



**Kauno technologijos universitetas**  
**Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas**

# **Biokuro degimo metu susidarančių teršalų emisijų mažinimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Vilius Jurgelevičius**

Projekto autorius

**Doc. Kęstutis Buinevičius**

Vadovas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
**Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas**

# **Biokuro degimo metu susidarančių teršalų emisijų mažinimas**

Baigiamasis magistro projektas

Termoinžinerija (6211EX023)

---

**Vilius Jurgelevičius**

Projekto autorius

**Doc. Kęstutis Buinevičius**

Vadovas

**Doc. Robertas Poškas**

Recenzentas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas  
Vilius Jurgelevičius

## **Biokuro degimo metu susidarantių teršalų emisijų mažinimas**

### Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Viliaus Jurgelevičiaus, baigiamasis projektas tema „**Biokuro degimo metu susidarantių teršalų emisijų mažinimas**“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)



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

Studijų programa: 6211EX023 Termoinžinerija

## MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS

Studentui (-ei)

Viliui Jurgelevičiui

*(Vardas, Pavardė)*

**1. Baigiamojo Projekto tema –**

Biokuro degimo metu susidarančių teršalų emisijų mažinimas

*(Lietuvių kalba)*

Reduction of pollutant emissions from biofuel combustion

*(Anglų kalba)*

**2. Darbo tikslas ir uždaviniai –**

Darbo tikslas – įvertinti selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo efektyvumą, bei veiksnius turinčius tam įtakos.

Darbo uždaviniai:

- Susipažinti selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo schema, naudojama įranga;
- Atlikti selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo bandymus biokuro katilinėje su karbamiidu ir amoniaku bei palyginti jų azoto oksidų šalinimo efektyvumus;
- Atlikti bandymus su skiestu bei grynu reagentu, bei palyginti jų NO<sub>x</sub> šalinimo efektyvumus;
- Išanalizuoti maitintuvo įtaką, azoto oksidų koncentracijoms;
- Palyginti eksperimentinės selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo schemos redukavimo efektyvumą su automatinės sistemos šalinimo efektyvumu.

Studentas

Vilius Jurgelevičius

2020-02-18

*(Vardas, Pavardė)*

*(Parašas)*

*(Data)*

Baigiamojo  
projekto vadovas

Kęstutis Buinevičius

2020-02-18

*(Vardas, Pavardė)*

*(Parašas)*

*(Data)*

Vilius Jurgelevičius. Biokuro degimo metu susidarančių teršalų emisijų mažinimas. Magistro studijų baigiamasis projektas. Vadovas doc. Kęstutis Buinevičius; Kauno technologijos universitetas, mechanikos ir dizaino fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Energijos inžinerija (E300), Technologijos mokslai (Inžinerija)

Reikšminiai žodžiai: azoto oksidai; selektyvus nekatalitinis dūmų valymas; biokuras.

Kaunas, 2020. 50 p.

## Santrauka

Įsigaliojus griežtiems Europos Sąjungos aplinkosauginiams reikalavimams, dėl kurų deginančių įrenginių teršalų emisijų, reikia ieškoti efektyvių, bei ekonomiškų taršos mažinimo priemonių. Viena iš jų yra selektyvusis nekatalitinis dūmų valymas. Ši technologija patraukli, tuo kad ją galima įrengti ir jau veikiančioje katilinėje, taip pat ji nereikalauja brangių katalizatorių.

Šio darbo tikslas – ištirti antrinę azoto oksidų šalinimo priemonę – selektyvųjį nekatalitinį dūmų valymą. Šiuo metodu, esant reikiamai degimo produktų temperatūrai specialus reagentas (amoniakas arba karbamidas) yra įpurškiamas ir stipriai sumaišomas su išmetamosiomis dujomis, kuriuose yra  $\text{NO}_x$ . Po reagento įpurškimo azoto oksidai skyla į vandens ir azoto molekules.

