



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Inga Brusokaitė

**SELEKTYVAUS NEKATALITINIO NO_x ŠALINIMO IŠ
BIOKURO DEGIMO PRODUKTŲ METODO
OPTIMIZAVIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovė

lekt. dr. Inga Radžiūnienė

Konsultantas

doc. dr. Kęstutis Buinevičius

KAUNAS, 2018

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**SELEKTYVAUS NEKATALITINIO NO_x ŠALINIMO IŠ
BIOKURO DEGIMO PRODUKTŲ METODO
OPTIMIZAVIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (621H17001)

Vadovė

lekt. dr. Inga Radžiūnienė
2018-06-07

Recenzentė

doc. dr. Inga Stasiulaitienė
2018-06-07

Konsultantas

doc. dr. Kęstutis Buinevičius
2018-06-07

Projektą atliko

Inga Brusokaitė
2018-06-07

KAUNAS, 2018



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Inga Brusokaitė

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija, 621H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Selektyvaus nekatalitinio NO_x šalinimo iš biokuro degimo produktų metodo optimizavimas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2018 m. birželio 7 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Ingos Brusokaitės**, baigiamasis projektas tema „Selektyvaus nekatalitinio NO_x šalinimo iš biokuro degimo produktų metodo optimizavimas“ 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)

Turinys

Paveikslų sąrašas	6
Lentelių sąrašas.....	8
Priedų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	10
ĮVADAS	14
1 TEORINĖ DALIS.....	16
1.1 Biokuras	16
1.1.1 Biokuro rūšys	16
1.1.2 Biokuro paruošimas	18
1.1.3 Biokuro degimo procesai	18
1.1.4 Biokuro naudojimas Lietuvoje.....	19
1.1.5 Biokuro degimo metu susidaranti emisijos.....	21
1.2 Biokuro katilinėse susidarantių emisijų reglamentavimas ir teisės aktai	23
1.3 NO _x – azoto oksidai	25
1.3.1 NO _x patekimas į aplinką	25
1.3.2 NO _x susidarymas.....	26
1.4 NO _x mažinimo technologijos.....	27
1.4.1 Pirminės NO _x mažinimo technologijos.....	28
1.4.2 Antrinės NO _x šalinimo technologijos	29
1.4.3 Dažniausiai naudojamos NO _x šalinimo schemas.....	31
1.5 Teorinės dalies apibendrinimas	32
2 METODINĖ DALIS.....	33
2.1 Eksperimento planas	33
2.2 Tyrimo metodika.....	35
2.3 Aparatūros veikimo principai	36
2.3.1 Reagento įpurškimo sistema laboratoriniame katile	36

2.3.2	Reagento įpurškimo sistema 10 MW katilinėje	37
2.3.3	Laboratorinio katilo veikimo principas	39
2.4	Tyrimo eiga	40
2.4.1	Laboratoriniame katile	40
2.4.2	10 MW kuro katilinėje	41
2.5	Parametrų nustatymo metodikos	43
2.5.1	Temperatūros nustatymas	43
2.5.2	Išeinančių NO _x kiekio nustatymas	44
2.5.3	Įpurškiamo reagento kiekio nustatymas	45
2.5.4	Emisijų perskaičiavimas esant standartinei deguonies koncentracijai	46
2.5.5	SNKŠ sistemos efektyvumo skaičiavimas	46
2.5.6	Pasiruošimo eksperimentams laboratoriniame katile eiga	47
2.5.7	Pasiruošimas eksperimentams 10 MW kuro katilinėje eiga	47
3	TYRIMO REZULTATAI	48
3.1	Selektyvaus nekatalitinio redukavimo rezultatų analizė	48
3.1.1	Laboratoriniame katile atliktų tyrimų rezultatų analizė	48
3.1.2	10 MW biokuro katilinėje atliktų tyrimų rezultatų analizė	54
3.1.3	Amoniaکو ir karbamido ekonominis ir eksploatacinis palyginimas	58
3.1.4	Rekomendacijos proceso taikymui	60
	IŠVADOS	61
	LITERATŪROS SĄRAŠAS	62
	PRIEDAI	67

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Medienos kuro apatinio šilumingumo priklausomybė nuo skirtingo drėgnumo. [3]	17
1.2 pav. Atsinaujinančių išteklių naudojimas Lietuvoje nuo 2012 iki 2015 metų. [7].....	20
1.3 pav. Bendras biokuro sunaudojimas energijos gamybai nuo 2008 metų. [8].....	20
1.4 pav. Esamiems vidutinio dydžio kurą deginantiems įrenginiams, kurių vardinė šiluminė galia yra didesnė kaip MW, išskyrus variklius ir dujų turbinas, taikomos išmetamųjų teršalų ribinės vertės (mg/Nm ³). [1].....	23
1.5 pav. Naujiems vidutinio dydžio kurą deginantiems įrenginiams, išskyrus variklius ir dujų turbinas, taikomos išmetamųjų teršalų ribinės vertės (mg/Nm ³). [1].....	24
1.6 pav. NO _x patekimo į aplinką šaltiniai ir jų procentinės dalys 2011 metais. [14]	25
1.7 pav. Azoto oksidų susidarymo būdai. [16].....	26
1.8 pav. Azoto oksidų mažinimo priemonių skirstymo schema. [20]	28
2.1 pav. Laboratorinio katilo technologinė schema su bandinių paėmimo vieta.	34
2.2 pav. Sistema, skirta reagento dozavimui.	36
2.3 pav. Skysto kuro purkštukas.	38
2.4 pav. Purkštuvo antgalio principinio pjūvio vaizdas.....	38
2.5 pav. Pakuros ir katilo principinė schema. [27]	40
2.6 pav. Dūmų analizatoriaus matavimo taškas iš katilo išeinančių dūmų sudėties matavimams.	41
2.7 pav. Purkštuko, įstatyto į katilo kaitravamzdžio apžiūros atvamzdį, vaizdas.	42
2.8 pav. K tipo termopora.	43
2.9 pav. Dūmų sudėties matuoklis „Multilyzer NG“.....	44
2.10 pav. Siurbliuko išstumiamo reagento kiekis esant skirtingai įtampai.	45
3.1 pav. NO _x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo vandens kiekio.	49
3.2 pav. NO _x koncentracijos priklausomybė nuo O ₂ ir CO kiekio (kartu įpurškiant vandenį).	50
3.3 pav. NO _x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo 2,5 % amoniako tirpalo kiekio.....	51
3.4 pav. NO _x koncentracijos priklausomybė nuo O ₂ ir CO kiekio (kartu įpurškiant reagentą).....	51
3.5. pav. NO _x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo 25 % amoniako tirpalo kiekio.....	52
3.6 pav. NO _x koncentracijos priklausomybė nuo O ₂ ir CO kiekio (kartu įpurškiant reagentą).....	53
3.7 pav. SNKŠ sistemos efektyvumo palyginimas įpurškiant skirtingą 2,5 % amoniako vandens tirpalo kiekį.	54
3.8 pav. Azoto oksidų koncentracijų kitimas įpurškiant reagentą amoniaką.	55

3.9 pav. Azoto oksidų koncentracijų kitimas įpurškiant reagentą karbamidą.....	56
3.10 pav. SNKŠ sistemos efektyvumo palyginimas esant skirtingoms katilo temperatūroms ir reagentams.....	58

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Įvairių biokuro rūšių šilumingumo ir peleningumo duomenys. [2].....	17
1.2 lentelė. Oro teršalų emisijos, susidaranti deginant skirtingas kuro rūšis (g/kWh). [9]	21
1.3 lentelė. Medienos, žolinių augalų ir žemės ūkio atliekų elementinė sudėtis ir šilumingumas. [7]22	
1.4 lentelė. NO _x mažinimo efektyvumo, gauto naudojant SNCR, santrauka, esant skirtingiems katilų tipams (JAV). [22].....	31
2.1 lentelė. Atliekamų tyrimų kintamieji ir pastovūs parametrai.	35
2.2 lentelė. K tipo termoporos matavimo ribos.	44
2.3 lentelė. Dūmų sudėties matuoklio „Multilyzer NG“ matavimo ribos.	45
3.1 lentelė. Amoniako ir karbamido saugojimo bei eksploataavimo saugos reikalavimų palyginimas. [22,45,46].....	59

Priedų sąrašas

1 PRIEDAS. 10 MW katilinės technologinė schema su bandinių paėmimo vieta.....	67
---	----

Santrumpų sąrašas

NO_x – azoto oksidai, kurių grupę sudaro NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 ;

CO – anglies monoksidas;

LOJ – lakūs organiniai junginiai;

MAS – maža atskira sistema;

AMS – atskira mikrosistema;

$\text{PM}_{2,5}$ – dalelės, kurių diametras $2,5 \mu\text{m}$ arba mažesnis.

MMBtu/h – milijonas British Thermal Unit (BTU) per valandą. BTU yra šilumos suma, reikalinga vienos pintos vandens temperatūrai padidinti vienu laipsniu. $3412 \text{ BTUs} = 1 \text{ kWh}$

t_{ne} – naftos ekvivalentas, kuriuo vertinami energijos ištekliai pagal energetinį potencialą.

SNKŠ – selektyvus nekatalitinis šalinimo metodas.

Brusokaitė Inga. Selektivaus nekatalitinio NO_x šalinimo iš biokuro degimo produktų metodo optimizavimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Inga Radžiūnienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai (E).

Reikšminiai žodžiai: azoto oksidai, selektyvus nekatalitinis redukavimas, amoniakas, karbamidas, emisijų mažinimas, biokuras.

Kaunas, 2018. 67 p.

SANTRAUKA

Azoto oksidai (NO_x), pagal Kioto protokolą, laikomi netiesioginiais šiltnamio efektą skatinančiais junginiais, taip pat, kartu su sieros oksidais, sukelia rūgščiuosius lietus, kelia pavojų žmogaus sveikatai. Lietuvoje biokuro naudojimas energetikos sektoriuje palaiptai didėja ir nors azoto oksidų susidarymas deginant biokurą sudaro nedidelę dalį energetikos sektoriaus išmetimuose, tačiau griežtėjantys normatyvai ir reikalavimai skatina diegti naujas išmetamųjų dūmų valymo technologijas. Įsigaliojus direktyvai ES 2015/2193, griežtėja leistinos išmetamų biokuro degimo metu susidarančių teršalų koncentracijos. Darbe apžvelgiamos dažniausiai taikomos pirminės ir antrinės NO_x mažinimo technologijos, remiantis atlikta literatūros apžvalga, eksperimentiniams tyrimams pasirenkamas selektyvus nekatalitinis azoto oksidų šalinimo metodas.

Siekiant įvertinti selektivaus nekatalitinio NO_x šalinimo metodo optimizavimo galimybes, tyrimas buvo atliekamas dvejais etapais – laboratorijoje, naudojant 40 kW katilą, bei realiai veikiančioje 10 MW katilinėje. Pirmame tyrimo etape eksperimentai buvo atliekami naudojant laboratorinį katilo stendą. Tyrimų metu, pasirinktų NO_x mažinančių reagentų skirtingos koncentracijos buvo įpurškiamos į sistemą bei matuojamos CO, NO_x ir O₂ koncentracijos dūmuose. Antrajame etape tyrimai buvo atliekami 10 MW biokuro katilinėje, kur į katilo antrąją degimo zoną buvo įpurškiami reagentai neatliekant katilo rekonstrukcijos bei degimo temperatūrinio režimo keitimo. Tiriamo NO_x šalinimo metodo efektyvumas buvo vertinamas išmatavus NO_x ir O₂ koncentracijas išmetamuosiuose dūmuose. Laboratorijoje atliktų tyrimų metu geriausi rezultatai (34 % šalinimo efektyvumas) pasiekti naudojant 2,5 % amoniako vandens tirpalą. 10 MW katilinėje aukščiausias NO_x šalinimo efektyvumas (49,7 %) buvo pasiektas naudojant 25 % amoniako vandens tirpalą.

Remiantis tyrimų metu gautais rezultatais, darbe pateikiamos optimalios proceso sąlygos selektivaus nekatalitinio šalinimo metodo naudojimui biokuro degimo metu susidarančių NO_x šalinimui. Atlikus tyrimus realiai veikiančioje 10 MW katilinėje, įsitikinta, kad norint įdiegti SNKŠ metodą,

nereikia keisti esamų katilų konstrukcijos. Įvertinus reagentų, apsaugos priemonių ir eksploatacijos kainas, nustatyta, kad sistema, naudojanti karbamidą bus ekonomiškesnė.

Brusokaite, Inga. Optimization of Selective Non-catalytic Method for NO_x Reduction from Biomass Flue Gas. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Inga Radziuniene. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences (E).

Key words: nitrogen oxides, selective non-catalytic reduction, ammonia, urea, reduction of emissions, biomass.

Kaunas, 2018. 67 p.

SUMMARY

Nitrogen oxides (NO_x), according to the Kyoto Protocol, are considered as indirect greenhouse effect compounds, and, together with sulfur oxides, cause acid rain, pose a risk to human health. The use of biofuels in the energy sector is gradually increasing in Lithuania, and although the generation of nitrogen oxides by burning biofuels is a small part of the energy sector's emissions, stricter standards and requirements encourage the introduction of new flue gas purification technologies. Following the entry into force of the EU Directive 2015/2193, the permitted levels of pollutant emissions from combustion of biofuels are tightened. The paper reviews the most commonly applied primary and secondary NO_x abatement technologies, based on the literature review, a selective non-catalytic nitrogen oxide removal method was chosen for experimental studies.

In order to assess the optimization of the selective non-catalytic NO_x removal method, the study was carried out in two stages - in a laboratory using a boiler of 40 kW and in a real 10 MW boiler house. At the first stage of the experimental studies, experiments were carried out using a laboratory boiler stand. During the studies, different concentrations of the selected NO_x-reducing reagents were injected into the system and the CO, NO_x and O₂ concentrations were measured in flue gas. In the second stage, the experiments were carried out in a 10 MW biofuel boiler room, where reagents were injected into the boiler's second burning zone without the boiler reconstruction and the change of the combustion temperature regime. The effectiveness of the NO_x removal method was assessed by measuring the NO_x and O₂ concentrations in the exhaust fumes. In the laboratory tests, the best results (34% removal efficiency) were achieved by using a 2,5% ammonia water solution. In the 10 MW boiler house, the highest NO_x removal efficiency (49,7%) was achieved using a 25% ammonia water solution.

Based on the results obtained during the research, the optimal process conditions for the use of a selective non-catalytic reduction method for the reduction of NO_x from the combustion of biomass are presented. By conducting research in a 10 MW boiler house that actually operates, it became clear that there is no need to change the design of existing boilers in order to install the SNCR. Assessing reagents, safeguards and operating costs, it has been found that the system using urea will be more cost effective.

ĮVADAS

Kiekviena šalis visuose žemynuose yra veikiamą klimato kaitos padarinių. Tai sutrikdo nacionalinę ekonomiką ir daro įtaką žmonių gyvenimui, kainuoja žmonėms, bendruomenėms ir šalims, tiek šiandieną, tiek ir rytojū. Tarp 17 Jungtinių Tautų tikslų yra vienas, skirtas kovai su klimato kaita ir jos padariniais. Tai bandoma pasiekti įgyvendinant įvairias emisijų mažinimo strategijas, bei pasirašant tarptautinius susitarimus, kaip Paryžiaus susitarimas dėl klimato kaitos. Bendro išmetamų NO_x dujų kiekio sumažinimas gali sulėtinti pasaulinio atšilimo greitį.

Viena iš opiausių problemų, sprendžiant oro taršą, yra azoto oksidai. NO_x sulaikymas po degimo proceso reikalauja tokių technologinių sprendimų, kurie, palyginti su kitų teršalų sulaikymu, yra brangiausi. Kadangi biokure yra nemažas kiekis azoto junginių, todėl nuo 2018 m. pasikeitė maksimali leistina NO_x ribinė vertė 5-50 MW biokurą deginantiems įrenginiams: esamiems - 650 mg/m³, bei naujiems – 300 mg/m³. [1] Todėl ši tema yra ypač svarbi ne tik iš aplinkosauginės, bet ir iš ekonominės prizmės.

Išmetamųjų dujų valymo metodai skirstomi į šias grupes: pirminiai, antriniai, „šlapieji“ ir biologiniai valymo metodai. Kadangi dauguma šių metodų daugiausia naudoti valyti išmetamiesiems dūmams iš anglies ir jos produktų deginimo procesų, todėl atsirado poreikis bandyti juos pritaikyti biokuro degimo metu susidarantiems teršalams. Atlikus eksperimentus galima pritaikyti dar efektyvesnes ir sąnaudas taupančias technologijas.

Į aplinkos orą išleidžiami išvalyti dūmai turi atitikti reikalavimus, nustatytus LR aplinkos apsaugos įstatyme, bei neviršyti leistinų ribų. [2] Alternatyvių dūmuose esančių azoto oksidų šalinimo metodų naudojimas ne tik sumažina išleidžiamų dūmų užterštumą, bet yra ir ekonomiškai patrauklus.

Tyrimo objektas – biokuro degimo metu susidaranti NO_x emisijos.

Magistro darbo tikslas – parinkti optimalias selektyvaus nekatalitinio azoto oksidų šalinimo iš biokuro degimo produktų metodo taikymo sąlygas.

Darbo uždaviniai :

1. Atlikti mokslinės literatūros apžvalgą analizuojant biokuro savybes ir paruošimo metodus, azoto oksidų susidarymo priežastis, bei pažangiausias azoto oksidų šalinimo iš degimo produktų metodus.
2. Sudaryti eksperimento planą ir parinkti tyrimų atlikimo metodikas.

3. Ištirti NO_x šalinimo iš biokuro degimo produktų metodo taikymo galimybes naudojant skirtingus reagentus ir sąlygas.
4. Nustatyti optimalias sąlygas selektyvaus nekatalitinio NO_x šalinimo metodo taikymui biokurą deginančiuose įrenginiuose.
5. Pateikti rekomendacijas biokuro katilinės NO_x emisijų mažinimui naudojant selektyvų nekatalitinį šalinimą.

1 TEORINĖ DALIS

1.1 Biokuras

1.1.1 Biokuro rūšys

Baltijos jūros šalių katilinėse yra deginamas įvairus medienos kuras. Taip pat, kartais yra deginami šiaudai, grūdinių kultūrų atliekos ir kita biomasė. Šios kuro rūšys yra laikomos atsinaujinančiais energijos ištekliais. Taip pat, pagal tarptautinį susitarimą CO₂, išsiskyręs deginant šį kurą, nėra laikomas šiltnamio efektą sukeliančiomis dujomis. Durpės yra sąlyginai laikomos lėtai atsinaujinančiu biologinės kilmės kuru ir jų deginimo metu susidaręs CO₂ yra laikomas šiltnamio efektą sukeliančiomis dujomis. Kuro deginimo technologijos bei praktinio naudojimo požiūriu svarbiausios yra šios kuro savybės: cheminė sudėtis, drėgnis, tankis, lakiųjų bei dugno pelenų kiekis, pelenų lydymosi charakteristikos ir priemaišų (dirvožemio, dulkių ir t. t.) kiekis kure. [3]

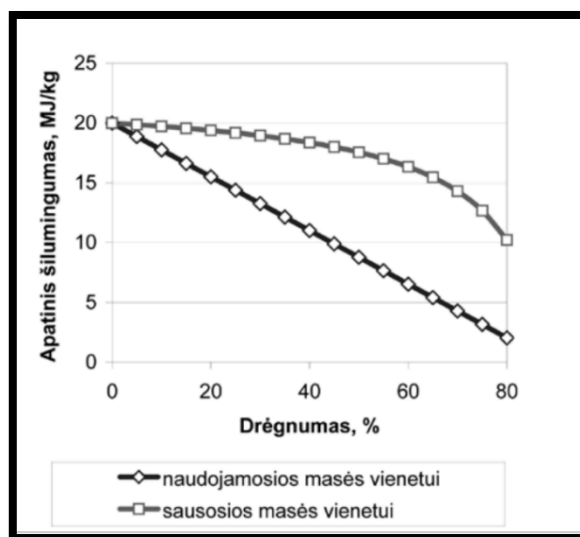
Kuro šilumingumas – tai šilumos kiekis, išsiskiriantis, visiškai sudegus 1 kg kietojo kuro. Vartojamos dvi šilumingumo sąvokos: viršutinis šilumingumas ir apatinis. Jos skiriasi tuo, kad į apatinį šilumingumą neįeina šiluma, kuri išsiskiria kondensuojantis degimo produktuose esančiam vandens garui, o į viršutinį šis šilumos kiekis įeina.[4]

Peleningumas – tai medžiagos savybė, nurodanti susidarantį pelenų kiekį. Ji nulemia kuro deginimo galimybes, nes kuo didesnis peleningumas, tuo prastesnis yra kuras.

