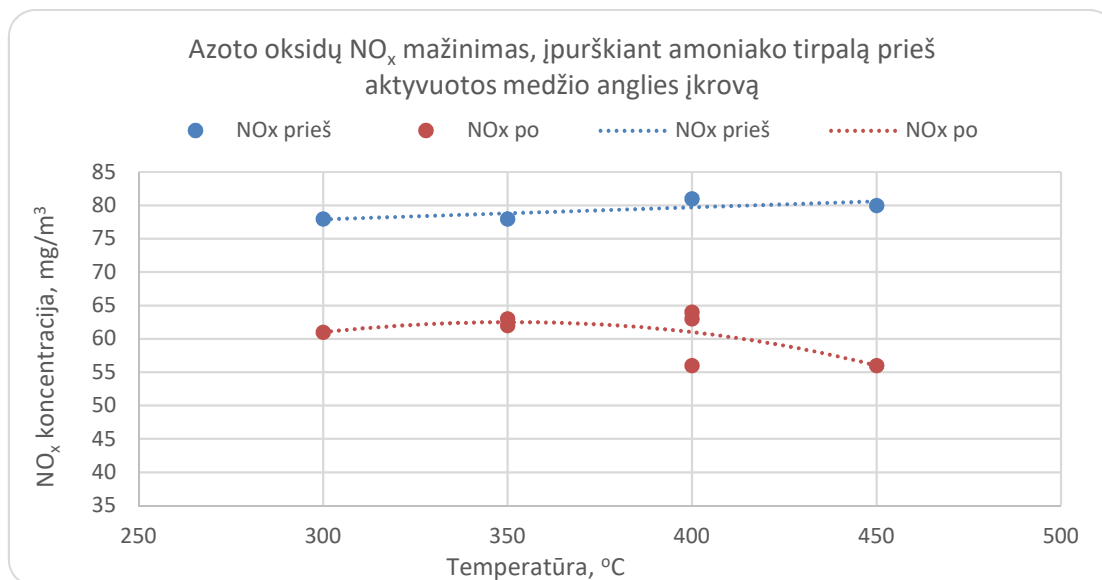


3.5.2 pav. Degunies O₂ kiekis prieš ir po anglies įkrovos

Bandymų metu taip pat pastebimas ir žymus deguonies susinaudojimas (3.5.2 pav.). Degimo produktuose esantis laisvasis deguonies kiekis bandymų ruožo pradžioje dėl degimo proceso netolygumų svyruoja 0,8 – 1,0 % intervale. Po medžio anglies įkrovos galima pastebėti, kad kuo didesnė degimo produktų temperatūra, tuo daugiau deguonies yra sunaudojama CO susidarymui reakcijose su anglimi, dėl ko azoto oksidų NO_x kiekiai yra sumažinami net iki 70 %.

3.6 Azoto oksidų NO_x mažinimas amoniaku

Dar vienas bandymas, aprašytas mokslinėje literatūroje, atliktas siekiant sumažinti susidariusius azoto oksidus NO_x prieš pat aktyvuotos medžio anglies įkrovą. Dėl to, tiesiai į bandymų ruožą buvo tiekiamas amoniako 10 % tirpalas, palaikant žemą degimo produktų temperatūrą (300 – 450 °C). Rezultatai pavaizduoti 3.6.1 paveiksle.



3.6.1 pav. Azoto oksidų NO_x mažinimas, įpurškiant amoniako tirpalą prieš aktyvuotos medžio anglies įkrovą

Prieš bandymų ruožą, azoto oksidų NO_x reikšmė buvo beveik pastovi – 80 mg/m³. Tiekiant amoniaką ir didinant temperatūrą nuo 300 °C iki 450 °C, azoto oksidus NO_x sumažinti pavyko iki 55 mg/m³ reikšmės. Redukcija siekia beveik 31 %, o tam pasiekti nėra reikalingos aukštos degimo produktų temperatūros, reakcijos tiekiant amoniaką pradeda vykti prie 200 – 300 °C temperatūros.

IŠVADOS

1. Deguonies koncentracijos degimo produktuose kitimas nuo 0,1 iki 2 % azoto oksidų mažinimui medžio anglies įkrovoje didesnės įtakos neturi, tačiau degimo produktų temperatūra yra lemiantis veiksnys. Efektyvesnis NO_x mažinimas prasideda tik kai temperatūra yra virš 600 °C.
2. Kuo mažesnis degimo produktų srautas per medžio anglies įkrovą, tuo NO_x redukcija didesnė. Keičiant degimo produktų srauto debitą per anglies įkrovą nuo 14 l/min iki 3 l/min pastebėta, kad ilgesnis degimo produktų išbuvimo laikas turėjo įtakos anglies monoksido susidarymui – šio susidarė beveik 3 kartus daugiau, o tai leido pašalinti 23 % daugiau azoto oksidų.
3. Atliktų tyrimų metu nustatyta, kad didelės CO reikšmės ir aukšta temperatūra efektyviai mažina azoto oksidus. Išregulius degimo režimą ir dirbtinai padidinus anglies monoksido CO koncentracijas iki 4000 – 5000 mg/m³, azoto oksidus pavyko sumažinti 80 %, t.y. nuo pradinės 72 mg/m³ reikšmės iki 14 mg/m³.
4. Su medžio anglies įkrova pasiektas didesnis efektyvumas – NO_x koncentracijos sumažėja 83 % (nuo pradinės 53 mg/m³ reikšmės iki 8 mg/m³). Pradinės anglies monoksido koncentracijos šiuo atveju siekė tik 330 – 350 mg/m³. Azoto oksidų kiekiai sumažinti deginant kurą su 10 kartų mažesne CO koncentracija, t. y. esant švaresniam degimo procesui katile. Be to pašalinama netolygumų sukeltamų CO šuolių rizika.
5. Rezultatai parodė, kad visų bandymų metu degimo produktuose esantis deguonis reakcijų metu susinaudojo – bandymų ruože vyko CO oksidacija, taip suardant azoto monoksido junginius. Žemose temperatūrose pastebėtas tik nežymus deguonies sunaudojimas nuo pradinės 0,9 % koncentracijos iki 0,8 %, tačiau prie 750 °C temperatūros, iš pradinės 1,0 % O₂ koncentracijos, už bandymų ruožo liko tik 0,1 %.
6. Žemose temperatūrose (300 – 450 °C) į degimo produktus įpurškiant amoniako, azoto oksidų koncentracijas pavyko sumažinti apie 30 % nuo pradinės 80 mg/m³ reikšmės (iki 55 mg/m³). Amoniako įvedimas leidžia sumažinti NO_x žemesnėse temperatūrose.