Pirmoje magistro baigiamojo darbo dalyje išanalizuotas teisės aktas reglamentuojantis į atmosferą išmetamų kiekio mažinimą, aptarta esama teršalų situacija Lietuvoje bei jos perspektyvos. Apžvelgta, kaip susiformuoja azoto oksidai, kokie jie gali būti, bei pasaulyje taikomas  $\text{NO}_x$  mažinimo priemonės ir reikalavimus. Antroje dalyje aprašomas biokuro katilinės, jos katilo aprašymas, kuriuose buvo vykdomi eksperimentai. Tyrimo metu naudota įranga bei skaičiavimo metodika. Trečioje dalyje pateikti eksperimentinių bandymų rezultatai, jų analizė. Paskutinėje projekto dalyje pateikiamos išvados ir literatūros sąrašas.

Eksperimentų metu buvo tiriamas teršalo  $\text{NO}_x$  mažinimo efektyvumas amoniako vandeniniu tirpalu bei karbamidu, esant skirtingoms degimo produktų temperatūroms. Iš gautų eksperimentų rezultatų nustatyta, jog su amoniako vandeniniu tirpalu galima pasiekti geresnį  $\text{NO}_x$  redukavimo efektyvumą negu su  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  prie visų bandytų degimo produktų temperatūrų. Taip pat buvo tiriamas  $\text{NO}_x$  redukavimo efektyvumas nuo karbamido tirpalo atskiedimo. Atlikus bandymus pastebėta, jog tiekiant skiestą reagentą  $\text{NO}_x$  redukavimo efektyvumas buvo blogesnis, lyginant su neskiestu, be to dalis reagento likdavo nesureagavęs ir buvo išmetamas jame esantis amoniakas su dūmais į aplinką. Pasinaudodami šiais bandymų rezultatais įmonė „Enerstena“ sukūrė automatinę selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo sistemą – RedNO<sub>x</sub>. Bandymų duomenys buvo palyginami su automatinės sistemos duomenimis ir analizuojami, ar realiai pagaminta sistema yra efektyvesnė už pirminiuose eksperimentuose naudotą. Gauti rezultatai parodė, jog primityvi sistema buvo šiek tiek efektyvesnė už automatinę sistemą. Tai yra dėl to, jog skiriasi šių sistemų reakcijos laikas. Eksperimentiniai matavimai buvo atliekami su katilu, kurio galia – 10 MW, o automatinė sistema buvo sumontuota ant 4 MW galios katilo, dėl to dūmų kelias katilo kaitravamzdyje buvo apie du kartus trumpesnis. Kuo ilgiau įpurškiamo reagento garai sąveikauja su dūmais, tuo pasiekiamas geresnis  $\text{NO}_x$  šalinimas.

Vilius Jurgelevičius. Reduction of Pollutant Emissions from Biofuel Combustion. Master's Final Degree Project. / supervisor doc. Kęstutis Buinevičius; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Energy Engineering (E300), Technological Science (Engineering).

Keywords: nitrogen oxides, selective non-catalytic reduction, biofuel

Kaunas, 2020. 50 p.

### Summary

The need to find economic ways of reducing pollution has only grown since tightening of strict environmental protection laws that was passed by the European Union. Main reasons for these acts were fuel consuming equipment overuse and high gas emission rates. One of the economic solutions to this matter is cleaning smoke with selective non-catalytic reduction of it. This technology is highly beneficial, because you can install it in an already operating boiling room, with no large expenditure.

The goal of this paper is to do a study on this secondary nitrogen oxide disposal implement - selective non-catalytic treatment. The fundamentals of this method is spraying reagent such as ammonia or urea to exhaust gases that are mixed with  $\text{NO}_x$  in a specific reaction promoting temperature. After merging the emissions with these reagents, the nitrogen oxides divide to water and nitrogen molecules.

In the first part of this master 's graduation project is an analyzation of the legal act regulating emission amounts being released to the atmosphere also a review of Lithuania's position in this specific field, and how it could be improved. In addition to this there is also an overview of the nitrogen oxides formation process, what are the types of them and how are they being reduced worldwide. The second part of this assignment talks over biofuel boilers and provides technical description of its components that are used in these experiments. The third portion of this work shows all the results and conclusions that were attained during experimentation process. Last part of the writing is to mention all the sources and bibliography used through this thesis.