Drėgnumas – drėgmės kiekis išreikštas procentais kuro naudojamosios masės atžvilgiu. Optimalus drėgmės kiekis yra 40%. Jeigu drėgmės kiekis viršija 40 %, tuomet prastėja kuro degimas ir gaunamas mažesnis šilumingumas, kadangi didžioji dalis energijos yra sunaudojama kuro vandens džiovinimui.

1.1 lentelė. Įvairių biokuro rūšių šilumingumo ir peleningumo duomenys. [4]

Kuro rūšis	Apatinis šilumingumas, MJ/kg	Peleningumas, %
	Sausai masei	Sausai masei
Eglė (su žieve)	18,8	0,6 (0,2-2,0)
Bukas (su žieve)	18,4	0,5 (0,3-0,1)
Topolis (su žieve)	18,5	1,9 (1,6-2,2)
Gluosnis (su žieve)	18,4	2,2 (1,7-2,4)
Ažuolas (su žieve)	18,2	0,4 (0,3-0,5)
Eglės žievė	19,2	3,8 (2,7-4,9)
Rugių šiaudai	17,4	4,8 (3,0-7,2)
Kviečių šiaudai	17,2	5,7 (4,2-8,4)
Kvietrugių šiaudai	17,1	6,0 (4,6-7,2)
Miežių šiaudai	17,5	4,8 (3,3-6,3)
Rapsų šiaudai	17,1	6,2 (4,3-9,7)
Kviečių grūdai	17,0	2,7
Kvietrugių grūdai	16,9	2,1
Rapsų grūdai	26,5	4,6
Pievų šienas	16,6	8,8



1.1 pav. Medienos kuro apatinio šilumingumo priklausomybė nuo skirtingo drėgnumo. [3]

1.1.2 Biokuro paruošimas

Biokuras yra paruošiamas iš anksto, naudojant visas būtinas priemones, kurios leistų pagaminti patobulintą biomasės kūrą iš išaugintų biomasės išteklių arba iš įvairių rūšių medienos atliekų. Šio proceso metu siekiama:

- Sumažinti investicijų augalams, techninės priežiūros ir personalo išlaidas, naudojant homogenišką kūrą, kuris yra tinkamas kuro degimo sistemoms su automatiniu kuro padavimu;
- Sumažinti saugojimo, vežimo ir tvarkymo sąnaudas, didinant energijos tankį;
- Sumažinti kure esančių priemaišų kiekį (pvz, akmenų, žemės, smėlio, metalo dalių, stiklo, plastiko), siekiant pagerinti deginimui naudojamų augalų kokybę ir prieinamumą (ypač svarbūs medienos atliekų ir užterštos biomasės kuras). [5]

1.1.3 Biokuro degimo procesai

Biokuro deginimo procesą sudaro keletas skirtingų ir sudėtingų fizikinių/cheminių aspektų. Degimo proceso pobūdis priklauso nuo kuro savybių ir degimo būdo pritaikymo. Patys deginimo procesai gali būti suskirstyti į keletą bendų procesų:

- Džiovinimas – drėgmė išgaruoja esant žemai temperatūrai, t.y, mažesnei negu 100 °C. Degimo proceso metu susidaranti energija naudojama drėgmės garinimui, tai sumažina temperatūrą degimo kameroje ir sulėtina degimo procesą. Šlapia mediena reikalauja labai daug energijos drėgmei išgarinti ir vėliau sušildyti vandens garus, kad temperatūra yra sumažinama žemiau minimalios, reikalingos degimui temperatūros. Todėl drėgmės kiekis yra labai svarbus kuro kintamasis. [5]
- Pirolizė – tai procesas, kurio metu vyksta terminis skaidymas, kai iš išorės nėra tiekiamas oksidatorius. Pirolizės produktai dažniausiai yra degutas, anglis ir mažos molekulinės masės dujos. Be to, šio proceso metu gali išsiskirti didelis kiekis CO ir CO₂ dujų, ypač iš deguonimi praturtinto kuro, tokio kaip biomasė. Svarbiausi kintamieji, kurie turi įtakos susidariusių produktų savybėms ir susidarymo kiekiui yra: kuro tipas, temperatūra, slėgis, kaitinimo greitis ir reakcijos laikas. [5]
- Dujinimas – tai procesas, kurio metu vyksta terminis skaidymas, kai iš išorės yra tiekiamas oksidatorius. Tačiau, terminis dujų fiksavimas taip pat naudojamas kokso oksidacijos reakcijoms su, pvz. CO₂ ar H₂O. Kai pirolizė paprastai optimizuota iki

maksimalaus kokso arba dervų kiekio susidarymo, tai dujinis procesas optimizuojamas didžiausios dujų išėigos atžvilgiu. Temperatūros intervalas 800 – 1100 °C. Dujose daugiausia yra CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ ir kiti angliavandeniliai. Dujinimo procesas gali būti atliekamas su oru, deguonimi, garu arba CO₂ kaip oksidatoriumi. [5][6]

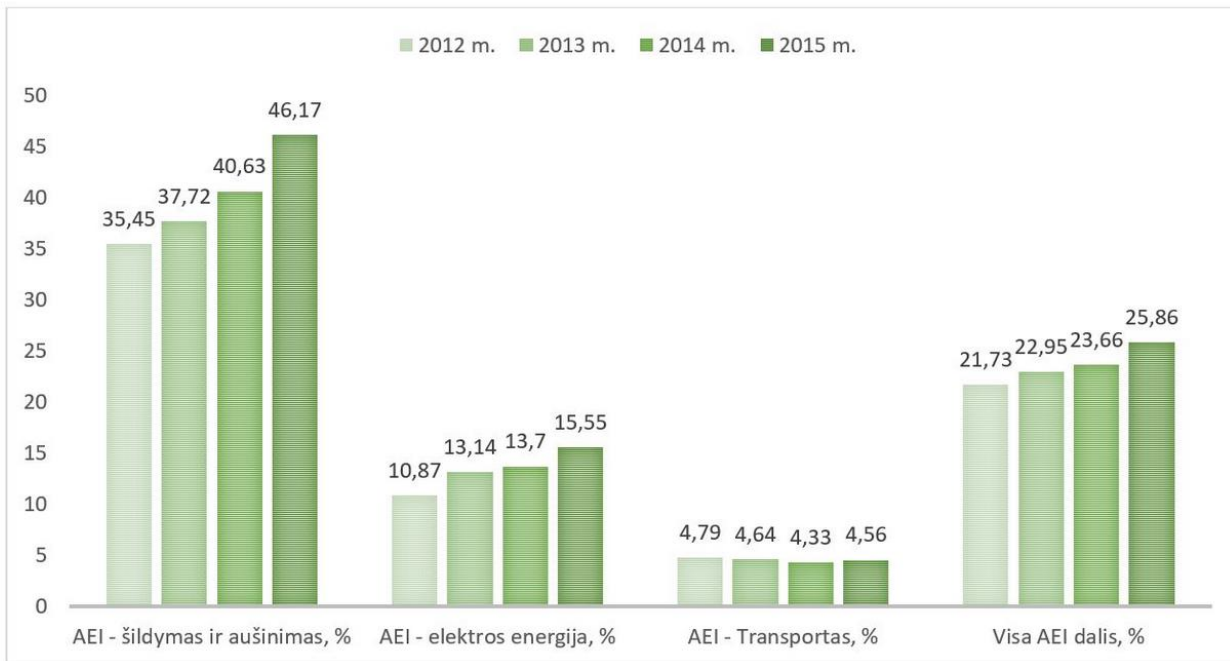
- Degimas – idealiai šį procesą galima būtų apibūdinti kaip visišką kuro oksidaciją. Karštos dujos, susidariusios degimo metu gali būti tiesiogiai naudojamos šildymo tikslais. Džiovinimo ir pirolizės/dujifikavimo procesai visada bus pirmieji žingsniai kietojo kuro degimo procese. Degimo procesą paveikti gali šie kintamieji: drėgmės kiekis, šiluminė vertė, temperatūra, sėdimo laikas, stochiometrija ir maišymas. [5]
- Skystinimas – tai termocheminė skystos fazės konversija esant žemai temperatūrai (250 – 350 °C) ir aukštam slėgiui (100 – 200 bar), dažnai esant aukštam daliniam vandenilio slėgiui ir katalizatoriui, siekiant pagerinti reakcijos greitį ir/arba pagerinti proceso selektyvumą. Palyginus su pirolizės procesu, skystinimas procesas turi didesnę išėigą. [5]

1.1.4 Biokuro naudojimas Lietuvoje

Atsinaujinančius energijos šaltinius Lietuvos energijos gamyboje sudaro: vėjas, saulė, hidroenergija ir biokuras. Pagal Europos Parlamento ir Tarybos direktyvą 2009/28/EB dėl skatinimo naudoti AEI energiją, Lietuva iki 2020 metų bendrame ir galutiniame šalies energijos suvartojime atsinaujinančius energijos šaltinius įsipareigojo padidinti iki 23 procentų, o transporto sektoriuje – padidinti ne daugiau kaip 10 %. [7]

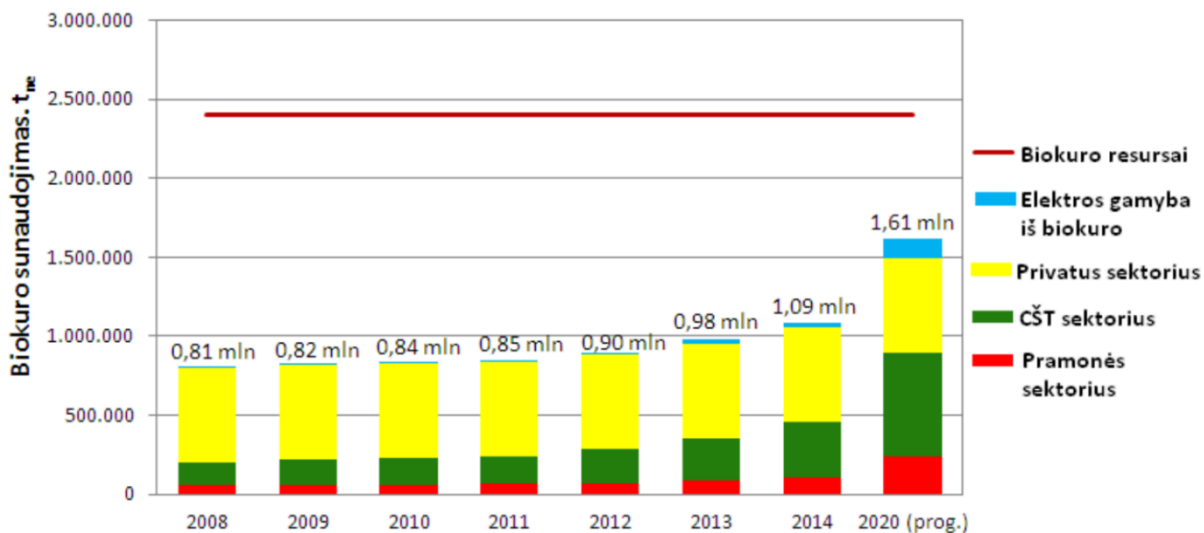
2015 metais atsinaujinančių energijos išteklių naudojimas bendrame šalies energijos balanse didėjo nuosekliai. Nuo 2012 metų iki 2015 jis padidėjo 4,13 % ir siekė 25,86 % šalies energijos. Atsinaujinantys energijos šaltiniai užima tokias dalis:

- Elektros sektoriuje siekia 15,55 %;
- Šildymo ir aušinimo sektoriuje – 46,17 %;
- Transporto sektoriuje – 4,56 %. [7]



1.2 pav. Atsinaujančių išteklių naudojimas Lietuvoje nuo 2012 iki 2015 metų. [7]

Biokuro naudojimas energetikos sektoriuje palaipsniui didėja. Paveiksle 1.5 galima matyti, kaip kito biokuro naudojimo kiekiai skirtinguose sektoriuose. Kaip prognozuojama Lietuvos šilumos tiekėjų asociacijos (LŠTA) ir LITBIOMOS šaltiniuose, iki 2020 metų biokuro panaudojimas energijos gamybai padidės maždaug 50 mln. t_{ne}.



1.3 pav. Bendras biokuro sunaudojimas energijos gamybai nuo 2008 metų. [8]

1.1.5 Biokuro degimo metu susidarančios emisijos

Biokuro degioji dalis susideda iš įvairių sudėtinių organinių junginių. Pagrindiniai degieji elementai esantys kure – anglis, vandenilis ir siera. Beveik visų rūšių naudojamo kuro junginiuose su anglimi, vandeniliu ir siera kartu yra deguonis (O %) ir azotas (N %), kurie sudaro vidinį kuro balastą. Taip pat, kure gali būti drėgmės ir įvairių mineralinių - nedegiųjų priemaišų. Šie rodikliai sudaro išorinį kuro balastą.

Deginant biokurą, reikia atkreipti dėmesį ir į kitas medžiagas, esančias kuro sudėtyje. Vidutiniškai medienos biomasėje galima aptikti 0,26 % azoto (N), kuris degimo metu, kartu su ore esančiu azotu dalyvauja cheminėse reakcijose. Šių reakcijų produktais, atsižvelgiant į skirtingas kiekvienos reakcijos sąlygas, gali būti dujinis N₂ ir azoto oksidai NO_x. [9]

Šiomis dienomis vis dažniau kartu su medienos biokuru yra deginama agromasė. Ją gali sudaryti žemės ūkio atliekos (rugių šiaudai, kviečių šiaudai, rapsų šiaudai it kt.), bei žoliniai augalai (šunažolė, kanapės, drambliažolė ir kt.). Vidutiniškai agromasėje azoto (N) kiekis siekia 1%. 1.2 lentelėje pavaizduotas įvairių kuro rūšių elementinės sudėties ir šilumingumo palyginimas. [9]

Biokuro degimo metu išmetamuosiose dūmuose galima aptikti – SO₂, NO_x, lakiųjų organinių junginių, kietųjų dalelių bei CO. Kaip pavaizduota 1.3 lentelėje – deginant skirtingos rūšies kurą, susidaro skirtingos teršalų koncentracijos. Deginant kietąjį biokurą didžiausią dalį išmetamųjų teršalų sudaro KD, tuo tarpu azoto oksidai yra antroje vietoje. Kadangi NO_x yra netirpūs vandenyje – jiems šalinti reikia įdiegti atskirus šalinimo įrenginius arba technologijas. [10]

1.2 lentelė. Oro teršalų emisijos, susidarančios deginant skirtingas kuro rūšis (g/kWh). [11]

	SO₂	NO_x	LOJ	CO	KD
Akmens anglis	13,23	4,64	0,15	1,27	19,53
Mazutas	22,85	3,62	0,14	0,27	0,35
Gamtinės dujos	0,67	1,37	0,04	0,26	0,01
Kietasis biokuras	<i>0,69</i>	<i>0,82</i>	<i>0,09</i>	<i>1,23</i>	<i>0,23</i>

1.3 lentelėje pavaizduotos medienos, žolinių augalų ir žemės ūkio atliekų elementinės sudėtys ir šilumingumai. Šios biomasės rūšys yra priskiriamos 1.4 lentelėje paminėtai kietojo biokuro grupei.

1.3 lentelė. Medienos, žolinių augalų ir žemės ūkio atliekų elementinė sudėtis ir šilumingumas. [9]

Biomasės rūšis	C	H	N	S	O	CL	Šilumingumas
	%						MJ/kg
Rugių šiaudai	45,48	6,01	0,63	0,05	43,51	0,09	16,63
Kviečių šiaudai	42,68	5,41	0,99	0,13	46,90	0,09	16,91
Kvietrugių šiaudai	45,21	6,17	0,63	0,05	44,04	0,11	16,56
Rapsų šiaudai	43,23	5,97	1,08	0,23	42,51	0,29	15,78
<hr/>							
Šunažolė	45,44	5,54	1,39	0,21	39,77	0,04	17,67
Nendrinis dryžutis	46,09	5,75	1,37	0,15	41,06	0,05	17,66
Kanapės	47,37	5,47	0,37	0,02	43,25	-	17,78
Drambliažolė	46,82	5,83	0,84	0,08	42,34	0,05	17,69
<hr/>							
Eglė	50,64	5,78	0,21	0	42,68	0,05	19,10
Alksnis	49,08	5,94	0,34	0	43,20	0,02	18,92
Beržas	49,79	6,14	0,23	0	43,19	0,01	18,77
Uosis	49,95	5,76	0,24	0	43,55	0,02	18,67

NO_x kartu su LOJ fotocheminiu būdu sukelia ozono susidarymą, kuris yra plaučių ir akių dirgiklis. Susidaręs ozonas taip pat kenkia augalams. Sieros oksidai yra dirginanti kvėpavimo takus plaučiuose. Teik azoto, tiek sieros oksiduosai dalyvauja reakcijose, dėl kurių susidaro rūgštus lietus. [12]

1.2 Biokuro katilinėse susidarančių emisijų reglamentavimas ir teisės aktai

Europos sąjungoje galioja direktyva ES 2015/2193, kitaip žinoma, kaip direktyva dėl tam tikrų teršalų, išmetamų į orą iš vidutinio dydžio kurą deginančių įrenginių, kiekio apribojimo.

Lietuvoje aplinkos taršą reglamentuoja pagrindinis teisės aktas – aplinkos oro apsaugos įstatymas. Taip pat, galioja aplinkos ministro įsakymas dėl aplinkos oro užterštumo sieros dioksidu, azoto dioksidu, azoto oksidais, benzenu, anglies monoksidu, švinu, kietosiomis dalelėmis ir ozonu normų nustatymo.

Pagrindinis teisės dokumentas, ribojantis biokuro katilinėse susidarančių emisijų kiekius yra ES direktyva, įtvirtinanti išmetamų teršalų iš kurą deginančių įrenginių normą LAND 43-2013. Ši direktyva nustato naujų bei esamų kurą deginančių įrenginių, kurie išmetamasias dujas šalina per kaminą, reikalavimus, į aplinkos orą išmetamo sieros dioksido, azoto oksidų, anglies monoksido ir kietųjų dalelių ribines vertes, jų laikymosi ir kontrolės reikalavimus. [1]

Direktyvoje ES 2015/2193 nustatyti leistini teršalų kiekiai įrenginiams, pastatytiems iki 2018 metų gruodžio 20 dienos arba, kai leidimas jų statybai išduotas iki 2017 metų gruodžio 20 d (1.4 paveikslas). Šie reikalavimai galios iki 2025 metų sausio 1 d. Po šios datos įsigalios griežtesnės leistinos išmetamų teršalų normos (1.5paveikslas). [1]

Teršalas	Kieta biomasė	Kitas kietasis kuras	Gazolis	Skystasis kuras, išskyrus gazolį	Gamtinės dujos	Dujinis kuras, išskyrus gamtines dujas
SO ₂	200 ⁽¹⁾ ⁽²⁾	400 ⁽³⁾	—	350 ⁽⁴⁾	—	35 ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾
NO _x	650	650	200	650	200	250
Dulkės	30 ⁽⁷⁾	30 ⁽⁷⁾	—	30	—	—

1.4 pav. Esamiems vidutinio dydžio kurą deginantiems įrenginiams, kurių vardinė šiluminė galia yra didesnė kaip MW, išskyrus variklius ir dujų turbinas, taikomos išmetamųjų teršalų ribinės vertės (mg/Nm³). [1]

Nuorodų paaiškinimai: [1]

¹ Vertė netaikomas vien tik kietąją medienos biomasę deginantiems įrenginiams.