LITERATŪROS ŠALTINIAI

1. Steven S. Brown, Harald Stark, Thomas B. Ryerson, Eric J. Williams, Dennis K. Nicks Jr., Michael Trainer, Frederick C. Fehsenfeld and A. R. Ravishankara, 2003. „Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: Simultaneous in situ measurements of NO₃, N₂O₅, NO₂, NO, and O₃“
2. P. Švenčianas, 1994. „Biosferos apsauga šiluminėje energetikoje“
3. Taršos integruota prevencija ir kontrolė, 2005. „Informacinio dokumento apie geriausius prieinamus gamybos būdus dideliems kurą deginantiesiems įrenginiams anotacija“
4. S.C. Hill, L. Douglas Smoot, 2000. „Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems“
5. P. Glarborg, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, 2002. „Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems“
6. Jessica I. Samuelsson, 2006. „Conversion of Nitrogen in a Fixed Burning Biofuel Bed“
7. Išmetamų teršalų iš kurą deginančių įrenginių normos LAND 43-2013
8. Europos parlamento ir tarybos direktyva (ES) 2015/2193, 2015 m. lapkričio 25 d., dėl tam tikrų teršalų, išmetamų į orą iš vidutinio dydžio kurą deginančių įrenginių, kiekio apribojimo.
9. K. Buinevičius, 2009. „Didelių kurą deginančių įrenginių išmetamų aplinkos oro teršalų mažinimo galimybių studija“
10. <http://www.doosanengine.com/en/intro/rndGreenIndustry.do>
11. „The factors which have influence on nitrogen conversion formation.“ Plečkaitienė, R., Buinevičius, K. Environmental Engineering: selected papers of the 8th international conference, May 19-20, Vilnius, Lithuania: Vol. 1, Environmental Protection/ Edited by D. Cygas and K. D. Froehner, ISSN 2029-7092 online/ISSN 2029-7106 print, 2011. p. 263-269.
12. 9th International Symposium on Heating, Ventilation and Air Conditioning (ISHVAC) and the 3rd International Conference on Building Energy and Environment (COBEE), Design and Synthesis Functional Selective Catalytic Reduction Catalyst for NO_x Removal, Zhenchao Fu, Mingyu Guo, Caixia Liu, Na Ji, Chunfeng Song, Qingling Liu
13. G. Li Puma, A. Bono, J. G. Collin, 2008. “Preparation of titanium dioxide photocatalyst 60 loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper,”
14. A. Perrard, C. Descorme, 2016. “Chemosphere Static and dynamic adsorption studies of PolyChloroBiphenyls (PCBs) over activated carbons.”
15. K. Paliokaitė, 2015. “TiO₂ katalizatoriumi padengtos aktyvuotos anglies paruošimas ir jos savybių tyrimas.“

16. E. F. Mohamed, 2011. "Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation."
17. Mari'a Jesu's La'zaro, Sonia Ascaso, Sara Pe'rez-Rodri'guez, Juan Carlos Caldero'n, Mari'a Elena Ga'lvez, Mari'a Jesu's Nieto, Rafael Moliner, Alicia Boyano, David Sebastia'n, Cinthia Alegre, Laura Calvillo, Veronica Celorrio. Carbon-based catalysts: Synthesis and applications. International Symposium on Air & Water Pollution Abatement Catalysis (AWPAC) – Catalysis for renewable energy. 2015
18. E. Kaliatkienė, K. Buinevičius, Kauno technologijos universitetas, 2017. "NO_x mažinimo naudojamų anglies katalizatorių galimybių analizė"
19. M.E. Gálvez, A. Boyano, R. Moliner, M.J. Lázaro. Low-cost carbon-based briquettes for the reduction of NO emissions: Optimal preparation procedure and influence in operating conditions. Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel de Luesma Castán, 4, 50018 Zaragoza, Spain. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88 (2010) 80–90
20. E. Garcí'a-Bordeje', J.L. Pinilla, M.J. La'zaro, R. Moliner. NH₃-SCR of NO at low temperatures over sulphated vanadia on carboncoated monoliths: Effect of H₂O and SO₂ traces in the gas feed. Instituto de Carboquímica (CSIC), Miguel Luesma Casta'n 4, 50015 Zaragoza, Spain. 12 May 2006.
21. B. R. Stanmore, V. Tschamber, J. F. Brilhac, 2007. "Oxidation of carbon by NO_x with particular reference to NO₂ and N₂O."
22. R. Melkūnas, K. Buinevičius, Kauno technologijos universitetas, 2008. "Deguonies įtaka katalizinei azoto oksidų redukcijai".