Through experimentation process, a research of  $\text{NO}_x$  reduction with aqueous ammonia or urea in specific combustion operation temperature was performed. The results show an advantage of aqueous ammonia comparing it with carbamide in the test run that was based on selecting different experimentation temperatures. Moreover, tests also indicated urea's efficiency depending on its solution delusion. After finishing all of the research, it was spotted that while performing diluted urea's tests the results were less efficient than the results without diluting the reagent, also a portion of the diluted solution has not reacted to the emissions, and that led to ammonias exhaustion to the atmosphere with the other gas emissions. Relying on these results, company „Enerstena“ made a selective non-catalytic system RedNOx. The experiment results were compared to the RedNOx system results with the intention to figure out which system the primitive or the automatic one was more beneficial. Outcome of the attempt showed that the primary system used was slightly more effective than the automatic mechanism and that is because time of the performed tests had different lengths. The primary trials were performed with a 10 MW strength boiler and the automatic system

that was built by „Enerstena“ had a 4 MW power caldron, that’s why the path of the emissions were approximately twice shorter in the primary boiler. The longer reagents took to interact with the gas, the better were the results achieved to eliminate NO<sub>x</sub> particles.

## Turinys

Lentelių sąrašas.....	9
Paveikslų sąrašas .....	10
Įvadas.....	11
1.Literatūros apžvalga .....	12
1.1 Teisės aktas reglamentuojantis į atmosferą išmetamų teršalų kiekio mažinimą.....	12
1.2 Esama teršalų situacija Lietuvoje ir perspektyvos .....	12
1.3 Azoto oksidų NO <sub>x</sub> susidarymas .....	14
1.3.1 Terminiai NO <sub>x</sub> .....	14
1.3.2 Greitieji NO <sub>x</sub> .....	15
1.3.3 Kuro NO <sub>x</sub> .....	15
1.4 Pasaulyje taikomos NO <sub>x</sub> mažinimo priemonės ir reikalavimai .....	17
2.Tiriamąo darbo priemonės ir metodai .....	24
2.1 Jonavos šilumos tinklų „Girelės“ katilinė.....	24
2.2 Selektivaus nekatalitinio valymo schema .....	26
2.3 Tyrimo metu naudota įranga.....	26
2.3.1 Dozatorius .....	26
2.3.2 Reagento išpurškimo sistemos purkštukas.....	27
2.3.3 Dujų emisijos analizatoriai.....	28
2.4 Automatinė SNDV sistema.....	30
2.5 Reagento kiekio apskaičiavimo metodika .....	31
3. Eksperimentiniai tyrimai ir analizė.....	34
3.1 Amoniako ir karbamido tirpalų efektyvumo palyginimas .....	34
3.2 NO <sub>x</sub> mažinimo efektyvumas nuo karbamido tirpalo atskiedimo.....	41
3.3 Automatinės įpurškimo sistemos tyrimas .....	42
3.3.1 Maitintuvo įtaka NO <sub>x</sub> koncentracijai.....	42
3.3.3 Jonavos „Girelės“ katilinės bandymų rezultatų palyginimas su RedNO <sub>x</sub> automatine sistema.....	43
Išvados .....	47
Literatūros sąrašas .....	48



## Lentelių sąrašas

1 lentelė. Leistinos NO <sub>x</sub> normos pagal direktyvą 2015/2193 [8] .....	17
2 lentelė. Katilo parametrai [20].....	25
3 lentelė. Dujų analizatoriaus MULTILYZER STe techniniai duomenys iš techninio paso [23].....	29
4 lentelė automatinės SNDV sistemos analizatoriaus techniniai duomenys [26] .....	31
5 lentelė. Karbamido tirpalo (32 %) sąnaudos .....	33
6 lentelė. NO <sub>x</sub> išmetimai su (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO ir be jo .....	39
7 lentelė. NO <sub>x</sub> išmetimai su NH <sub>3</sub> ir be jo.....	40
8 lentelė. NO <sub>x</sub> ir NH <sub>3</sub> išmetimai, su skiestu ir neskiestu reagentu.....	41