² Šiaudus deginančių įrenginių atveju – 300 mg/Nm³.

³ 1 100 mg/Nm³ įrenginių, kurių bendra vardinė šiluminė galia yra 5 MW ar didesnė ir 20 MW ar mažesnė.

⁴ Iki 2030 m. sausio 1 d. – 850 mg/Nm³ mazutą deginančių įrenginių, kurių bendra vardinė šiluminė galia yra 5 MW ar didesnė ir 20 MW ar mažesnė.

⁵ 400 mg/Nm³ mažo kaloringumo koksavimo krosnių dujų atveju ir 200 mg/Nm³ mažo kaloringumo aukštakrosnės dujų atveju geležies ir plieno pramonėje.

⁶ 170 mg/Nm³ biodujų atveju.

⁷ 50 mg/Nm³ įrenginių, kurių bendra vardinė šiluminė galia yra 5 MW ar didesnė ir 20 MW ar mažesnė.

1.5 paveiksle pavaizduotos leistinos išmetamų teršalų normos iš karto galioja įrenginiams, pastatytiems po 2018 metų gruodžio 20 d. Šie įrenginiai vadinami „naujais įrenginiais“.

Teršalas	Kieta biomasė	Kitas kietasis kuras	Gazolis	Skystasis kuras, išskyrus gazolį	Gamtinės dujos	Dujinis kuras, išskyrus gamtines dujas
SO ₂	200 ⁽¹⁾	400	—	350 ⁽²⁾	—	35 ⁽³⁾ ⁽⁴⁾
NO _x	300 ⁽⁵⁾	300 ⁽⁵⁾	200	300 ⁽⁶⁾	100	200
Dulkės	20 ⁽⁷⁾	20 ⁽⁷⁾	—	20 ⁽⁸⁾	—	—

1.5 pav. Naujiems vidutinio dydžio kurą deginantiems įrenginiams, išskyrus variklius ir dujų turbinas, taikomos išmetamųjų teršalų ribinės vertės (mg/Nm³). [1]

Nuorodų paaiškinimai: [1]

¹ Vertė netaikomas vien tik kietąją medienos biomasę deginantiems įrenginiams.

² Iki 2025 m. sausio 1 d. – 1 700 mg/Nm³ įrenginių, kurie yra MAS (maža atskira sistema) ar AMS (atskira mikrosistema) dalis.

³ 400 mg/Nm³ mažo kaloringumo koksavimo krosnių dujų atveju ir 200 mg/Nm³ mažo kaloringumo aukštakrosnės dujų atveju geležies ir plieno pramonėje.

⁴ 100 mg/Nm³ biodujų atveju.

⁵ 500 mg/Nm³ įrenginių, kurių bendra vardinė šiluminė galia yra 1 MW ar didesnė ir 5 MW ar mažesnė.

⁶ Iki 2025 m. sausio 1 d. – 450 mg/Nm³, kai deginamas mazutas, turintis 0,2–0,3 % N, ir 360 mg/Nm³, kai deginamas mazutas, turintis mažiau kaip 0,2 % N, įrenginių, kurie yra MAS ar AMS dalis.

⁷ 50 mg/Nm³ įrenginių, kurių bendra vardinė šiluminė galia yra 1 MW ar didesnė ir 5 MW ar mažesnė, atveju; 30 mg/Nm³ įrenginių, kurių bendra vardinė šiluminė galia yra 5 MW ar didesnė ir 20 MW ar mažesnė.

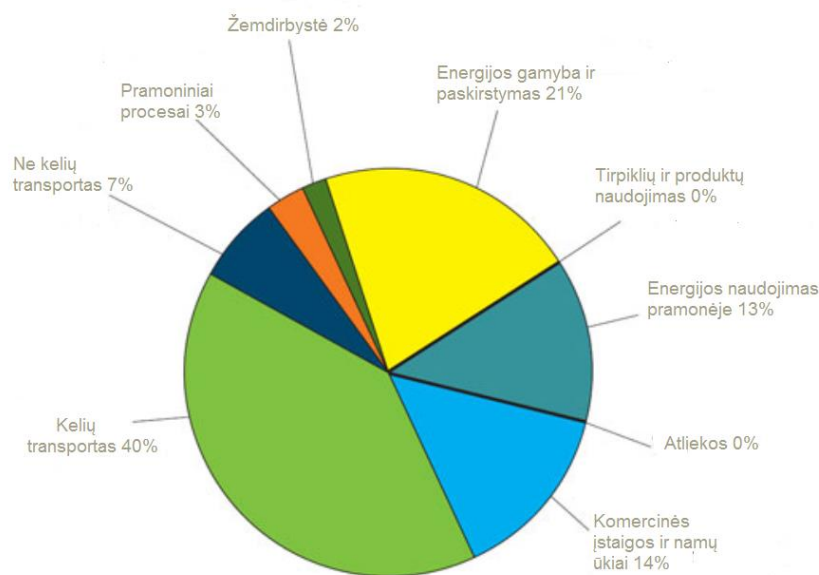
⁸ 50 mg/Nm³ įrenginių, kurių bendra vardinė šiluminė galia yra 1 MW ar didesnė ir 5 MW ar mažesnė.

1.3 NO_x – azoto oksidai

1.3.1 NO_x patekimas į aplinką

Antropogeniniai azoto oksidai yra laikomi vienu iš pagrindinių teršalų, sukeliančių rūgščiuosius lietus, fotocheminį smogą, miesto ozono dūmus ir stratosferinio ozono sluoksnio plonėjimą. [13]

Pagrindiniai jo patekimo į aplinką šaltiniai matomi 1.6 paveiksle.



1.6 pav. NO_x patekimo į aplinką šaltiniai ir jų procentinės dalys 2011 metais. [14]

2015 metų duomenimis gamybos pramonės ir kitos transformacijos sektoriai, pavyzdžiui, naftos perdirbimo ir gavybos, sudarė maždaug pusę viso pasaulio su energija susijusių išmetamų SO₂ dujų (37 Mt SO₂) ir apie 30 % tiek NO_x dujų (28 Mt) ir PM_{2,5} (10 Mt). SO₂ ir NO_x kiekiai pateko į aplinką apytikriai lygiomis dalimis kaip degimo produktas ir reaguodamas arba sudėtyje su giminingais junginiais, esančiais žaliavose. [15]

Energetikos sektoriuje antropogeniniai azoto oksidai susidaro dėl degimo procesų:

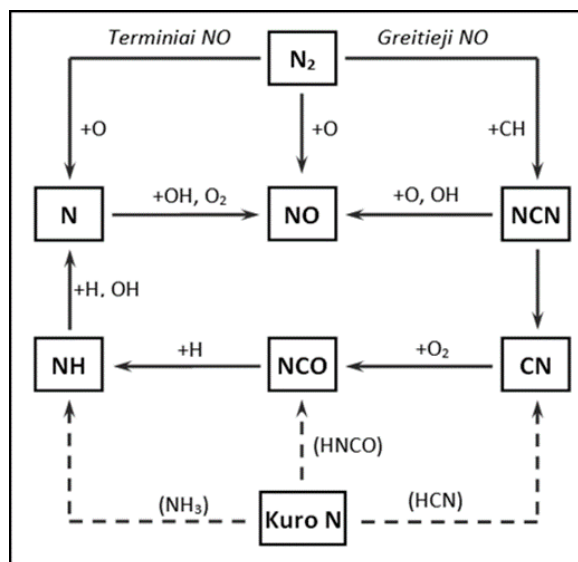
- Naftos produktų deginimas sudaro 60 % visos taršos;
- Anglies deginimas – 15 %;
- Gamtinių dujų – 9 %;
- Biomasės – 4 %. [15]

Azoto oksidų susidarymas deginant biokurą sudaro nedidelę dalį energetikos sektoriaus išmetimuose, tačiau jų šalinimas yra pats brangiausias, lyginant su kitomis iš degimo produktų šalinamomis medžiagomis. Taip pat, nėra labai daug informacijos ir tinkamų duomenų apie NO_x šalinimo priemones.

1.3.2 NO_x susidarymas

Azoto oksidai – tai įvairūs azoto ir deguonies junginiai. Šių junginių oksidacijos laipsnis svyruoja nuo +1 iki +5. Azoto oksidų grupę sudaro: NO , NO_2 , N_2O , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 . Apie 80% visų kuro degimo metu susidarantių oksidų (lyginant nuo bendros NO ir NO_2 masės) sudaro azoto monoksidas (NO).

NO_x susidarymo metu vyksta daugybė sudėtingų reakcijų. Paprastesnis azoto oksidų susidarymo grafinis vaizdas pateikiamas 1.7 paveiksle.



1.7 pav. Azoto oksidų susidarymo būdai. [16]

NO_x susidaro trimis skirtingais būdais:

1. „Terminiai“ azoto oksidai – susidaro aukštesnėje nei 1260 °C temperatūroje iš ore esančio deguonies (O₂) ir azoto (N₂). Daugiausiai įtakos jų susidarymui turi fakelo temperatūra. Deguonies molekulė disocijuoja į atominį deguonį veikiamą aukštos temperatūros:



Atominis O₂ reaguoja su azoto molekule, vėliau susidaręs atominis N₂ vėl reaguoja su deguonies molekule:



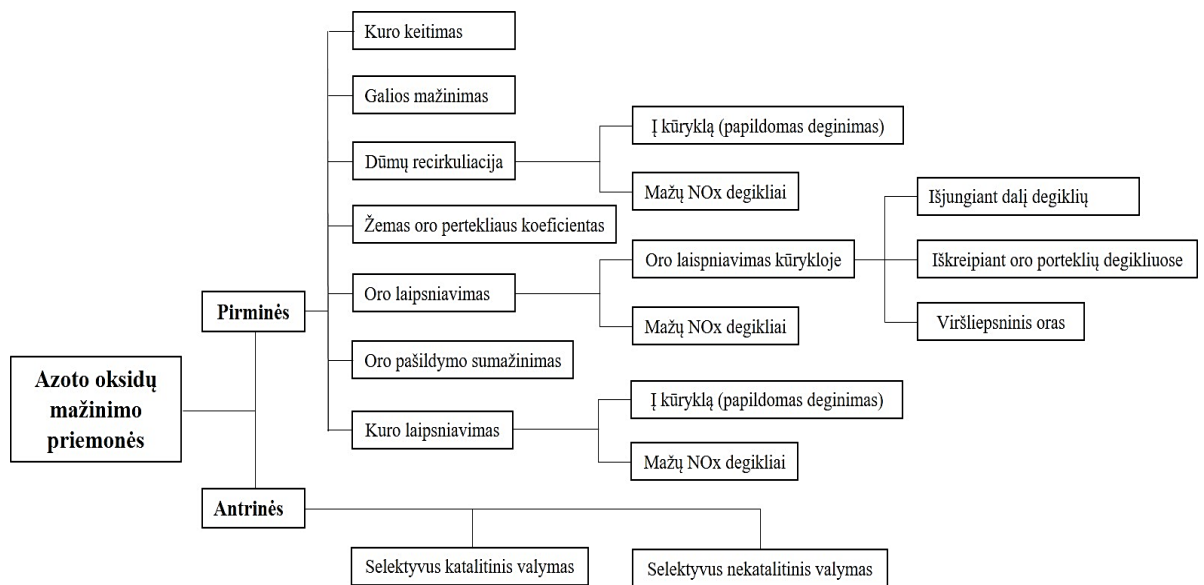
„Terminių“ azoto oksidų koncentracija priklauso nuo: O-atomo koncentracijos (O₂ - disociacijos), buvimo laiko, temperatūros.[17,18]

2. „Kuro“ azoto oksidai – susidaro deginant kurą, kuriame yra azoto junginių. Pagrindinis NO šaltinis – azotas, degančioje medžiagoje esantis įvairių junginių pavidalu. Šie azoto oksidai susidaro pasiekus 600-700 °C temperatūrą. Šių oksidų koncentracija priklauso nuo azoto kiekio kure ir O₂ koncentracijos degimo zonoje. [17,18]
3. „Greitieji“ azoto oksidai – susidaro šildymo zonoje, liepsnos fronte, kur yra angliavandenių skilimo produktai, tačiau dar nėra degimo. Šių NO_x susidarymo šaltinis yra oro deguonis ir azotas, tačiau, jie susidaro tik ten, kur yra aktyvių radikalų, tokių kaip CN, CHN ir kitokių junginių. Jų koncentracija priklauso nuo temperatūros, O₂ koncentracijos, O ir N radikalų.[18,19]

1.4 NO_x mažinimo technologijos

Poreikis šalinti azoto oksidus iš dūmų atsirado dėl tikimybės, kad griežtės išmetamų NO_x didžiausios leistinos koncentracijos.

Pirminiai pritaikomi azoto oksidų mažinimo metodai dažniausiai yra prevencinės jų mažinimo priemonės jų formavimosi etapo metu. Antrinės priemonės arba kitaip „vamzdžio galo“ priemonės yra paremtos sudėtingų ir brangių technologijų, cheminių medžiagų bei įrenginių taikymu. Smulkesnis metodų skirstymas vaizduojamas paveiksle 1.8.



1.8 pav. Azoto oksidų mažinimo priemonių skirstymo schema. [20]

1.4.1 Pirminės NO_x mažinimo technologijos

Pirminės azoto oksidų mažinimo priemonės dar kitaip gali būti vadinamos *iki-degimo* arba *degimo* kontrolės priemonėmis.

Iki-degimo kontrolės priemonės yra susijusios su deginamu kuru. Viena iš priemonių yra tinkamai parinkti kurą, bei žinoti jo cheminę sudėtį, nes ji turi tiesioginę įtaką NO_x išmetimams. Taip pat, galima pakeisti kuro sudėtį naudojant degalų priedus, t.y., maišyti ir deginti biokurą kartu su iškastiniu kuru. [21]

Degimo kontrolės priemonės dažnai apjungia keletą skirtingų metodų, kurie remiasi bet kuria iš šių strategijų:

- mažina piko temperatūrą degimo zonoje;
- mažina dujų laikymo temperatūrą aukštos temperatūros zonoje;
- mažina deguonies koncentraciją degimo zonoje;
- pagerina maišymo sąlygas. [21]

To galima pasiekti taikant proceso modifikacijas arba keičiant esamų kurą deginančių įrenginių eksploataavimo sąlygas, nenaudojant papildomos reaktorių/išmetamųjų dūmų taršos mažinimo įrangos. [21]

Keletas naudojamų degimo kontrolės priemonių:

1. Mažas oro perteklius;
2. Oro laipsniavimas;
3. Dūmų recirkuliacija;
4. Oro pašildymo sumažinimas;
5. Kuro laipsniavimas;
6. Mažų NO_x degikliai.

1.4.2 Antrinės NO_x šalinimo technologijos

1.4.2.1 Selektyvus katalitinis redukavimas

Selektyvus katalitinis redukavimas yra labiausiai pažengęs ir kol kas efektyviausias metodas azoto oksidams šalinti. Naudojant šį redukavimo metodą, efektyvumas siekia iki 60-90 procentų.

Taikant selektyvaus katalizinio redukavimo metodą, reagentas pridedamas norint sumažinti NO iki molekulinio azoto. Jis dažniausiai yra pagrįstas tokiomis reakcijomis tarp amoniako ir NO_x aukštoje temperatūroje. [22]



Katalizatoriaus pasirinkimas yra labai svarbus SCR sistemos veikimui. Katalizatorius gali sudaryti vieno komponento, daugiakomponentį arba aktyvią fazę su atramine konstrukcija, kuri suteikia terminį arba struktūrinį stabilumą, padidina paviršiaus plotą. Dauguma SCR katalizatorių sudaro aktyvūs metalai arba labai porėtos struktūros keramika. Redukcijos reakcija vyksta katalizatoriaus porose, kitaip vadinamose – aktyvintose vietose. Po redukcijos reakcijos, katalizatoriaus poros aktyvuojamos naudojant rehidrataciją arba oksidaciją. Laikui bėgant katalizatoriaus veikimas mažėja, todėl reikia jį keisti. [21,22]

Katalizatoriais gali būti naudojami: taurieji metalai, metalų oksidai (titano, vanadžio, geležies), aktyvuota anglis ir ceolitai. Tokie katalizatoriai, kaip tauriaisiais metalais pakeisti ceolitai ir vario jonais pakeisti ceolitai leidžia reakcijai vykti žemesnėje temperatūroje. Taip pat, šiam procesui vykdyti negalima naudoti per aukštos temperatūros, kadangi deguonies dalis būtų sunaudojama NH₃ oksidacijai į NO, dėl to sumažėtų NO_x pašalinimas. Optimali proceso temperatūra yra tarp 500 ir 750 K. [22]

1.4.2.2 Selektivus nekatalitinis redukavimas

Selektivus nekatalitinis redukcijos procesas apima azoto turinčio junginio, tokio kaip amoniako (NH_3) arba karbamido ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), injekciją srityje, kurioje dujų temperatūra yra 870 – 1420 K. NO_x yra redukuojamas termiškai ir be katalizatoriaus. Šiame temperatūros intervale amoniakas ar karbamidas jonizuojasi ir reaguoja su NO_x , esant deguoniui, kad susidarytų molekulinis azotas, anglies dioksidas ir vanduo.

Amoniako reakcijos su NO_x lygtys: [19]

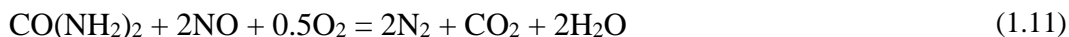


$$(\text{NH}_3/\text{NO} = 1/1) \quad (1.8)$$



$$(\text{NH}_3/\text{NO} = 2/1) \quad (1.10)$$

Reakcija su karbamiu: [22]



Jeigu reakcijos temperatūra yra per maža, pavyzdžiui, žemiau 1000 K, dalis amoniako nesureaguoja, įvyksta amoniako „peršokimas“ (*angl.* slip) ir gali atsirasti išmetamuosiuose dūmuose. Esant per didelei temperatūrai, reduktorius sudega ir ir NO_x kiekis išmetamuosiuose dūmuose padidėja. Norint to išvengti, reikia palaikyti tinkamą proceso temperatūrą, O_2 ir CO santykį, tiekiamo reagento kiekį, naudoti tinkamą reagento įpurškimo sistemą.

Pagrindinis pirminis šalutinis produktas, gautas naudojant amoniaku arba karbamiu pagrįstas SNCR sistemas, yra azoto oksidas (N_2O). Karbamiu pagrįstas sumažinimas sukuria daug daugiau N_2O nei amoniako pagrindo sistemos; iki 30% susidarančio NO_x gali būti paversta N_2O . Susidaręs N_2O kiekis priklauso nuo reagento tiekimo greičio ir temperatūros, o padidėjęs N_2O susidarymas koreliuoja su padidėjusiu NO_x kiekiu. Tam, kad sumažėtų N_2O susidarymas, galima naudoti šarminius SNCR procesus.[23]

1.4 lentelė. NO_x mažinimo efektyvumo, gauto naudojant SNCR, santrauka, esant skirtingiems katilų tipams (JAV). [24]

Šaltinio tipas	Kuras	NO _x redukcijos reagentas	Vidutinis boilerio dydis	NO _x redukcijos mediana (%)
Elektros energijos gamyba	Anglis	Karbamidas	320 MW	25
Kogeneracija	Mediena, kai kuri anglis, biomasė ir padangos	Karbamidas	360 MMBtu/h	50
Popierius ir plaušas	Žievė ir medienos atliekos, papildytos įvairiais kitais kurais	Karbamidas	410 MMBtu/h	50
Kietų komunalinių atliekų deginimas	Komunalinės kietos atliekos	Karbamidas	270 MMBtu/h	37
Smulkintos anglies boileriai	Perdirbto kuro dujos (<i>angl.</i> refinery fuel gas)	Karbamidas	320 MMBtu/h	60
Įvairūs deginimo būdai	Mediena, komunalinės kietos atliekos ar anglis	Amoniakas	400 MMBtu/h	65
Įvairūs deginimo būdai	Neperdirbta nafta arba dujos	Amoniakas	110 MMBtu/h	61

1.4.3 Dažniausiai naudojamos NO_x šalinimo schemas

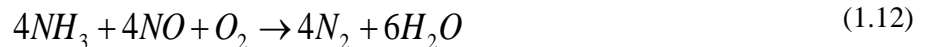
Yra trys pagrindinės azoto oksidų šalinimo schemas, diegiamos išsivysčiusiose šalyse:

1. *NO_x katalitinė redukcija su amoniaku.* Šis procesas geriausiai vyksta žemų temperatūrų zonoje (300 – 400 °C). Šis procesas yra mažiau jautrus temperatūrų svyravimams. Naudojant šį metodą, azoto oksidų koncentraciją galima sumažinti 90%, tačiau tai priklauso nuo geros eksploatacijos, tikslaus procesų analizavimo, optimalaus temperatūrų parinkimo. Proceso vykdymas – už ekonomizerio yra įpurškiamas amoniakas, tada dūmai praeina per katalizatoriaus tinklą. Azoto oksidai skaidomi į molekulinį azotą ir vandens garus prie katalizatoriaus paviršiaus. Nesureagavęs amoniakas reaguoja su SO₃ (kuris yra dūmuose) ir sudaro amonio hidrosulfatą, kuris gali užkimšti katalizatoriaus

tinklą ir šildomuosius paviršius. Todėl katalizatorių reikia įrengti po sieros valymo įrenginių tam, kad nebūtų užterštas ir prailgėtų jo eksploatacija. [18,24]

2. *NO_x ir sieros oksidų absorbcija (šlapieji metodai)*. Šių metodų esmė – blogai vandenyje tirpstančių azoto monoksido ir sieros dioksido oksidavimas į gerai vandenyje tirpstančius: NO₂, N₂O₅ ir SO₃. Šie mėginiai vandenyje sudaro azoto ir sieros rūgštis. Dažniausiai oksidavimui naudojamos šios medžiagos: ozonas, chloro oksidas ir kiti oksidatoriai. Tačiau, šis metodas turi nemažai trūkumų, kaip galimas įrenginių užnešimas ir korozija, labai dideli dūmų valymo įrenginiai. Taip pat, dūmus sunku išvalyti nuo azoto oksidų, kadangi jų koncentracija dūmuose maža; patys dūmai užteršti suodžiais, anglies oksidais, juose būna daug deguonies, o tai sumažina katalizatorių efektyvumą. [18,19];
3. *NO_x homogeninė redukcija amoniaku (aukštų temperatūrų metodas)*. Kadangi amoniakas selektyviai veikia tik azoto monoksidą, jo dūmų valymui sunaudojama nedaug. Pats redukcijos procesas vyksta maždaug ties 950 °C ir patį procesą pagerina deguonies buvimas dūmuose. [19,22]

Kai temperatūra 900 – 1000 °C NO koncentracija dūmuose mažėja, nes vyksta reakcija:



Kai temperatūra žemesnė, tuomet vyksta reakcija, kurios metu sumažėja reakcijos greitis ir nsureagavęs amoniakas patenka į dūmus:



Pagrindiniai šio metodo trūkumai – pastovios 950 °C temperatūros išlaikymas amoniako įvedimo vietoje; sunkumų sukelia mažo amoniako kiekio sumaišymas su dideliu dūmų tūriu; taip pat, iš nsureagavusio amoniako, sieros oksidų ir vandens garų susidarantis amonio hidrosulfatas (NH₄HSO₄), kuris gali užkimšti šildomuosius paviršius. [18,19]

1.5 Teorinės dalies apibendrinimas

Apibendrinant galima teigti, kad NO_x koncentracijas, susidarancias biokuro degimo metu, reikia mažinti, norint atitikti naujas ES direktyvas. Taip pat, labai svarbu parinkti metodą emisijoms sumažinti, kuris būtų efektyvus, nebrangus bei pritaikomas taip, kad netektų keisti pramoninių katilų konstrukcijos.

Atlikus literatūros apžvalgą nuspręsta ištirti selektyvaus nekatalitinio NO_x emisijų mažinimo metodą. Ši technologija naudojama norint sumažinti NO_x emisijų išmetimą, nes:

- Technologijos įdiegimui reikia palyginti mažų kapitalo sanaudų;
- Naudojamų reagentų kaina nėra didelė, jų nesunku nusipirkti;
- Nereikalingi katalizatoriai;
- Pasiekiamas iki 60 % šalinimo efektyvumas.

2 METODINĖ DALIS

2.1 Eksperimento planas

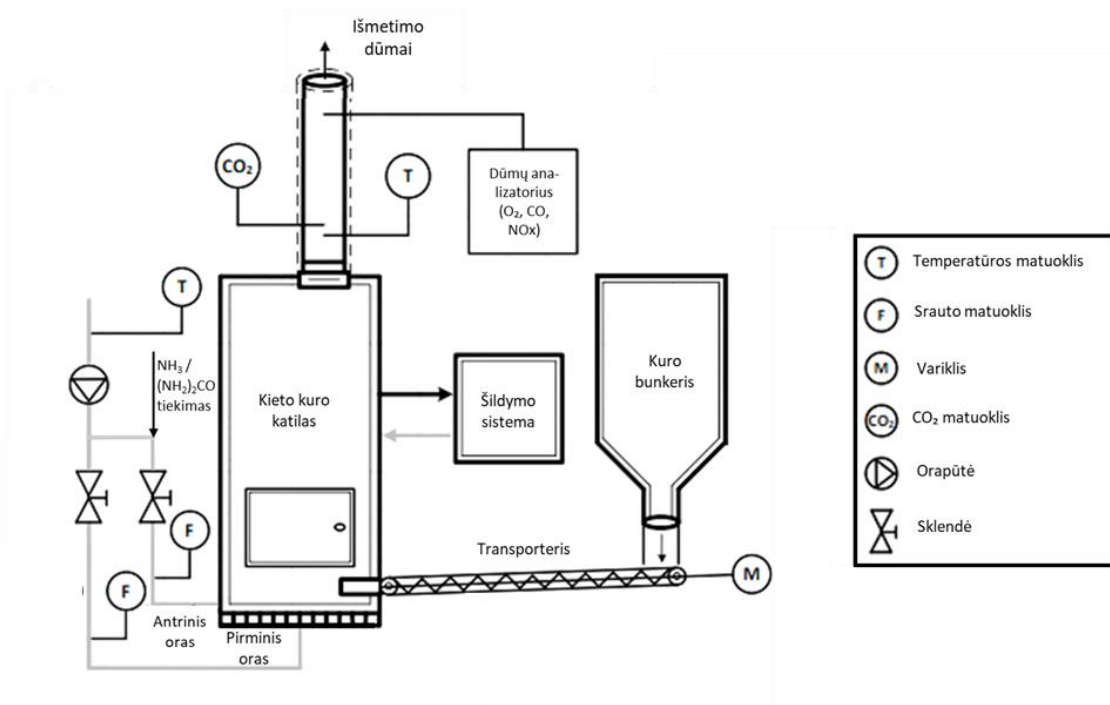
Tyrimo objektas: biokuro degimo metu susidarantys išmetamieji dūmai;

Tyrimo tikslas: ištirti NO_x šalinimo iš dūmų efektyvumą taikant selektyvaus nekatalitinio šalinimo (SNKŠ) metodą;

Tyrimo eiga naudojant laboratorinį katilą:

Pradinių tyrimo parametrų nustatymas: NO_x koncentracija dūmuose, katilo degimo zonos temperatūra, išpurškiamo reagento kiekis.

- Katilo degimo zonos skirtingų temperatūrų ir NO_x mažinimo proceso trukmės analizė. (atskiri tyrimai, įvertinant pašalinimo efektyvumą esant skirtingam reagento kiekiui, CO koncentracijai, oro kiekiui. Tyrimo trukmė 3 – 5 minutės.)
- *Pastovūs parametrai:* degimo zonos temperatūra, reagento įpurškimo trukmė.
- *Kintamieji parametrai:* įpurškiamo reagento kiekis.
- *Matuojami parametrai:* NO_x koncentracija; CO koncentracija; O₂ kiekis degimo procese.
- NO_x mažinimo efektyvumo nustatymas pagal išeinančių azoto oksidų koncentraciją, išpurškiamo reagento kiekį, skirtingą CO koncentraciją, bei skirtingą O₂ kiekį.



2.1 pav. Laboratorinio katilo technologinė schema su bandinių paėmimo vieta. [25]

Tyrimo eiga 10 MW katilinėje:

Pradinių tyrimo parametrų nustatymas: NO_x koncentracija dūmuose, katilo degimo zonos temperatūra, reagento purkštuko įleidimo gylis, purkštuko temperatūra, reagento įpurškimo talpos slėgis, išpurškiamo reagento kiekis.

Reagentas – amoniakas.

- Katilo degimo zonos skirtingų temperatūrų ir NO_x mažinimo proceso trukmės analizė. (atskiri tyrimai, įvertinant pašalinimo efektyvumą prie 1100, 1050, 1000 ir 950 °C. Proceso trukmė 10 – 14 min.)
- *Pastovūs parametrai:* reagento įpurškimo talpos slėgis, purkštuko įleidimo gylis, išpurškiamo reagento kiekis.
- *Kintamieji parametrai:* purkštuko temperatūra, degimo zonos katilė temperatūra.
- *Matuojami parametrai:* NO_x koncentracija; O₂ kiekis degimo procese.
- NO_x mažinimo efektyvumo nustatymas pagal išeinančių azoto oksidų koncentraciją, išpurškiamo reagento kiekį esant skirtingoms katilo degimo zonos temperatūroms bei prie skirtingos reagento veikimo trukmės.

Reagentas – karbamidas.

- Katilo degimo zonos skirtingų temperatūrų ir NO_x mažinimo proceso trukmės analizė. (atskiri tyrimai, įvertinant pašalinimo efektyvumą prie 1100, 1050, 1000 ir 950 °C. Proceso trukmė 10-14 min.)
- *Pastovūs parametrai:* reagento įpurškimo talpos slėgis, purkštuko įleidimo gylis, įpurškiamo reagento kiekis.
- *Kintamieji parametrai:* purkštuko temperatūra, katilo degimo zonos temperatūra.
- *Matuojami parametrai:* NO_x koncentracija; O₂ kiekis degimo procese.
- NO_x mažinimo efektyvumo nustatymas pagal išeinančių azoto oksidų koncentraciją, išpurškiamo reagento kiekį esant skirtingoms katilo degimo zonos temperatūroms bei prie skirtingos reagento veikimo trukmės.

10 MW katilinės technologinė schema su bandinių paėmimo vieta pavaizduota 1 priede.

2.1 lentelė. Atliekamų tyrimų kintamieji ir pastovūs parametrai.

	Pastovūs parametrai	Kintamieji parametrai	Matuojami parametrai
Tyrimai, naudojami laboratorinį katilą	Degimo zonos temperatūra; Reagento įpurškimo trukmė.	Įpurškiamo reagento kiekis.	NO _x koncentracija; CO koncentracija; O ₂ kiekis degimo procese.
Tyrimai naudojami pramoninį 10 MW katilą ir reagentą - amoniaką	Reagento įpurškimo talpos slėgis; Purkštuko įleidimo gylis; Įpurškiamo reagento kiekis.	Purkštuko temperatūra; Degimo zonos katilė temperatūra;	NO _x koncentracija; O ₂ kiekis degimo procese.
Tyrimai naudojami pramoninį 10 MW katilą ir reagentą - karbamidą	Reagento įpurškimo talpos slėgis; Purkštuko įleidimo gylis; Įpurškiamo reagento kiekis.	Purkštuko temperatūra; Degimo zonos katilė temperatūra;	NO _x koncentracija; O ₂ kiekis degimo procese.

2.2 Tyrimo metodika

Norint išsiaiškinti selektyvaus nekatalitinio redukavimo metodo pritaikymo galimybes azoto oksidų mažinimui atliekami eksperimentai, kurie remiasi atlikta išsamia literatūros analize ir

bandomaisiais tyrimais. Literatūros apžvalgos metu pastebėta, jog proceso veikimas ir jo efektyvumas priklauso nuo kelių parametų. Tyrimas buvo suskirstytas į tris dalis:

1. Tinkamų tiriamojo katilo darbinių parametų nustatymas;
2. Azoto oksidus redukuojančių reagentų tiekimas į katilą;
3. Išeinančių azoto oksidų kiekio matavimas.

Nustatyti svarbiausi parametrai, kurie veikia selektyvaus nekatalitinio redukavimo procesą – temperatūra ir reaganto tipas, todėl tyrimo metu nagrinėjama jų įtaka pašalinimo efektyvumui. Taip pat svarbus parametras yra naudojamo reagento kiekis, todėl jis parinktas kaip nekintantis dydis viso tyrimo metu.

Tyrimo metu remiamasi šiomis metodikomis:

- Temperatūros nustatymo metodika; [26]
- Išeinančių NO_x kiekio nustatymo metodika; [27]
- Įpurškiamo reagento kiekio nustatymo metodika.

2.3 Aparatūros veikimo principai

2.3.1 Reagento įpurškimo sistema laboratoriniame katile

Tyrimuose naudojama reagentų dozavimo sistema turi pasižymėti tiksliai mažo kiekio reagento tiekimo spartos reguliavimu. Tokiomis savybėmis pasižymi peristaltiniai siurbiai.



2.2 pav. Sistema, skirta reagento dozavimui.

Siurblio našumui keisti keičiama įtampa, tekanti ant elektrinio variklio kolektoriaus šepetėlių, taip pat impulso ilgio moduliacija. Šiuos parametrus galima pakeisti specialiu regulatoriumi, o įtampai stebėti naudojamas voltmetras.

Peristaltinis siurblys tam tikru nustatytu greičiu siurbia iš reagentą iš talpos į kūryklos šone įtvirtintą vamzdelį. Reagentas, patekęs į aukštos temperatūros zoną, ima sparčiai garuoti ir susimaišo su turbulizuotu antrinio oro degimo produktų srautu. Tuo metu ima sparčiai vykti redukcinės NO_x koncentracijų reakcijos. Eksperimento metu dozuotas tik vienas reagentas – amoniako vandens tirpalas. Karbamido tirpalas netiko šiems tyrimams dėl tam tikrų techninių priežasčių:

- Karbamido lydymosi temperatūra siekia 133 °C ir viršija vandens virimo temperatūrą. Todėl būtina tinkama reagento tiekimo sistema tam, kad aušinimo tirpale esanti vandens dalis neišgaruotų greičiau nei pats karbamidas.
- Išgaravus vandeniui tirpale jis gali įgauti kietą formą ir taip užkimšti sistemą.

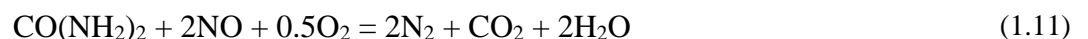
2.3.2 Reagento įpurškimo sistema 10 MW katilinėje

NO_x koncentracijų mažinimui skirtos selektyviojo nekatalitinio šalinimo (SNKŠ) sistemos veiksmingumui didelę įtaką daro išpurškiamo reagento, šiuo atveju, amoniako arba karbamido, sumaišymas su dūmų srautu. Išpurškiant, reagentas suskaidomas į labai smulkius, maždaug 50 μm dydžio, lašelius. Taip atomizuojant reagentą, pasiekiamas efektyvusis reagento garavimo plotas. Šis garavimo plotas yra kritinis veiksnys SNKŠ sistemos efektyvumui. Tam, kad spėtų įvykti reikalingi faziniai virsmai, reagentas turi išgaruoti per tiksliai apibrėžtą laiką (kuo trumpesnį). Pasikeitus agregatinei būsenai iš skystos į dujinę, reagento molekulės turi spėti sureaguoti su azoto oksidu, kad įvyktų reakcija kaip aprašyta formulėse 1.7 – 1.10. Priešingu atveju į aplinką pateks daugiau teršiančių junginių.

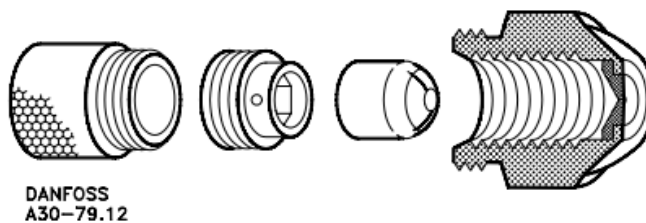
Jei reagentas amoniakas: [19]



Jei reagentas karbamidas: [22]



Reagento atomizavimui naudoto pasirinktas skysto kuro degiklių purkštukas. Jo paskirtis išpurkšti skystą kurą į kuo smulkesnius lašelius, kad mišinio oksidacija (degimas) įvyktų greičiau ir kokybiškiau. Kuro purkštuką sudaro komponentai kurie užtikrina ilgą veikimo trukmę (2.2. pav.).

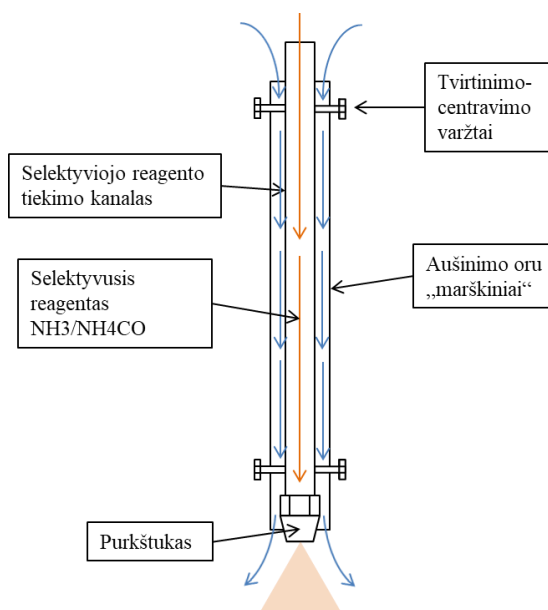


2.3 pav. Skysto kuro purkštukas.

Purkštuką sudaro filtras, laikiklis, tangentinis srauto įsukiklis ir korpusas. Mechaninis kietųjų dalelių filtras skirtas apsaugoti preciziškai tikslų matmenų ir formų detales nuo užsiteršimo ir deformacijos. Kuro siurblio sukurtą slėgio energiją purkštukai paverčia kinetine išcentrine energija, kuri suardo iš purkštovo ištekančią kuro plėvelę į smulkius lašelius.

Slėgis sistemoje pakeliamas naudojant rankinį purkštuvą. Purkštovo didelė talpa ir integruotas manometras leido ilgai ir tiksliai tiekti numatyto slėgio reagento tirpalą į purkštuvą.

Reakcijai naudojamo 25 % koncentracijos amoniakinio vandens garavimo temperatūra siekia 38 °C. Todėl, norint apsaugoti visą purkštuko sistemą ir reagentą joje, buvo sukurtas specialus purkštovo antgalis. Taip išvengiama galimo visos tiekimo sistemos perkaitimo.



2.4 pav. Purkštovo antgalio principinio pjūvio vaizdas.

SNKŠ sistemos purkštuvo antgalį sudaro reagento tiekimo linija ir oro aušinimo kontūras. Purkštukas yra pritvirtintas reagento tiekimo linijos gale ir yra nukreiptas į išorę. Aušinimo kontūrą sudaro papildomas kanalas kurio ašis sutampa su reagento tiekimo linijos ašimi. Kanalų centravimą vienas kito atžvilgiu ir kokybišką aušinimą į visų pusių užtikrina centruojantieji varžtai. Prie purkštuko galo buvo pritvirtinta termopora temperatūrai stebėti.

2.3.3 Laboratorinio katilo veikimo principas

Tyrimai buvo atliekami naudojantis Kauno technologijos universiteto, Šilumos ir atomo energetikos katedros kuro degimo laboratorijoje esančiu 50 kW šiluminės galios automatizuotu centriniu šildymo katilu, kurį pagamino įmonė UAB „Enerstena“ (paveikslas 2.4).