## Paveikslų sąrašas

1 pav. Nacionalinių teršalų limitų direktyvos įpareigojimai oro taršos sumažinimui iki 2020 ir 2030m. (Aplinkos apsaugos agentūra) [2].....	13
2 pav. Trys didžiausi teršalų šaltiniai Lietuvoje 2017 m. (Aplinkos apsaugos agentūra) [2] .....	13
3 pav. Terminių NO <sub>x</sub> priklausomybė nuo perteklinio oro faktoriaus ir temperatūros [5].....	15
4 pav. Kure esančio azoto dalis, perėjusi į azoto oksidus, deginant biokurą, kuriame yra įvairūs kiekiai azoto [6].....	16
5 pav. Pirminių NO <sub>x</sub> emisijų mažinimo būdai [7] .....	18
6 pav. Principinė selektyvaus nekatalinio dūmų valymo schema .....	19
7 pav. Principinė selektyvaus katalitinio dūmų valymo schema [11] .....	20
8 pav. NO konversijos kitimas atsižvelgiant į reaktoriaus temperatūrą [19].....	22
9 pav. NO <sub>x</sub> pašalinimas NaOH tirpalu. (Temperatūra reaktoriuje 400 °C NaOH tirpalo koncentracija - 2 mol / l) [17] .....	23
10 pav. Konstrukcinė katilo schema.....	24
11 pav. Selektivaus nekatalitinio valymo schema .....	26
12 pav. Dozatorius Grundfos SMART Digital [21] .....	27
13 pav. Purkštuvo antgalio principinio pjūvio vaizdas [22].....	27
14 pav. Purkštuvo montavimo vieta katile [22].....	28
15 pav. Išmetamų teršalų emisijos matavimo vieta.....	28
16 pav. Dujų analizatorius MULTILYZER STe su spausdintuvu EUROprinter.....	29
17 pav. SIEMENS CEMS schema [25].....	31
18 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su karbamiu (1100 °C).....	34
19 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su karbamiu (1050 °C).....	35
20 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su karbamiu (1000 °C).....	35
21 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su karbamiu (950 °C).....	36
22 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su amoniako vandeniniu tirpalu (1100 °C).....	37
23 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su amoniako vandeniniu tirpalu (1050 °C).....	37
24 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su amoniako vandeniniu tirpalu (1000 °C).....	38
25 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su amoniako vandeniniu tirpalu (950 °C).....	39
26 pav. NO <sub>x</sub> redukavimo efektyvumas, kintant temperatūrai .....	40
27 pav. NO <sub>x</sub> ir NH <sub>3</sub> koncentracijų priklausomybė nuo (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO kiekio.....	41
28 pav. Maitintuvo įtaka NO <sub>x</sub> koncentracijoms, be selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo .....	42
29 pav. Maitintuvo įtaka NO <sub>x</sub> koncentracijoms, dozuojant 3l karbamiu .....	43
30 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu be selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo.....	43
31 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos dozuojant 3 l/h karbamiu .....	44
32 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos dozuojant 7 l/h karbamiu .....	44
33 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos dozuojant 12l/h karbamiu .....	45
34 pav. NO <sub>x</sub> koncentracijos dozuojant 17 l/h karbamiu .....	45
35 pav. Redukavimo efektyvumų palyginimas .....	46

## **Įvadas**

**Darbo aktualumas:** dėl klimato kaitos griežtėja aplinkosauginiai teršalų emisijų reikalavimai ir pirminių azoto oksidų mažinimo priemonių neužtenka. Todėl biokuro katilinėse būtina diegti antrines NO<sub>x</sub> šalinimo technologijas.

**Tyrimo objektas** – selektyvus nekatalitinis dūmų valymas, eksploatuojamoje biokuro katilinėje.

**Darbo tikslas** – įvertinti selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo efektyvumą, bei veiksnius turinčius tam įtakos.

### **Darbo uždaviniai:**

- susipažinti selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo schema, naudojama įranga;
- atlikti selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo bandymus biokuro katilinėje su karbamiidu ir amoniaku bei palyginti jų azoto oksidų redukavimo efektyvumus;
- atlikti bandymus su skiestu bei grynu reagentu, bei palyginti jų NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumus;
- išanalizuoti maitintuvo įtaką, azoto oksidų koncentracijoms;
- palyginti eksperimentinės selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo schemas redukavimo efektyvumą su automatinės sistemos redukavimo efektyvumu.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1 Teisės aktas reglamentuojantis į atmosferą išmetamų teršalų kiekio mažinimą

Pagrindinis teisės aktas Lietuvoje, kuris nusako išmetamųjų teršalų kiekio mažinimą, tai – nacionalinis oro taršos mažinimo planas, kuris yra parengtas pagal Europos Parlamento ir Tarybos direktyva (ES) 2016/2284. Jame aprašomi planai, kuriuos Lietuva turi pasiekti, 2020m ir 2030m. **Pagrindinis šio dokumento tikslas** – pasiekti tokį oro kokybės lygį, kad dėl jo nesusidarytų didelis neigiamas poveikis ir pavojus žmonių sveikatai ir aplinkai.