Naudotą biokuro katilą sudaro:

- pakura,
- judantis pasvirasis ardynas,
- pirminio ir antrinio oro tiekimas,
- dūmų šalinimo ventiliatorius,
- dūmavamzdis dviejų eigų katilas,
- pelenų šalinimas ir kiti įrenginiai.

Atliekant tyrimus buvo siekiama atkurti deginimo procesus, identiškus procesams, vykstantiems didelės galios pramoniniuose katiluose.

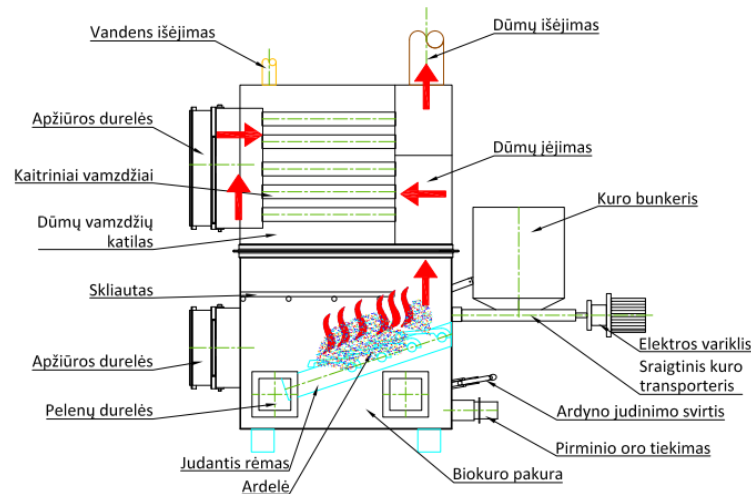
Pagrindinė biokuro pakuros paskirtis – deginti įvairioms biokuro rūšims, kaip medienos granulės, spygliuočių ir lapuočių skiedros, pjuvenos ir kitas kuras. Optimalus deginamo kuro drėgmės kiekis yra 40 %, tačiau gali siekti ir iki 55 %. Toks kuro rūšių ir savybių asortimentas galimas dėl konstrukcinių pakuros ypatybių.

Straigtinio transporterio pagalba iš kuro bunkerio deginamas kuras yra paduodamas į pakurą. Kuro padavimo intensyvumą nustato dažnio keitiklis. Kuro judėjimo greitis judančiu ardynu yra mechaniškai reguliuojamas, nepaisant, kokia yra kuro padavimo sparta. Pro atskiras džiovavimo ir degimo zonas kuras yra stumiamas junančiųjų ardelių pagalba. Degimo metu susidarę pelenai yra pašalinami į pelenų surinkimo zoną.

Pirminis oras skirtas palaikyti ant ardyno vykstančiam degimui, taip pat, užtikrina degimui reikalingą pakankamą oro kiekį, aušina ardeles – taip prailgindamas jų ilgaamžiškumą. Pirminiam orui

tiekti įrengtas pirminio oro ventiliatorius, iš kurio, į degimo kamerą po ardynu paduodamas oras teka pro ardelių plyšelius. Pirminis oras užtikrina efektyvią pirolizės proceso eigą.

Antrinio oro paskirtis – sudeginti lakiosioms biokuro medžiagoms, susidarančioms pirolizės metu. Norint pasiekti efektyvų degimo procesą svarbu suderinti antrinio ir pirminio oro srautų santykį ir kiekius. Degimo metu susidarę įkaitę degimo produktai tiekiami į virš pakuros sumontuotą dviejų eigu katilą. Susidarančius dūmus šalina dūmsiurbis. Maksimali katilo galia esant 100 % apkrovai – 40 kW.



2.5 pav. Pakuros ir katilo principinė schema. [28]

2.4 Tyrimo eiga

2.4.1 Laboratoriniame katile

Tyrimo metu, dūmų sudėtis buvo matuojama katilo dūmų šalinimo trakte (2.5. paveikslas). Matavimų vieta parinkta pagal emisijų matavimo rekomendacijas - privaloma išlaikyti nemažiau 5 kanalo skersmenų atstumą tarp zondo ir priekyje esančių turbulentiškumą sukeliančių kliūčių. Taip pat, išlaikyti ne mažiau nei 2 kanalo skersmenų atstumą už matavimo zondo padėties. Dūmų analizatoriaus zondas įstatomas į angą per dūmtakio kanalo centrą statmenai dūmų judėjimo kryptčiai. Matavimai atliekami katilui dirbant nuosekliu režimu.



2.6 pav. Dūmų analizatoriaus matavimo taškas iš katilo išeinančių dūmų sudėties matavimams.

Azoto oksidų redukavimui tirpalas buvo tiekiamas į katilo antro degimo zoną, esančią virš skliauto. Reagentas tiekiamas naudojant siurbliuką (paveikslas 2.1). Įpurškiamo reagento kiekis reguliuojamas keičiant siurbliuko įtampą (galima įtampa 8-14 V). Siurbliuko įtampa keičiama atlikus 3-5 matavimus, įpurškiant reagentą po 1 min.

Reagento talpa laikoma ant žemės, saugiu atstumu nuo katilo tam, kad reagentai pernelyg nesusiltų ir nepradėtų reaguoti inde. Kadangi tyrime naudojamos nedidelės koncentracijos reagentai, jų talpa tyrimo metu nėra uždara.

Atlikus visus tyrimus su vienu reagentu, jis yra saugiai išpilamas į kitą talpą, purškimo talpa gerai išplaunama distiliuotu vandeniu ir į ją įpilamas sekantis reagentas. Tokia pačia įvykių seka vykdomi sekantys tyrimai.

Šiam tyrimui buvo naudojamas daug azoto oksidų turintis kuras – baldinių atliekų granulės.

2.4.2 10 MW kuro katilinėje

10 MW kuro katilinėje atliekamas tyrimas turi 3 etapus:

1. Katile nustatoma reikiama temperatūra;
2. Purkštukas įstatomas į kaitravamzdžio apžiūros atvamzdį ir įpurškiamas reagentas;
3. Matuojamas išeinančių azoto oksidų kiekis.

Prieš pradėdam tyrimą yra paruošiama naudojama aparatūra, reagentai, apsauginės priemonės. Tyrime naudojami trys reagentai – distiliuotas vanduo, 25 % amoniako tirpalas ir 56 % karbamido tirpalas. Purkštuko talpa užpildoma reagentu ir slėgis talpoje pakeliamas iki 3 barų.

Pirmiausiai išbandomas purkštuko įleidimo gylis. Jam nustatyti purkštukas įstatomas į 700 mm gylį, purškiant distiliuotą vandenį 15 min ir stebint nusistovėjusią purkštuko tiekimo linijos temperatūrą,

kuri neturi viršyti 40 °C, t.y. 10 °C žemiau už amoniakinio vandens prognozuojamos virimo temperatūros prie 3 bar slėgio. Nustatytas purkštuko įleidimo gylis, purkštuko temperatūra.



2.7 pav. Purkštuko, įstatyto į katilo kaitravamzdžio apžiūros atvamzdį, vaizdas.

Į kaitravamzdžio apžiūros atvamzdį įstatomas purkštuko zondas ir į antrąją degimo zoną, virš skliauto yra pradedamas tiekti amoniakas. Tiekimas vyksta 7 minutes ir tuo pat metu yra stebimas tiekimo sistemos slėgis ir zondo temperatūra. Tyrimo metu reguliariai palaikomas 3 bar slėgis, bei pasižymima purkštuko temperatūra. Pasibaigus tyrimui, temperatūra katile mažinama 50⁰ C ir, nusistovėjus temperatūrai, pradedamas analogiškas pirmajam tyrimas. Šiuo atveju nebekartojama tyrimo dalis, kurioje buvo atliekami išeinančių azoto oksidų koncentracijos matavimai, kai sistemoje nėra reagento.

Atlikus visus 4 tyrimus su vienu reagentu, jis yra saugiai išpilamas į kitą talpą, purškimo talpa gerai išplaunama distiliuotu vandeniu ir į ją įpilamas karbamido tirpalas. Tokia pačia įvykių seka, kaip ir prieš tai aprašytame tyrime, vykdomas tyrimas, naudojant karbamido tirpalą.

Kiekvieno tyrimo pradžioje katilinės derintojas rankiniu būdu nustato reikiamą temperatūrą antrojoje katilo degimo zonos kameroje. Tyrimas vyksta esant šioms temperatūroms: 1100 °C, 1050 °C, 1000 °C, 950 °C.

2.5 Parametrų nustatymo metodikos

2.5.1 Temperatūros nustatymas

Termopora yra paprastas, patikimas ir ekonomiškąs temperatūros jutiklis, naudojamas įvairiuose temperatūros matavimo procesuose. Jį sudaro du skirtingi metaliniai laidai, sujungti viename gale. Tinkamai sukonfigūruotas šis termoelementas gali matuoti įvairius temperatūros intervalus. [26]

Kai abiejuose galuose jungiasi du laidai, susidedantys iš skirtingų metalų, o vienas iš galų yra šildomas, sukuriama nuolatinė srovė, tekanti termoelektrinėje grandinėje. Jei ši grandinė yra pažeista centre, tinklo atvirosios grandinės įtampa (Seebeck įtampa) priklauso nuo jungties temperatūros ir dviejų metalų sudėties. Tai rodo – kai dviejų metalų jungtys yra šildomos arba aušinamos, sukuriama įtampa, kurią galima susieti su temperatūra. [27]

Bet kurie du skirtingi metalai ar metalo lydiniai pasižymi termoelektriniu poveikiu, tačiau tik kelios jų poros yra naudojamos kaip termoelementai, pvz., stibis ir bismutas, varis ir geležis, arba varis ir konstantas (vario-nikelio lydinys). Paprastai platina, arba rodis, arba platinos ir rodžio lydinys, naudojami aukštos temperatūros termoporose. Yra keletas skirtingų termoporų tipų, pagal metalus, naudojamus jiems gaminti:

- E tipas – nikelis, chromas ir konstantas;
- J tipas – geležis ir konstantas;
- N tipas – du nikelio ir silicio lydiniai, iš kurių vienas yra chromo ir magnio;
- B tipas – platinos-rodio lydiniai. pagal metalus, naudojamus laidams gaminti.
- K tipas – nikelio-aliuminio ir nikelio-chromo vielos.

K tipo termopora techninės matavimo ribos nurodytos 2.1 lentelėje. [29]



2.8 pav. K tipo termopora.

2.2 lentelė. K tipo termoporos matavimo ribos.

Matavimo ribos	Temperatūros diapazonas	<i>Termoizoliacinė viela: nuo -454 iki 2300 F (-270 – 1260 °C); Prailginimo laidas: nuo 32 iki 392 F (nuo 0 iki 200 °C).</i>
	Tikslumas (priklauso nuo to, kuris yra didesnis)	<i>Standartas: +/- 2,2 °C arba +/- 0,75%; Specialios klaidos ribos: +/- 1,1 °C arba 0,4%.</i>

2.5.2 Išeinančių NO_x kiekio nustatymas

Azoto oksidų koncentracijoms matuoti naudojamas Vokietijoje gamintas dūmų sudėties matuoklis „Multilyzer NG“. Dūmų sudėties matuoklis, arba kitaip dūmų analizatorius, matuoja: NO_x, CO, SO₂, O₂ ir temperatūras. Šiuos taksogenus 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, kietus skirtingus elektrocheminius jutiklius (celes). Kiekvienas elektrocheminis jutiklis yra atsakingas tik už tam tikro teršalo koncentracijos matavimą.

Kietojo elektrolito paviršiai padengti porėtu platinos sluoksniu. Priklausomai nuo taksogeno koncentracijos jutiklio kontaktų galuose yra sukuriamas atitinkantis įtampos potencialo skirtumas. Iš jutiklių išeinantys analoginiai signalai konvertuojami į skaitmeninį kodą. Prietaiso operatyvinėje atmintyje atlikus skaičiavimus rezultatai pateikiami prietaiso ekrane, gali būti atspausdinti, išsaugoti vidinėje atmintyje arba kompiuteryje. [27]. Kadangi prietaisas išmatuotas koncentracijas pateikia normaliomis sąlygomis, tad gautų reikšmių perskaičiuoti nereikia.

Prietaiso specifikacijos pateiktos 2.2 lentelėje. [27]



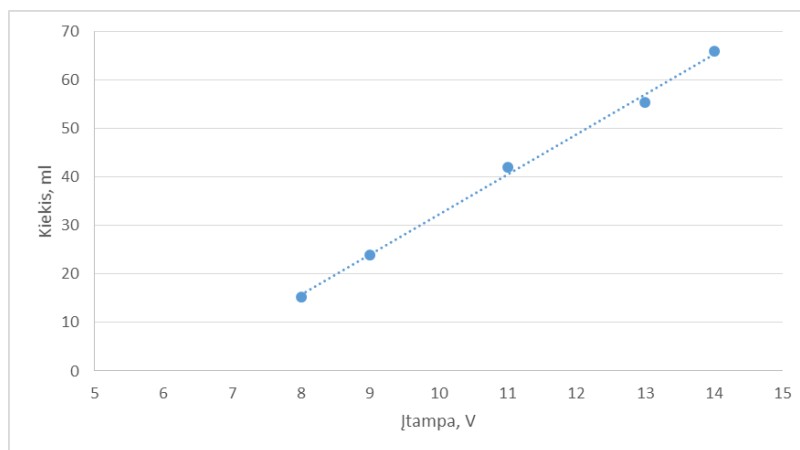
2.9 pav. Dūmų sudėties matuoklis „Multilyzer NG“.

2.3 lentelė. Dūmų sudėties matuoklio „Multilyzer NG“ matavimo ribos.

Matavimo ribos	T_{dūmų}	<i>Matavimo diapazonas: -20/+200 °C</i> <i>Skiriamoji geba: 1 °C</i> <i>Termoelementas: NiCr-Ni (K tipas)</i>
	T_{kambario}	<i>Matavimo diapazonas: -20/+200 °C</i> <i>Skiriamoji geba: 0.1 °C</i> <i>Termoelementas: NiCr-Ni (K tipas)</i>
	O₂	<i>Matavimo diapazonas: 0/21 Vol.-%</i> <i>Skiriamoji geba: 0.1 Vol.-%</i> <i>Tikslumas: ± 0.2 Vol.-% matavimo vertės.</i>
	CO	<i>Matavimo diapazonas: 0/20,000 ppm</i> <i>Skiriamoji geba: 1 ppm</i> <i>Tikslumas: ±5 % matavimo vertės</i> <i>± 1 rodmuo.</i>
	NO	<i>Matavimo diapazonas: 0/2,000 ppm</i> <i>Skiriamoji geba: 0.1 Vol.-%</i> <i>Tikslumas: ±5 ppm (iki 50 ppm)</i> <i>±5 % matavimo vertės (daugiau nei 50 ppm).</i>
	SO₂	<i>Matavimo diapazonas: 0/21 Vol.-%</i> <i>Skiriamoji geba: 0.1 Vol.-%</i> <i>Tikslumas: ± 0.2 Vol.-% matavimo vertės.</i>

2.5.3 Įpurškiamo reagento kiekio nustatymas

Reagento įpurškimui ir dozavimui laboratoriniame katile buvo naudojama sistema, sudaryta iš peristaltinio siurbliuko ir dviejų ilgų žarnelių (2.1 pav).



2.10 pav. Siurbliuko išstumiamo reagento kiekis esant skirtingai įtampai.

Peristaltinio siurblio įtampa reguliuojama voltmetru, galima įtampa nuo 8 iki 14 V. Atitinkamai, kiekvienai įtampai buvo atliktas tyrimas, išsiaiškinti, kokį kiekį reagento jis išstumia per 1 minutę. Tyrimo duomenys pavaizduoti 2.9 paveiksle. Esant 8 V įtampai, siurbliukas pajėgus išsumti 15 ml reagento, 14 V įtampą – 66 ml.

2.5.4 Emisijų perskaičiavimas esant standartinei deguonies koncentracijai

Atliekant tyrimus 10 MW katilinėje ir laboratoriniame katile gautas emisijas reikia perskaičiuoti esant standartinei deguonies koncentracijai. Atlikti šiuos skaičiavimus reikalinga todėl, kad degimo metu kintanti deguonies koncentracija daro įtaką azoto oksidų emisijoms.

Naudojama formulė: [30]

$$C_{st} = C \cdot \frac{21 - O_{2st}}{21 - O_{2iš}}; \quad (2.1)$$

Čia: C_{st} – nustatomo teršalo koncentracija mg/Nm³ perskaičiuota esant standartinei deguonies koncentracijai;

O_{2st} – standartinė deguonies koncentracija, nurodyta normatyviniuose dokumentuose, tūrio procentais;

$O_{2iš}$ – išmatuota deguonies koncentracija išmetamosiose dujose, tūrio procentais.

2.5.5 SNKŠ sistemos efektyvumo skaičiavimas

Norint apskaičiuoti naudotos selektyvios nekatalitinės sistemos veikimo efektyvumą, naudojama formulė: [31]

$$\eta_{SNCR} = \frac{S_1 - S_2}{S_1}, \% \quad (2.2)$$

Čia:

η_{SNCR} – selektyvios nekatalitinės sistemos veikimo efektyvumas, %;

S_1 – NO_x koncentracija dūmuose, be SNKŠ sistemos, %;

S_2 – NO_x koncentracija dūmuose, vykdant SNKŠ, %.

2.5.6 Pasiruošimo eksperimentams laboratoriniame katile eiga

Atliekamų tyrimų metu yra laikomasi saugaus darbo katilinėje taisyklių ir katilinės eksploatacijos instrukcijų. Eksperimentų atlikimo pradžioje patikrinamas visos su katilu ir šildymo sistema susijusios įrangos veikimas, įvertinama, ar įranga yra tvarkinga ir tinkama naudojimui.

- Pirmiausia, patikrinama ar palaikomas reikalingas 0,11 – 0,12 MPa slėgis vandens šildymo sistemoje.
- Patikrinama, ar slėgis išsiplėtimo inde atitinka gamintojo nustatytas vertes.
- Taip pat, patikrinamas kalorifero, bei cirkuliacinio siurblio veikimas.
- Įjungiamas orinis kaloriferis, cirkuliacinis siurblys, plokštelinis vandens šilumokaitis.
- Įjungus valdymo pultą nustatomi pirminio ir antrinio oro, ardyno judėjimo, kuro tiekimo sraigto ir traukos nustatymai.
- Rankiniu būdu uždegamas ant ardyno paskirstytas biokuras.
- Katilui ir šildymo sistemai pasiekus 343 K temperatūrą laukiama kol nusistovės sistemos šilumos pusiausvyra ir katilo šiluminė galia.
- Vienas siurbliuko antgalis įkišamas į katilo antrinio degimo zoną, virš skliauto. Kitas antgalis įmerkiamas į indą su reagentu.
- Dūmų sudėties matuoklio „Multilyzer NG“ analizatoriaus zondas įsmeigiamas į matavimo tašką.
- Matuojamų charakteristikų matavimai atliekama tik nusistovėjus degimo režimui.

2.5.7 Pasiruošimas eksperimentams 10 MW kuro katilinėje eiga

Biokuro katilinės derintojas patikrina pakuros veikimą, bei esamas degimo sąlygas. Atlikus patikrą, pakeliama pakuros temperatūra iki 1100 °C.

Laukiant, kol nusistovės pradinė tyrimo temperatūra, atliekami pasiruošimai tyrimams.

- Ant katilo viršaus patiesiama termoizoliacija.
- Apsirengiama apsauginiais rūbais, užsidedamos asmeninės apsaugos priemonės.
- Į purkštuko talpą supilamas distiliuotas vanduo, purkštuko slėgis pakeliamas iki 3 bar. Patikrinamas purkštuko sistemos sandarumas.
- Išimamas katilo kaitravamzdžio apžiūros stikliukas, purkštukas įstatomas ir įleidžiamas į 700 mm gylį.

- Stebima purkštuko temperatūra purškiant vandenį 15 min.
- Nusistovėjusi purkštuko tiekimo linijos temperatūra neturi viršyti 40 °C, t.y. 10 °C žemiau už amoniakinio vandens prognozuojamą virimo temperatūrą prie 3 bar slėgio.
- Jeigu bandomojo tyrimo metu yra viršijama ši temperatūra, reikia pakartoti bandymą sumažinant purkštuko įleidimo gylį.
- Atlikus purkštuko gylio nustatymo tyrimą, distiliuotas vanduo išpilamas į kanalizaciją. Pasižymimas nustatytas gylis ir temperatūra.
- Uždengiama atvira kaitravamzdžio apžiūros akutė ir ruošiamasi pildyti talpą reagentais (amoniako ir karbamido tirpalais).
- Dūmų sudėties matuoklio „Multilyzer NG“ analizatoriaus zondas įsmeigiamas į matavimo tašką. Išmatuojamas analizatoriaus zondo įsmeigimo gylis.

3 TYRIMO REZULTATAI

3.1 Selektivaus nekatalitinio redukavimo rezultatų analizė

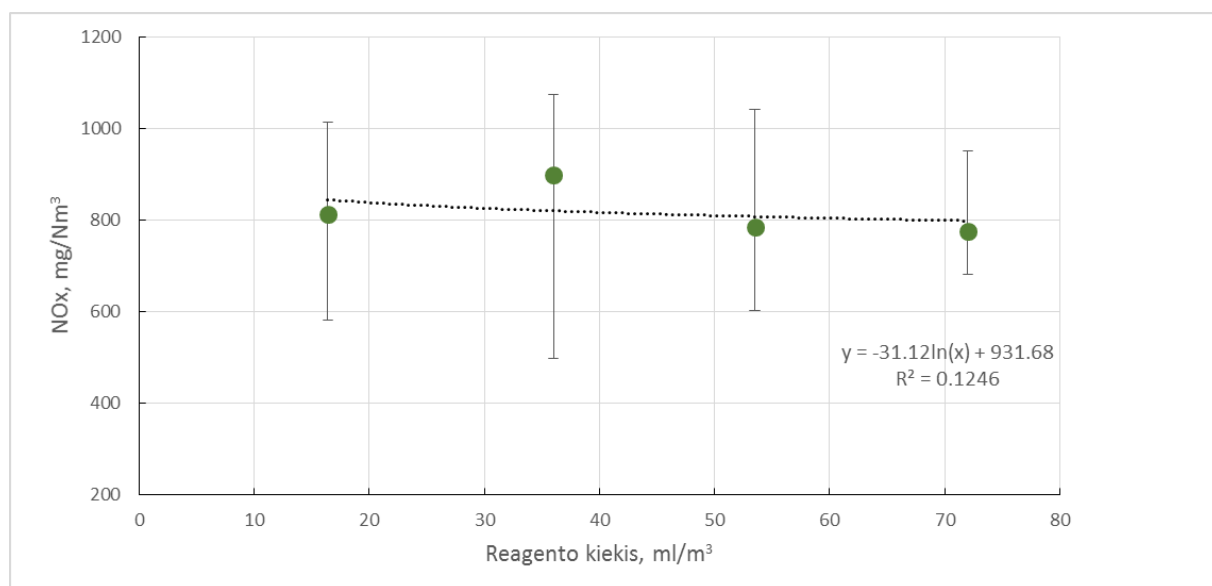
Selektyvi nekatalitinė redukcija – tai procesas, kurio metu redukuojami dūmuose esantys NO_x esant deguoniui ir amino grupės reagentui (amoniakui, karbamidui). Šios reakcijos temperatūrinis langas yra tarp 800 – 1100 °C (karbamido tirpalui reikalingos didesnės temperatūros), nes esant mažesnei nei 800 °C reakcija vyksta per lėtai, todėl įpurškiamas reagentas nesureaguoja. Esant didesnei 1100 °C NH_3 oksiduojasi ir suformuoja papildomą NO kiekį dūmuose. Dėl didelių temperatūrų, šiam procesui nereikalingi papildomi katalizatoriai. [21,32]

3.1.1 Laboratoriniame katile atliktų tyrimų rezultatų analizė

Tyrimai laboratoriniame katile atliekami deginant daug azoto turintį kurą – baldų atliekų granules. Tyrimo metu katilo galingumo ir degimo temperatūros nebuvo galimybės reguliuoti, todėl tyrimai atlikti naudojant skirtingus reagentus – vandenį, amoniaką 2,5 %, amoniaką 25 %. Tyrimų metu katile buvo palaikoma 1050 °C temperatūra, dūmų debitas siekė 55 m³/h.

3.1.1.1 NO_x koncentracijų mažinimas naudojant vandenį

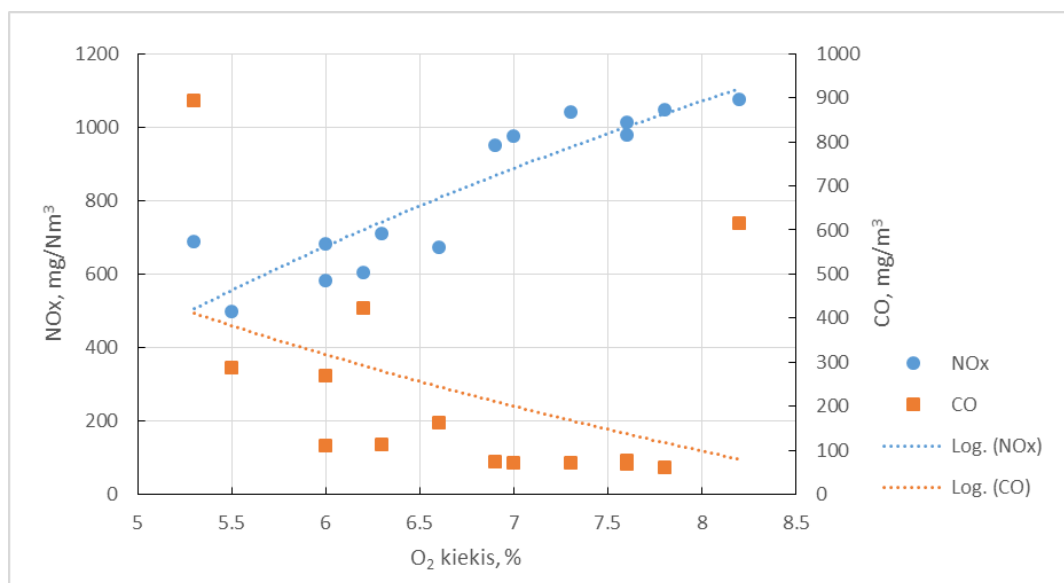
NO_x koncentracijų mažinimas atliekamas tiekiant nustatytą vandens kiekį į antrinę degimo zoną. Vanduo pasirinktas tiekti į antrinio oro kanalus, kuriuose, esant aukštai temperatūrai antrinėje degimo zonoje, vanduo garuoja ir susimaišo su antrinio oro srautu. Norint išgarinti tam tikrą vandens kiekį, sunaudojamas tam tikras šiluminės energijos kiekis, todėl vandens tiekimo zona ataušta. Sumažėjus temperatūrai degimo zonoje padidėja CO koncentracija ir įvyksta azoto oksidų konversija. Šios konversijos metu NO_x koncentraciją redukuoja susidarę CO. NO_x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo vandens kiekio pateikiama 3.1 paveiksle.



3.1 pav. NO_x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo vandens kiekio.

Eksperimento pradžioje NO_x koncentracija siekė 1015 mg/m³. Paveiksle 3.1 pavaizduoti rezultatai parodo, kad šiuo atveju pats vandens kiekis nedaro didelės įtakos azoto oksidų koncentracijai. Azoto oksidų koncentracijų kitimui įtaką šiuo atveju daro degimo procesas ir jo sąlygos.

Norint tiksliai įvertinti tiekiamo vandens – reagento poveikį, kartu reikia įvertinti katilo degimo zonoje esančias sąlygas. Kadangi, temperatūra buvo palaikoma tokia pati, svarbūs faktoriai yra O₂ kiekis ir CO kiekis. NO_x koncentracijos priklausomybę nuo O₂ ir CO kiekio (kartu įpurškiant vandenį) pavazduota 3.2 paveiksle.

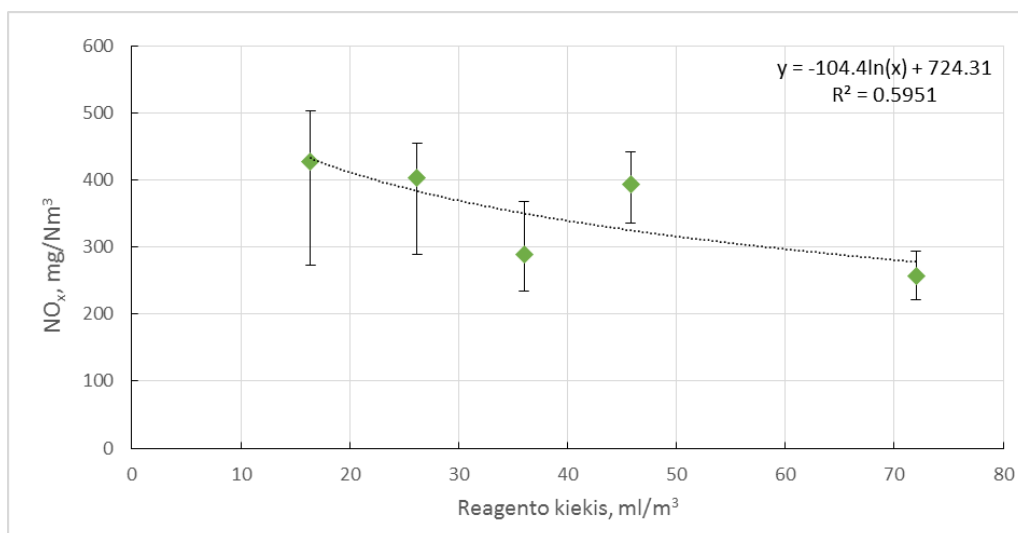


3.2 pav. NO_x koncentracijos priklausomybė nuo O₂ ir CO kiekio (kartu įpurškiant vandenį).

Grafike pavaizduotas kitimas – didėjant deguonies kiekiui, taip pat didėja ir azoto oksidų koncentracijos. [33] To priežastis – esant deguonies pertekliui susidaro daugiau terminių NO_x ir jiems redukuoti reikia didesnio kiekio reagento. [34] Šiuo atveju CO yra degimo kokybės indikatorius – kuo mažesnis CO kiekis, tuo didesnis O₂ ir NO_x. Grafike matomas taškas, kuriame yra optimalios O₂ ir CO koncentracijos, kurioms esant degimo procesas yra stabilus. Šios koncentracijos lygios: O₂ – 5,7 %, CO – 410 mg/m³.

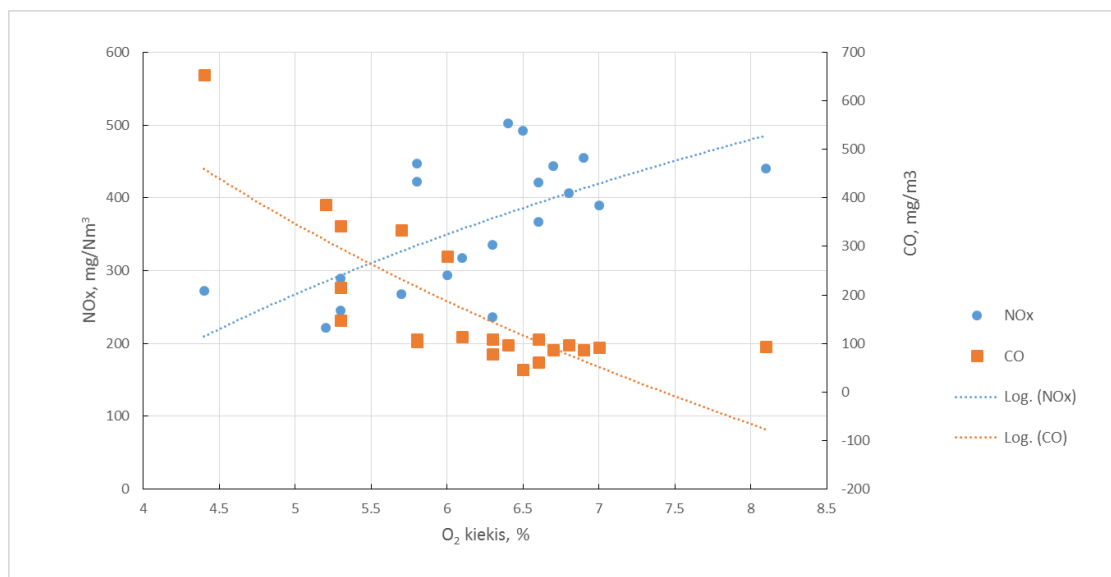
3.1.1.2 NO_x koncentracijų mažinimas naudojant 2,5 % amoniako tirpalą

Tyrimamas laboratoriniame katile buvo pasirinkta naudoti amoniako vandens tirpalą. Šį sprendimą lėmė karbamido lydymosi temperatūra, kuri yra aukštesnė už vandens lydymosi temperatūrą ir siekia 133 °C. Karbamido tirpalui tiekti reikalinga tinkamas tiekimo sistemos aušinimas, tam, kad tirpale esanti vandens dalis neišgaruos greičiau už patį karbamidą. Priešingu atveju tiekimo sistema gali užsikimšti. [35]



3.3 pav. NO_x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo 2,5 % amoniako tirpalo kiekio.

Tyrimo metu naudotas 2,5 % amoniako vandens tirpalas. Ši koncentracija parinkta atsižvelgiant į anksčiau atliktų tyrimų rezultatus ir technines dozavimo aparatūros galimybes. [23,36]. Paveiksle 3.3 pavaizduota NO_x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo 2,5 % amoniako tirpalo kiekio. Eksperimento pradžioje azoto oksidų koncentracija išmatamuosiuose dūmuose siekė 556 mg/m³.



3.4 pav. NO_x koncentracijos priklausomybė nuo O₂ ir CO kiekio (kartu įpurškiant reagentą).

Tyrimo metu buvo įpurškiamas skirtingas kiekis reagento tirpalo – 16, 26, 36, 46 ir 72 ml/m³. Paveiksle matoma, kad mažiausią azoto oksidų koncentraciją – 221 mg/m³ pavyko pasiekti tiekiant 72

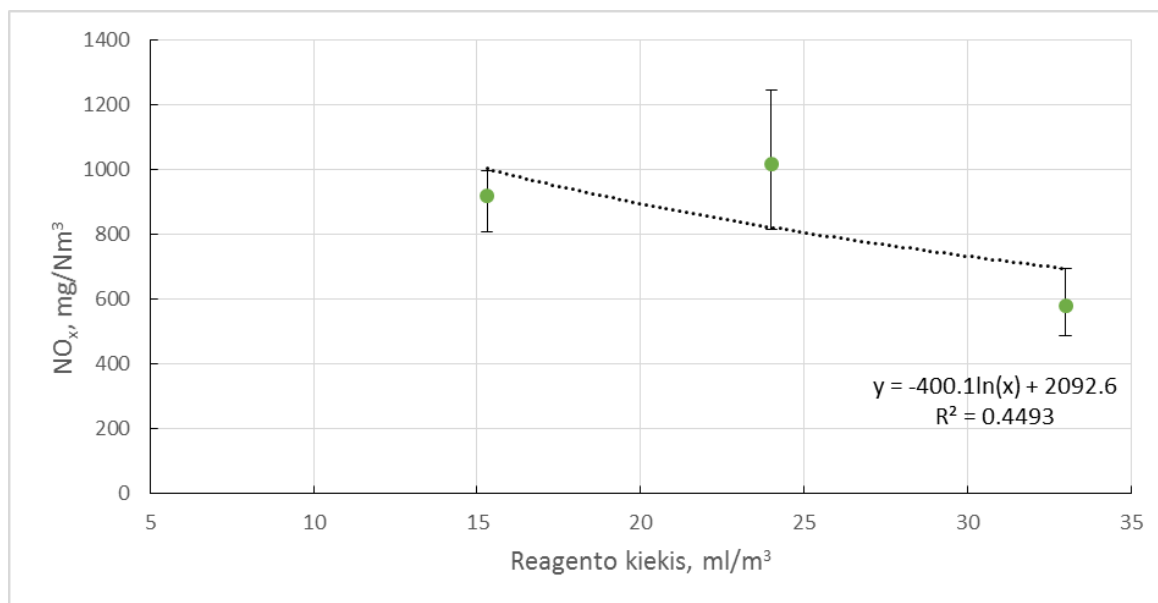
ml/m³. Taip pat, matome, kad SNKŠ procesas tiekiant 72 ml/m³ reagento buvo stabilesnis, matomas nuolatinis koncentracijos mažėjimas.

NO_x koncentracijos priklausomybė nuo O₂ ir CO kiekio, kartu įpurškiant 2,5 % amoniako tirpalą pavaizduotas 3.4 paveiksle. Šio eksperimento metu optimalios sąlygos pasiektos esant CO koncentracijai 290 mg/m³, deguonies kiekiui – 5,3 %.

3.1.1.3 NO_x koncentracijų mažinimas naudojant 25 % amoniako tirpalą

25 % amoniako vandens tirpalas yra dažniausiai naudojama koncentracija pramoniniams katilams Europoje. [23] Todėl, buvo nutarta ištirti, kokį poveikį azoto oksidams turės tokios koncentracijos reagentas, kai naudojamas katilas yra mažesnės galios ir dydžio.

Paveiksle 3.5 pateikiama NO_x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo 25 % amoniako tirpalo kiekio. Tyrimo metu atlikta nedaug matavimų, kadangi šios koncentracijos amoniako tirpalas yra pavojingas gyvybei ir jam laikyti, bei, jį naudojant reikalingos specialios apsaugos priemonės.



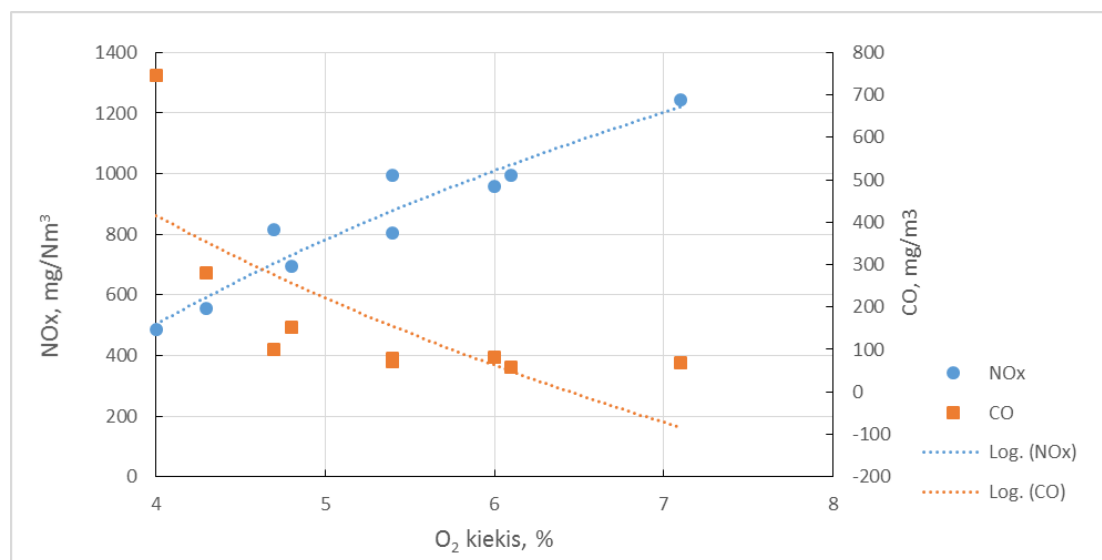
3.5. pav. NO_x koncentracijos priklausomybė nuo įpurškiamo 25 % amoniako tirpalo kiekio.