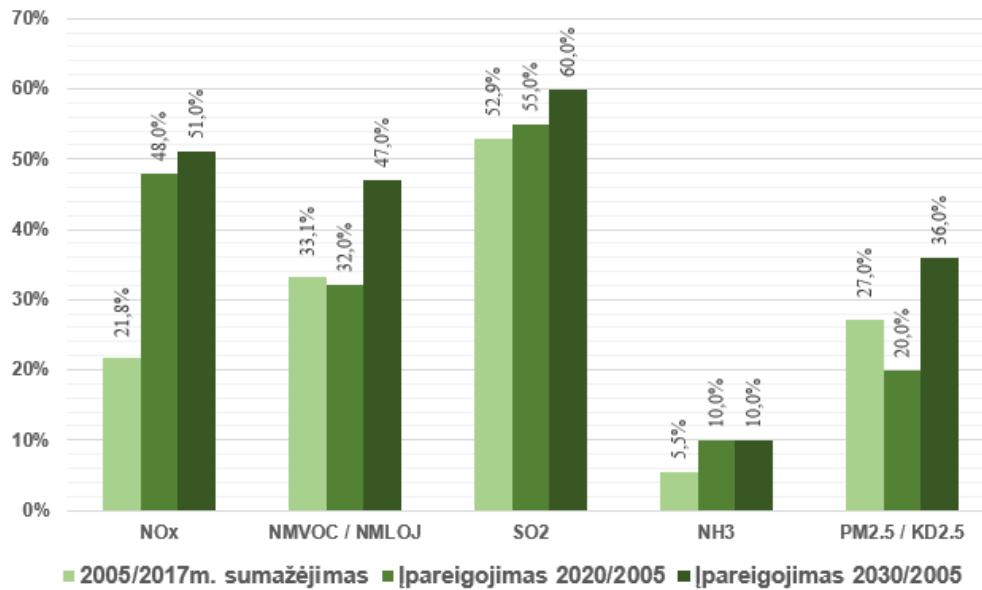
Aplinkos apsaugos strategijoje išvardinti pagrindiniai Lietuvos sektoriai, kurių sukeliama tarša turėtų būti mažinama, siekiant oro taršos mažinimo tikslų įgyvendinimo, oro kokybės gerėjimo ir neigiamo oro taršos poveikio žmonių sveikatai ir ekosistemoms mažinimo. Prie pagrindinių sektorių priskiriami energetikos, pramonės, žemės ūkio ir transporto sektoriai, taip pat namų ūkiai (būstų šildymas). [1]

### 1.2 Esama teršalų situacija Lietuvoje ir perspektyvos

Pagal nacionalinių oro taršalų limito direktyvą Lietuva 2020 m. turės pasiekti (lyginant su 2005 m.) išmetamo SO<sub>2</sub> (sieros dioksido) kiekio sumažėjimą 55 proc., NO<sub>x</sub> (azoto oksidų) kiekio sumažėjimą 48 proc., NMLOJ (ne metaninių lakiųjų organinių junginių) kiekio - 32 proc., KD<sub>2,5</sub> (smulkiųjų kietųjų dalelių) kiekio - 20 proc., NH<sub>3</sub> (amoniako) - 10 proc. 2021-2029 metais šių teršalų išmetamų kiekių sumažėjimai 2005 m. atžvilgiu neturi būti mažesni nei nustatyti 2020 metams. 2030 m. Lietuva oro taršos šiomis cheminėmis medžiagomis mažinime turi pasiekti dar didesnę progresą: SO<sub>2</sub> - 60 proc., NO<sub>x</sub> - 51 proc., NMLOJ - 47 proc., KD<sub>2,5</sub> - 36 proc. Žiūrėti 1 pav. [2].