Tyrimas vyko nenutraukiamai, t.y., pasibaigus matavimas su vienu kiekiu reagento iškart tiekiamas didesnis kiekis. Eksperimento pradžioje NO_x koncentracija siekė 1021 mg/m³. Kaip matome, pabaigus tiekti 16 ml/m³, NO_x koncentracijos staigiai išauga, kadangi padidėja reagento kiekis sistemoje ir įvyksta amoniako „peršokimas“. Įvykus staigiam pokyčiui, reikia poros minučių laiko sistemos

pusiausvyrai nusistovėti. [34] Azoto oksidų koncentracija tiek naudojant 16 ml/m³, tiek 26 ml/m³ įpurškiamo reagento yra sumažinama iki 800 mg/m³.

Vertinant paskutiniuosiu tris taškus, įpurškiant 36 ml/m³ reagento matome, kad koncentracija sumažėja iki 485 mg/m³, tačiau šiuo atveju negalime vertinti reagento pajėgumo, kadangi ilgą laiką tiekiant tokį kiekį didelės koncentracijos reagento padidėja amoniako „peršokimo“ galimybė. [36]

3.6 paveiksle pavaizduota NO_x koncentracijos priklausomybė nuo O₂ ir CO kiekio kartu įpurškiant reagentą amoniaką. Paveiksle matome, kad optimalus CO kiekis buvo 280 mg/m³, deguonies kiekiui esant ties 4.3 %.



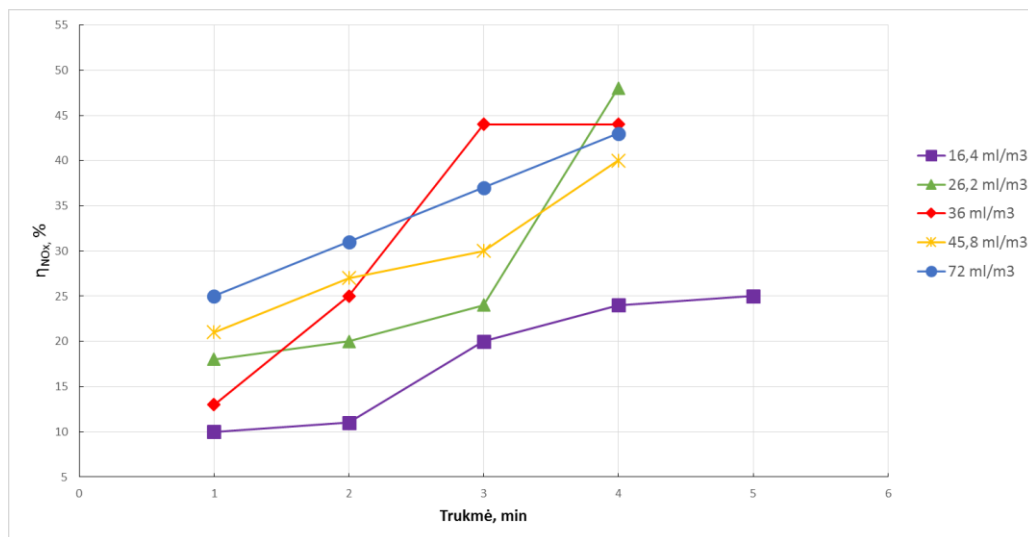
3.6 pav. NO_x koncentracijos priklausomybė nuo O₂ ir CO kiekio (kartu įpurškiant reagentą).

3.1.1.4 Tyrimų laboratoriniame katile apibendrinimas

Tyrimai laboratoriniame katile atlikti, norint išsiaiškinti kokį poveikį NO_x redukavimui turi CO ir O₂ kiekis degimo sistemoje bei įpurškiamas reagentas. Atliekant eksperimentinius tyrimus buvo naudoti trys reagentai – distiliuotas vanduo, 2,5 % ir 25 % amoniako vandens tirpalai.

Tyrimai naudojant vandenį buvo atliekami, kaip „tuštieji“, t.y., jie skirti nustatyti, kaip veikia įpurškimo sistema, bei įvertinti galimą vandens poveikį NO_x redukcijai. Pagrindinis reagentas šiame tyrime buvo 2,5 % amoniako vandens tirpalas, kurį naudojant buvo nustatytas SNKŠ sistemos efektyvumas. Paveiksle 3.7 pavaizduotas SNKŠ sistemos efektyvumo palyginimas įpurškiant skirtingą 2,5 % amoniako vandens tirpalo kiekį. Gautas didžiausias sistemos efektyvumas yra lygus 34 % (efektyvumų vidurkis), įpurškiant 72 ml/m³ reagento. Dažniausiai SNKŠ metodo efektyvumas siekia 40

– 60 %. [37] Atliktų tyrimų metu gautam mažesniai sistemos efektyvumui įtakos galėjo turėti per didelė temperatūra reagento įpurškimo vietoje, per maža reagento koncentracija arba pati katilo konstrukcija, reagento įpurškimo sistema. [32,34]



3.7 pav. SNKŠ sistemos efektyvumo palyginimas įpurškiant skirtingą 2,5 % amoniako vandens tirpalo kiekį.

Taip pat tyrimai buvo atlikti su įprastai ES SKNŠ procesui naudojamos 25 % koncentracijos amoniako vandens tirpalu. Eksperimento pradžioje NO_x koncentracija siekė 1021 mg/m³. Gautas didžiausias sistemos efektyvumas įpurškiant 36 ml/m³ reagento ir yra lygus 41 %, dažniausiai SNKŠ metodo efektyvumas, naudojant amoniako vandens tirpalą siekia 40 – 60 %. Šiuo atveju nevertiname tokios didelės koncentracijos reagento pajėgumo, kadangi ilgą laiką tiekiant tokį kiekį didelės koncentracijos reagento padidėja amoniako „peršokimo“ galimybė. [36]

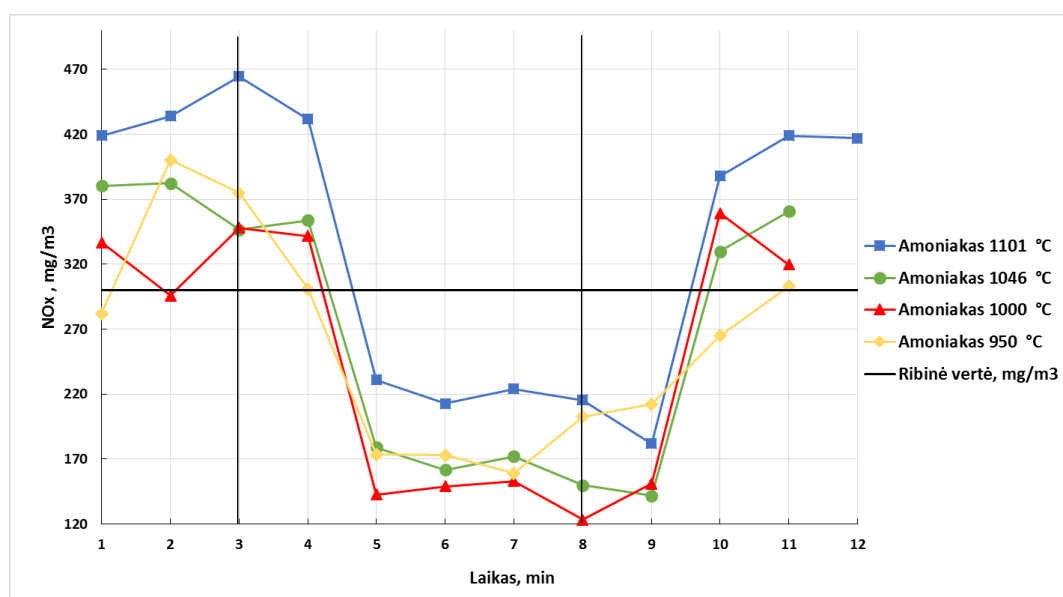
3.1.2 10 MW biokuro katilinėje atliktų tyrimų rezultatų analizė

Atliekant eksperimentinius tyrimus 10 MW biokurą deginančioje katilinėje buvo naudoti du reagentai – 25 % amoniako ir 56 % karbamido vandens tirpalai. Temperatūros, palaikomos eksperimento metu – 950, 1046, 1000, 1101 °C. Tyrimo metu katilas dirbo 6,44 MW galia. Tyrimų metu dūmų debitas siekė 20 150 m³/h, įpurškiamų reagentų kiekis – 0,4 ml/m³.

10 MW biokuro deginimo katilinėje buvo atlikti eksperimentai siekiant iširti kokią įtaką NO_x redukcijai turi katilo degimo temperatūra, bei naudojamo reagento tipas ir koncentracija.

Tyrimams naudojant 25 % amoniako tirpalą, NO_x koncentracijų matavimai atliekami 11 – 12 minučių, norint įvertinti galimą užlaikytą reagento veikimą. Reagentas įpurškiamas nuo 3-čios matavimo minutės ir baigiamas tiekti ties 8 minute. 3.8 pav. pavaizduotas azoto oksidų koncentracijos kitimas esant skirtingoms temperatūroms katile, įpurškiant amoniaką.

Išanalizavus gautus rezultatus pastebimas azoto oksidų koncentracijos sumažėjimas iki 159 mg/m³, kuomet antroje katilo degimo zonoje yra palaikoma 950 °C. Pradinė NO_x koncentracija buvo lygi 325 mg/m³. Tačiau, ties 7 matavimo minute, kai reagentas vis dar tiekiamas, azoto oksidų koncentracija didėja. Tai gali lemti amoniako „peršokimas“ arba galimai per maža temperatūra antrinėje degimo zonoje, kai naudojamas 25 % amoniako vandens tirpalas.



3.8 pav. Azoto oksidų koncentracijų kitimas įpurškiant reagentą amoniaką.

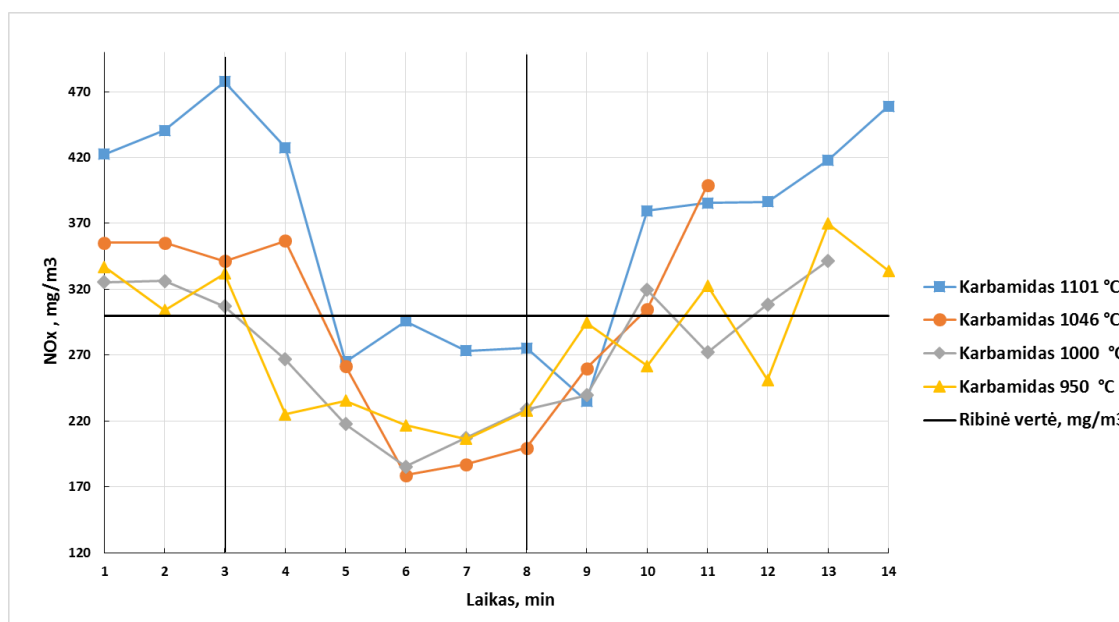
Mažiausia NO_x koncentracija – 123 mg/m³ pasiekta esant 1000 °C temperatūrai, 8 matavimo ir 5 reagento tiekimo minutę. Pradinė azoto oksidų koncentracija tyrimo pradžioje buvo 412 mg/m³. Galima daryti prielaidą, kad toliau vykdžius reagento tiekimą azoto oksidų koncentraciją pavyktų palaikyti ties 123 mg/m³ riba arba dar šiekt tiek sumažinti. Daugelyje šaltinių teigiama, kad dažniausiai optimali temperatūra, naudojant amoniako vandenį yra tarp 940 – 985 °C ir tik keletu atvejų siekė 1000 – 1046 °C. [32,38]

Palaikant 1046 °C pavyko pasiekti panašius rezultatus, kaip ir esant 1000 °C. Proceso pradžioje, NO_x koncentracija siekė 494 mg/m³, o SNKŠ proceso metu mažiausia pasiekta NO_x koncentracija buvo

lygi 142 mg/m^3 , tačiau ji pasiekta jau baigus tiekti reagentą, t.y., amoniako vandens tirpalas esant aukštesnei temperatūrai turi išliekamąjį poveikį.

Esant $1101 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai antroje katilo degimo zonoje, azoto oksidus pavyko sumažinti iki 182 mg/m^3 koncentracijos. Pradinė azoto oksidų koncentracija – 499 mg/m^3 . Taip pat, baigus tiekti reagentą pastebimas iki 9 minutės trunkantis uždelstas amoniako veikimas.

Antroje tyrimų dalyje naudotas 56 % karbamido tirpalas. Tokia koncentracija pasirinkta todėl, kad norėta palyginti, kaip veikia skirtingi reagentai, turintys tokią (25 %) pat juose esančią amoniako koncentraciją. Koncentracijų matavimai atliekami 11 – 14 minučių, norint įvertinti galimą užlaikytą reagento veikimą. Reagentas įpurškiamas nuo 3-čios matavimo minutės ir baigiamas tiekti ties 8 minute. 3.9 pav. pavaizduotas azoto oksidų koncentracijos kitimas esant skirtingoms temperatūroms katile, įpurškiant karbamido tirpalą.



3.9 pav. Azoto oksidų koncentracijų kitimas įpurškiant reagentą karbamidą.

Esant $950 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai pastebimas azoto oksidų koncentracijos sumažėjimas, tačiau ties 6 – 7 tyrimo minutėmis pastebimai padidėja matuojamos NO_x koncentracijos. Eksperimentinio tyrimo metu, kuomet pradinė azoto oksidų koncentracija siekė 423 mg/m^3

Remiantis mokslinių straipsnių duomenimis, tam įtakos gali turėti N_2O formavimasis. N_2O yra pagrindinis pirminis šalutinis produktas, susidarantis iš amoniaku arba karbamidu pagrįstų SNKŠ sistemų. Karbamido naudojamu grindžiamose SNKŠ sistemose susidaro daug daugiau diazoto monoksido, nei amoniako pagrindu grindžiamose sistemose. Naudojant karbamidą net iki 30% viso NO_x

gali būti paverstas į N_2O . [23,32,39]. Norint išvengti papildomo N_2O susidarymo, selektyvaus nekatalitinio šalinimo sistemose, kur reagentas – karbamidas, palaikomos aukštesnės temperatūrinio lango (870 – 1200 °C) temperatūros.

Pasiektos mažiausios azoto oksidų koncentracijos: 179 – 182 mg/m^3 , proceso pradžioje NO_x koncentracijai esant 485 mg/m^3 . Tyrimo metu palaikoma 1000 – 1046 °C temperatūra. Tačiau procesas nėra pastovus, NO_x koncentracijos nuo 6 minutės pradeda po truputį kilti. Tam įtaką gali daryti naudojamo reagento koncentracija, išpurškiamų lašelių susimaišymas su išmetamaisias dūmais, deguonies koncentracija. [34,40,41]

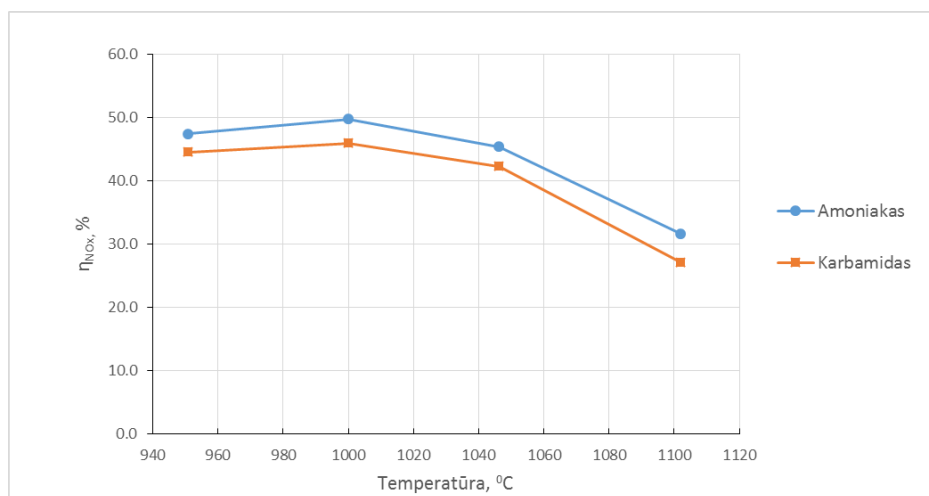
Azoto oksidų koncentracija sumažėjo iki 235 mg/m^3 , kai katile buvo palaikoma 1101 °C temperatūra. Pradinė NO_x koncentracija buvo lygi 498 mg/m^3 . Ši koncentracija buvo pasiekta jau nebetiekiant reagento. Vadinasi, esant didesnei temperatūrai, vyksta uždelsto veikimo reakcijos. Pats procesas vyksta ilgiau, NO_x koncentracijų kilimas vyksta tik po 9 matavimo minučių.

3.1.2.1 Tyrimų 10 MW katilinėje apibendrinimas

Atliekant eksperimentinius tyrimus 10 MW biokurą deginančioje katilinėje buvo naudoti du reagentai – 25 % amoniako ir 56 % karbamido vandens tirpalai. Šie tyrimai atlikti, norint išsiaiškinti kaip veikia pasirinkta reagento įpurškimo sistema, kokią įtaką procesui turi temperatūra, kokią redukcijos efektyvumą galima pasiekti naudojant skirtingus reagentus.

25 % amoniako vandeninis tirpalas beveik visais atvejais turi uždelstą veikimą, t.y., reakcijos vyksta nors reagento tiekimas yra nutrauktas. Karbamido tirpalas uždelstai veikia tik esant 1101 °C.

Naudojant reagentą amoniaką, mažiausia NO_x koncentracija buvo 123 mg/m^3 , kai pradinė NO_x koncentracija buvo lygi 361 mg/m^3 . Tuo tarpu, 179 mg/m^3 azoto oksidų koncentracija pasiekta naudojant karbamido tirpalą. Pradinė azoto oksidų koncentracija tuo metu siekė 412 mg/m^3 .



3.10 pav. SNKŠ sistemos efektyvumo palyginimas esant skirtingoms katilo temperatūroms ir reagentams.

Paveiksle 3.10 pavaizduotas SNKŠ sistemos efektyvumo palyginimas esant skirtingoms katilo temperatūroms ir reagentams. Didžiausias, 49,7 % efektyvumas pasiektas naudojant amoniako vandeninį tirpalą, esant 1000 °C temperatūrai. Naudojant karbamido tirpalą pavyko pasiekti 45,9 % SNKŠ sistemos efektyvumą, palaikant 1000 °C. Literatūroje [34,38,40,42,43] nurodomas SNKŠ efektyvumas svyruoja tarp 30 – 80 % ir jis priklauso nuo įvairių priežasčių, tokių kaip reagentas, jo koncentracija, reagento įpurškimo vieta, temperatūra degimo zonoje, reagento susimaišymas su išmetamaisias dūmais.

Atlikus eksperimentinius tyrimus ir išanalizavus gautus duomenis galima teigti, kad naudotas SNKŠ metodas tinka naudoti biokuro degimo metu susidariusiems NO_x šalinti. Nustatyta optimali procesui reikalinga temperatūra (1000 – 1046 °C), kurią palaikant pasiekiamas didžiausias proceso efektyvumas. Taip pat, ištyrus skirtingų tirpalų (25 % amoniako vandens ir 56 % karbamido) veikimą, parinktas SNKŠ procesui tinkamos koncentracijos reagentas.