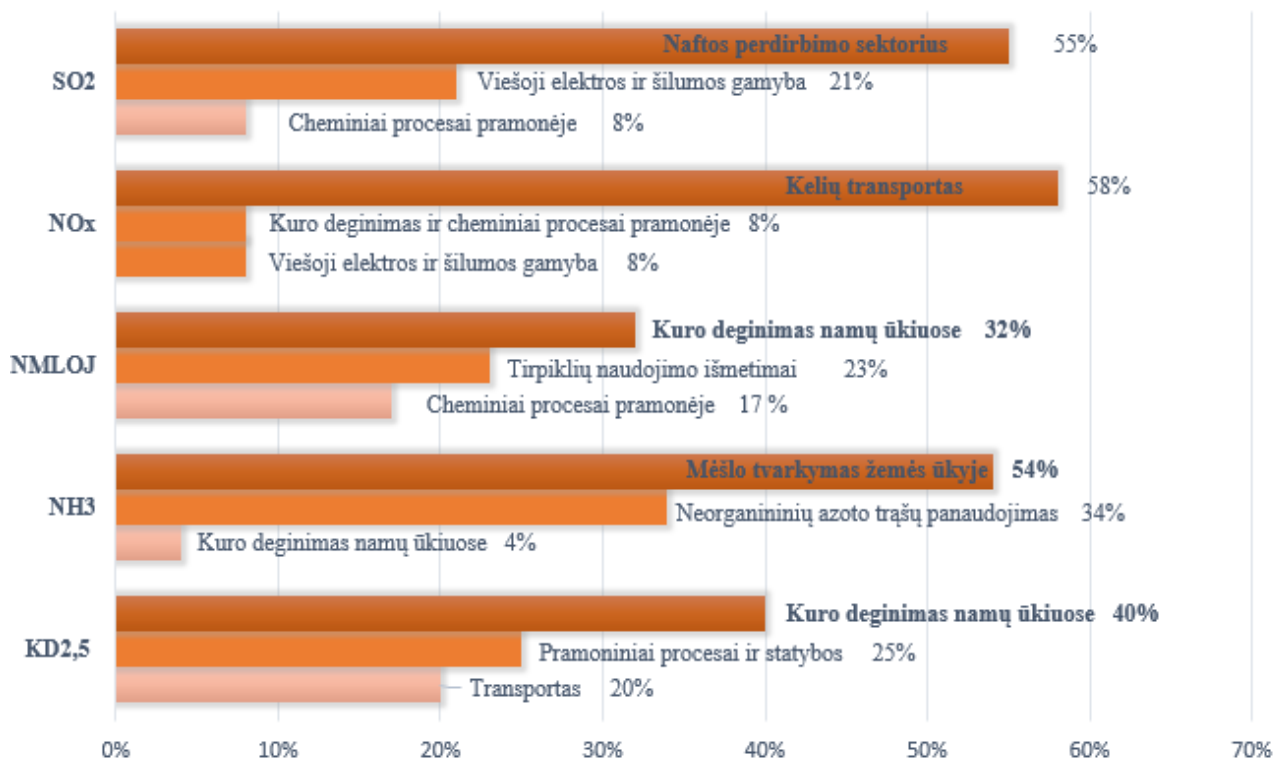
2017 metų aplinkos apsaugos agentūros duomenimis, didžiausią įtaką NO<sub>x</sub> išmetimams turi kelių transporto sektorius, kuris sudaro daugiau nei pusę Lietuvoje išmetamo NO<sub>x</sub> kiekio. Pramonės ir energetikos sritys yra dvi taršiausios po transporto sektoriaus, tiek pagal NO<sub>x</sub> išmetimą, tiek ir pagal SO<sub>2</sub> išmetimą. Tai galime pamatyti 2 pav., kuriame pavaizduoti trys didžiausi teršalų šaltiniai Lietuvoje 2017 metais. [2]

## Nacionalinių teršalų limitų direktyvos įpareigojimai oro taršos sumažinimui iki 2020 ir 2030 m.



1 pav. Nacionalinių teršalų limitų direktyvos įpareigojimai oro taršos sumažinimui iki 2020 ir 2030m. (Aplinkos apsaugos agentūra) [2]

## Kokie buvo trys didžiausi teršalų šaltiniai Lietuvoje 2017 metais?



2 pav. Trys didžiausi teršalų šaltiniai Lietuvoje 2017 m. (Aplinkos apsaugos agentūra) [2]