3.1.3 Amoniako ir karbamido ekonominis ir eksploatacinis palyginimas

Selektyvus nekatalitinis NO_x šalinimas ES kurą degiančiuose įrenginiuose vykdomas naudojant vieną iš reagentų – 25 % amoniako vandeninį tirpalą arba 56 % karbamido tirpalą. Nustatyta, kad naudotų amoniako ir karbamido tirpalų veikimo efektyvumas yra labai panašus, todėl reagento pasirinkimas tolimesniam taikymui priklausys nuo jų kainos ir nuo saugojimo bei eksploataavimo saugos reikalavimų. Norint palyginti reagentus ekonominiu pagrindu pasirinkta apskaičiuoti 1000 l kainą.

Norint pagaminti 1000 l karbamido tirpalą, tam reikės 1000 l distiliuoto vandens, bei 560 kg karbamido. Remiantis duomenimis, tona karbamido rinkoje šiuo metu kainuoja 325 Eur, tad 560 kg kaina – 182 Eur.[46] Tuo tarpu 1000 l distiliuoto vandens kainuoja 484 Eur. [47]

Susumavus gauname, kad 1000 l karbamido tirpalo kainuoja: $182 + 484 = 666$ Eur

25 % amoniako vandens tirpalą galima įsigyti jau paruoštą. Remiantis duomenimis, 1000 l šio reagento kainuotų 3173 Eur. [48]

3.1 lentelė. Amoniako ir karbamido saugojimo bei eksploatavimo saugos reikalavimų palyginimas. [23,44,45]

	Apsauginės priemonės	Laikymo priemonės
Amoniakas	<ul style="list-style-type: none"> • Chemiškai atsparūs hermetiniai apsauginiai akiniai (EN 166); • Veido apsaugos skydelis (EN 402); • Darbo pirštinės nuo cheminių medžiagų poveikio (EN 374, EN388); • Chemiškai atsparus kostiumas (EN 14605); • Darbo rūbai (striukė, kelnės, švarkas arba šiltas, puskombinezonas); • Cheminėms medžiagoms ir amoniakui atsparūs darbo batai (EN 20345); • Kaukės su A2B2E2K2 filtru (EN 14387) arba oro filtravimo įrenginiu 3M JUPITER 453-09-25P su A2B1E1K1P3 filtru; • Izoliuojančios dujokaukės; 	<ul style="list-style-type: none"> • Plieniniai rezervuarai, pajėgūs išlaikyti bent 1,7 bar slėgį (negali būti vario ar jo lydinių); • Uždarose patalpose turi būti įrengta vietinė ištraukiamoji vėdinimo sistema; • Sandarūs įrengimai, aparatai ir vamzdynai, automatizuota bei hermetizuota pylimo ir išpylimo įranga.
Karbamidas	<ul style="list-style-type: none"> • Respiratoriai; • Apsauginės pirštinės; • Apsauginiai akiniai; • Darbo batai ir kostiumas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Plastiko, plieno arba nerūdijančio plieno rezervuarai (be vario arba vario pagrindo lydinių arba cinko/aliuminio armatūros); • Tiekiamoji - ištraukiamoji ventiliacija.

Taip pat, reiktų nepamiršti, kad į kainą įeina ir kiti faktoriai: reikalingos apsaugos priemonės, laikymo talpos. Reagentų saugojimo bei eksploatavimo saugos reikalavimų palyginimas, remiantis reagentų saugos duomenų lapais, pateiktas lentelėje 4.1. Pastebimas aiškus skirtumas tarp reikalavimų apsaugos priemonėms tiek reagentų laikymo priemonėms. Šiuo atveju naudojant amoniaką reikės daugiau specifinių apsaugos priemonių ir atsižvelgti į specifines laikymo sąlygas. Tuo tarpu, karbamidas nėra toks pavojingas reagentas, todėl apsisaugojimas reikalingas minimalus, taip pat, nėra daug specialių reikalavimų šio reagento laikymui.

Įvertinus reagentų kainą ir saugojimo bei eksploatavimo saugos reikalavimus galima teigti, kad karbamidą beveik 5 kartus pigesnis reagentas, nei amoniakas, taip pat, jam nereikalingos papildomos, brangios apsaugos ir laikymo priemonės.

3.1.4 Rekomendacijos proceso taikymui

Atlikus eksperimentinius tyrimus laboratoriniame 40 kW katile, bei realiai veikiančioje 10 MW katilinėje, siūlomos tokios rekomendacijos SNKŠ proceso taikymui:

Kaip reagentą naudoti karbamido tirpalą. Didžiausias SNKŠ sistemos efektyvumas, naudojant karbamido tirpalą yra 45,9 %, naudojant amoniako vandens tirpalą pasiektas 49,7 % sistemos efektyvumas. Palankiausios temperatūros taikyti SNKŠ procesą naudojant karbamido tirpalą yra 1000-1050 °C. Nepaisant to, kad naudojant 56 % karbamido tirpalą pasiekiamas mažesnis efektyvumas, tačiau karbamidą – pigesnis reagentas, nei amoniakas. 1000 l karbamido tirpalo pagaminti tereikės 666 Eur, kai tuo tarpu, toks pats kiekis amoniako vandens tirpalo kainuotų 3173 Eur. Taip pat, karbamido tirpalas nėra labai pavojingas reagentas, todėl apsisaugojimas, tyrimų metu, reikalingas minimalus, taip pat, nėra daug specialių reikalavimų šio reagento laikymui.

Reagento įpurškimui naudoti skysto kuro degiklių purkštukus ar panašius purkštukus, galinčius reagentą suskaidyti į mažo dydžio lašelius. Nuo lašelių pasiskirstymo, smulkumo ir susimaišymo su išmetamaisiais dūmais priklauso SNKŠ sistemos efektyvumas. Taip pat, tai padėtų išvengti per didelio reagento kiekio naudojimo, reagento nusėdimo ant katilo sienelių, prasto susimaišymo su išmetamaisiais dūmais. Reagento atomizavimui pasirinkome skystą kuro degiklių purkštuką „Danfoss 3.00 gph 60° B OD“. Jis parinktas dėl savo galimybės išpurkšti skystą kurą į kuo smulkesnius lašelius, kad mišinio oksidacija (degimas) įvyktų greičiau ir kokybiškiau.

Parinkti tinkamą reagento įpurškimo vietą. Azoto oksidų šalinimo sistemos efektyvumas priklauso ne tik nuo reagento, jo koncentracijos, purkštuko parinkimo. Labai svarbu parinkti tokią vietą reagento įpurškimui, kurioje būtų galima palaikyti procesui reikalingą temperatūrą, būtų pakankamai daug erdvės reagentui išsisklaidyti ir susimaišyti su dūmais. Šiuo atveju tam parinkta buvo antra degimo zona virš ardyno.

IŠVADOS

1. Atlikus tyrimus naudojant laboratorinį 40 kW katilą ir 2,5 % amoniako vandens tirpalą, buvo nustatytas SNKŠ sistemos efektyvumas esant 1050 °C. Tiekiant reagentą nuo 16 iki 72 ml/m³, proceso efektyvumas tirtose įpurškiamo reagento ribose didėja nuo 23 % iki 34 %. Gautas didžiausias NO_x šalinimo efektyvumas įpurškiant 72 ml/m³ reagento ir yra lygus 34 %.
2. Nustatyta, kad 10 MW galingumo biokurą deginančioje katilinėje, į antrąją degimo zoną, virš skliauto, dozuojant 0,4 ml/m³ 25 % amoniako vandens tirpalą arba 0,4 ml/m³ 56 % amoniako vandens tirpalą NO_x koncentracija sumažėja žemiau ribinės 300 mg/m³ vertės 950 – 1101 °C temperatūrų intervale. Šiame temperatūrų intervale geriausi NO_x šalinimo efektyvumai tirtiems reagentams siekia 49,7 % (reagentas amoniakas) ir 45,9 % (reagentas karbamidas).
3. Kiekviename įrenginyje metodo SNKŠ metodo efektyvumas gali skirtis ir tam įtakos gali turėti per didelė temperatūra reagento įpurškimo vietoje, per maža reagento koncentracija, katilo konstrukcija, reagento įpurškimo sistema.
4. Apskaičiavus SNKŠ eksploatacines išlaidas, nustatyta, jog azoto oksidų šalinimui naudojant 25 % amoniako vandens tirpalą, 1000 l šio reagento kainuotų 3173 Eur, kai tuo tarpu 1000 l 56 % karbamido tirpalo kainuotų 666 Eur. Svarbu ir tai, kad karbamido tirpalo naudojimas ir eksploatavimas nereikalauja specialių ir papildomų apsaugos bei saugojimo priemonių.
5. Remiantis gautais rezultatais, optimaliam selektyviam nekatalitiniam NO_x šalinimui iš biokuro degimo produktų rekomenduojama naudoti 56 % karbamido tirpalą. Tyrimų metu gautas SNKŠ sistemos efektyvumas, naudojant karbamidą, yra 45,9 %, optimalus temperatūrinis veikimo langas yra 1000 – 1046 °C. Šiomis sąlygomis yra mažesnė tikimybė prarasti amoniaką, kuris gali patekti į atmosferą su išmetamaisias dūmais. Optimaliam SNKŠ proceso veikimui, deginant biokurą, rekomenduojama naudoti skysto kuro degiklių ar panašius purkštukus, galinčius reagentą suskaidyti į kuo mažesnio dydžio lašelius.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Europos parlamento ir tarybos direktyva ES 2015/2193 „Dėl tam tikrų teršalų, išmetamų į orą iš vidutinio dydžio kurą deginančių įrenginių, kiekio apribojimo“. 2015 lapkričio 25 d. Europos Sąjungos oficialusis leidinys. Internetinė prieiga:
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L2193&from=LT> ;
2. LIETUVOS RESPUBLIKOS APLINKOS APSAUGOS ĮSTATYMAS. Lietuvos aidas, 1992-01-30, Nr. 20-0. Galiojanti suvestinė redakcija 2018-04-28. Internetinė prieiga:
<https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.E2780B68DE62/GnRAwRdWbC>;
3. Villu Vares, Ülo Kask, Peeter Muiste, Tõnu Pihu, Sulev Soosaar. *Biokuro naudotojo žinynas*. Talino Technologijos universitetas. 2007;
4. Doc. dr. Egidijus Puida. „*Kietojo biokuro energetinės charakteristikos, jų nustatymas, naudojami metodai, standartai, aparatūra.*“ Lietuvos šilumos tiekėjų asociacija. Pristatymas. Naudota internetinė prieiga:
http://www.lsta.lt/files/seminarai/131212_AVGO/E.Puida_Biokuro_en_charakt_nustatymas.pdf
5. Sjaak van Loo and Jaap Koppejan. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Earthscan.2008;
6. Jimin Zeng, Rui Xiao, Huiyan Zhang, Xing Chen, Dewang Zeng, Zhong Ma. *Syngas Production via Biomass Self-Moisture Chemical Looping Gasification*. Biomass and Bioenergy 104 (1-7). 2017;
7. Lietuvos Respublikos energetikos ministerija. Atsinaujinantys energijos ištekliai. Naudota internetinė prieiga:
<https://enmin.lrv.lt/lt/veiklos-sritys-3/atsinaujinantys-energijos-istekliai>;
8. Lietuvos biomasės energetikos asociacijos LITBIOMA direktorė V. Gaubytė. *Biomasės energetika Lietuvoje: Ką turime? Link kur judame?*. Naudota internetinė prieiga:
http://www.lsta.lt/files/events/2015-01-23_LRS_konferencija/04_V.Gaubyte.pdf;
9. Nerijus Pedišius, Marius Praspaliauskas, Mantas Valantinavičius, Tomas Vonžodas, Vladas Zaleskas, Egidijus Lemanas, Deimantė Čepauskienė. *Biokuro savybių ir juo kūrenamų mažos bei vidutinės galios įrenginių efektyvumo ir taršos parametrų tyrimai*. ENERGETIKA. T. 62. Nr. 4. P. 268–281. 2016;
10. M. Mladenovic, D. V. Dakic, S. D. Nemoda, M. J. Paprika, M. S. Komantina, B. S. Repic, A. M. Eric. *The Combustion of Biomass – The Impact of its Types and Combustion Technologies on the Emission of Nitrogen Oxide*. Hemijska Industrija Vol 70 (287 – 298). 2016;

11. D. Verbickas, R. Juknys, A. Kleišmantas. *Kietojo biokuro naudojimas Lietuvos šilumos gamybos sektoriuje, tolesnės perspektyvos ir poveikis aplinkai*. Energetika. 2013. T. 59. Nr. 3. P. 144–152. 2013;
12. R. Koppmann, K. von Czapiewski, J. S. Reid. *A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds*. Atmospheric Chemistry and Physics. 2005;
13. Clean Air Technology Center (MD-12), Information Transfer and Program Integration Division, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency. *Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They Are Controlled*. Technical Bulletin. 1999;
14. European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE Convention on Long-range Trans-boundary Air Pollution (LRTAP).
Naudota iš internetinio šaltinio:
<http://www.icopal-noxite.co.uk/nox-problem/nox-pollution.aspx>;
15. International Energy Agency. *Energy and Air Pollution*. World Energy Outlook Special Report. 2016;
16. Glarborg Peter. *Hidden Interactions — Trace Species Governing Combustion and Emissions*. Proceedings of the combustion institute, 31.1 (77-98). 2007;
17. E. Puida. *NO_x susidarymo slopinimas deginant dujas*. Aplinkos inžinerija. 1998. Nr. 3. ISSN 1648-6897;
18. R. Plečkaitienė. *Kurės esančio azoto junginių konversija biokuro deginimo procesuose*. Daktaro disertacija. Kauno Technologijos universitetas. 2014;
19. Dr. Kęstutis Buinevičius. *Teršalų susidarymas biokuro degimo metu*. Kauno technologijos universitetas, „Enerstena“ Mokslo ir tyrimų centras. Prezentacija. 2015. Naudota iš internetinio šaltinio:
http://www.lsta.lt/files/events/2015-02-10Biokurotaisykl/KBuinevicius_1%20dalis.pdf
20. Aplinkos Apsaugos Agnetūra. Taršos integruota prevencija ir kontrolė (TIPK), Informacinio dokumento apie geriausius prieinamus gamybos būdus (GPGB) dideliems kurą deginantiems įrenginiams anotacija. 2005;
21. M. Mladenovic, M. Paprika, A. Marinkovic. *Denitrification Techniques for Biomass Combustion*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017;
22. Yaomin Jin, Maria C Veiga and Christian Kennes. *Bioprocesses for the Removal of Nitrogen Oxides from Polluted Air. Review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 80 (483 – 494). 2005;

23. John L. Sorrels. *Chapter 1. Selective Noncatalytic Reduction*. Air Economics Group Health and Environmental Impacts Division Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency. 2016
Internetinė prieiga:
<https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SNCRCostManualchapter7thEdition2016.pdf>
24. Shiva Mahmoudi, Jan Baeyens, Jonathan P.K. Seville. *NO_x Formation and Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR) in a Fluidized Bed Combustor of Biomass*. Biomass and Bioenergy 34 (1393 – 1409). 2010;
25. Internetinė prieiga:
http://www.lsta.lt/files/events/2014-11-04_05_Litbiomos%20konf/Sekcija%20A/7.%20Dainius%20Matuzevicius.%20Sekcija%20A.pdf;
26. Internetinė prieiga:
<https://www.omega.com/prodinfo/thermocouples.html>
27. Internetinė prieiga:
<https://www.afriso.de/sprache3/n489056/i302878.html>
28. T.Sereika, K. Buinevičius, E. Puida, D. Pabarčius. „*NO_x Removal by NH₃ and Flammable Additives in the Selective Non-Catalytic Reduction Process*“. ISSN 1392 – 1207. MECHANIKA. Volume 23(5): 661 – 666. 2017;
29. Internetinė prieiga:
<https://www.thermocoupleinfo.com/type-k-thermocouple.html>;
30. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas „Dėl stacionarių taršos šaltinių išmetamų į aplinkos orą teršalų laboratorinės kontrolės metodinių rekomendacijų patvirtinimo“. 2004 m. vasario 11 d. Valstybės žinios, 2004-03-13, Nr. 39-1281;
31. Marek Pronobis, Robert Wejkowski, Katarzyna Jagodzinska, Tomasz Kress. *Simplified Method for Calculating SNCR System Efficiency*. Energy and Fuels. 2016;
32. M. Tayyeb Javed, Naseem Irfan, B.M. Gibbs. *Control of Combustion-Generated Nitrogen Oxides by Selective Non-Catalytic Reduction*. Journal of Environmental Management 83 (251–289). 2007;
33. B. Zhang, H. Xu, X. Zhang, X. Xiang, N. Gao, X. Lu. *Study on Optimization os Selective Non-Catalytic Reduction fot W-Flame Boiler*. Proceedings of ASME 2017 Power Conference Joint With ICOPE-17. June 26-30, 2017, USA;

34. P.Gal, D. Jecha, J. Jicha, P. Stehlik. *Selective Non-catalytic Reduction (snrcr) and its Efficiency with Respect to Various Combustion Parameters*. Chemical Engineering Transactions Vol. 56. (1915 – 1920). 2017;
35. Everton Fernando Zanoelo. *A lumped model for thermal decomposition of urea. Uncertainties analysis and selective non-catalytic reduction*. Chemical Engineering Science 64 (1075-1084). 2009;
36. D. Stepanonyte, J. J. Blynas. *Thermodynamic Assessment of Carbamide Use for Reducing Boiler NO_x, CO Flue Gas Emissions*. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management 16(3): 143–150. 2008;
37. Mi-Soo Shin, Hey-Suk Kim, Dong-Soon Jang. *Numerical Study on the SNCR Application of Space-Limited Industrial Boiler*. Applied Thermal Engineering 27 (2850 – 2857). 2007;
38. F.Ran, B.Wang, L.Quin. *Application of NO Reduction Dynamical Model in Selective Non-catalytic Reduction Denitration System Based on Biomass*. INT. J. BIOAUTOMATION, 20(2), (279 – 288). 2016;
39. Piotr Krawczyk. *Experimental investigation of N₂O formation in selective non-catalytic NO_x reduction processes performed in stoker boiler*. Polish Journal of Chemical Technology 18 (104-109). 2016;
40. T. D. B. Nguyen, T. Kang, Y. Lim, W. Eom, S. Kim, K. Yoo. *Application of Urea-based SNCR to a Municipal Incineration: On-site Test and CDF Simulation*. Chemical Engineering Journal 152 (36-43). 2009;
41. Ning Guo. *CFD-simulations of Urea-SNCR for NO_x-reduction in Flue Gases from Biomass Combustion*. Master's thesis in Sustainable Energy Systems. Goterborg, Sweden. 2015;
42. Jakov Baleta, Hrvoje Mikulčić, Milan Vujanovic, Zvonimir Petranovic, Neven Duic. *Numerical Simulation of Urea Based Selective Non-Catalytic Reduction deNO_x Process for Industrial Applications*. Energy Conversion and Management 125 (59–69). 2016;
43. SNCR Committee Institute of Clean Companies, INC. *Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) for Controlling NO_x Emmissions*. 2008;
44. Amoniako vandens tirpalo saugos duomenų lapas.
http://www.achema.lt/uploads/files/03_20/Am.vanduo%20AV1%20SDL%20LT.PDF;
45. Karbamido saugos duomenų lapas.
[http://www.emolus.lt/public/uploads/editor/010013%20Karbamidas%20\(4771467281252\).pdf](http://www.emolus.lt/public/uploads/editor/010013%20Karbamidas%20(4771467281252).pdf);
46. Internetinė prieiga:
<https://www.agrolietuva.lt/skelbimas/pigiai-parduodame-ivairias-trasas-pristatome-i-vieta-7745>;

47. Internetinė prieiga:

<https://viskasnamams.lt/Distiliuotas-vanduo-220l-nudruskintas-vanduo;>

48. Internetinė prieiga:

<https://berchem.lt/chemines-medziagos/amoniakas-amoniakinis-vanduo-25-l;>

PRIEDAI

1 PRIEDAS. 10 MW katilinės technologinė schema su bandinių paėmimo vieta.