### 1.3 Azoto oksidų NO<sub>x</sub> susidarymas

Azoto oksidų (NO<sub>x</sub>) bendras pavadinimas NO ir NO<sub>2</sub>. Iki 95 – 98% bendrų NO<sub>x</sub> sudaro NO, likusią dalį sudaro NO<sub>2</sub>. Visas NO atmosferoje, veikiant ultravioletiniams (UV) spinduliams, deguoniui (O<sub>2</sub>) ir ozonui (O<sub>3</sub>) visiškai oksiduojamas į NO<sub>2</sub>, todėl normos sudaromos pagal NO<sub>2</sub> kenksmingumą, nes jis kenksmingesnis už NO. Azoto oksidų savybės taip pat skiriasi – NO mažai tirpus, NO<sub>2</sub> tirpus. [3]

Azoto oksidai susidaro trimis skirtingai būdais:

- terminiai azoto oksidai – susidaro, esant aukštesnei kaip 1260 °C temperatūrai iš ore esančio O<sub>2</sub> ir N<sub>2</sub>;
- kuro azoto oksidai – susidaro degant, azoto turintiems junginiams;
- greitieji azoto oksidai – susidaro liepsnos fronte, šildymo zonoje, ten kur dar nėra degimo, bet yra angliavandenių skylimo produktų.

#### 1.3.1 Terminiai NO<sub>x</sub>

Azoto oksidų susidarymas iš oro azoto apibrėžiamas pagal J. Zeldovičiaus terminę teoriją, nes pagrindinę įtaką jų formavimuisi daro tik fakelo temperatūra: oro azoto oksidavimui būtina sąlyga yra atominio deguonies buvimas fakele. Deguonies molekulė gali disocijuoti į atominį deguonį dėl aukštos temperatūros. (1)



Atominis deguonis reaguoja su azoto molekule, o susidaręs atominis azotas reaguoja su deguonies molekule.

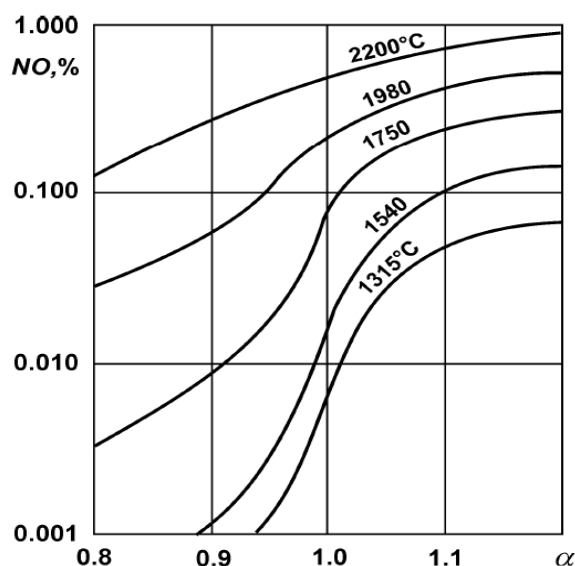


Susidaręs NO kūrykloje ir dūmtakiuose į NO<sub>2</sub> oksiduojasi tik iš dalies, todėl per kaminą išmetami dūmai yra užteršti NO. Tolesnė jų oksidacija vyksta atmosferoje.

Terminių NO<sub>x</sub> koncentracija dažniausiai priklauso nuo šių faktorių:

- deguonies kiekio fakele;
- nuo fakelo temperatūros eksponentinių dėsnų;
- dūmų buvimo kūryklos aukštos temperatūros zonoje laiko.

Toliau pateiktame paveiksle (3 pav.) pavaizduota terminių NO<sub>x</sub> koncentracija išmetamuosiuose dūmuose.



3 pav. Terminių  $\text{NO}_x$  priklausomybė nuo perteklinio oro faktoriaus ir temperatūros [5]

Kaip matome azoto oksidų koncentracija didėja, didėjant temperatūrai ir perteklinio oro koeficientui. [5]

### 1.3.2 Greitieji $\text{NO}_x$

Jie susidaro, liepsnos fronte, šildymo zonoje, ten kur dar nėra degimo, bet yra angliavandenių skilimo produktų, tokių kaip  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Greitųjų azoto oksidų susidarymas priklauso nuo deguonies ( $\text{O}_2$ ) koncentracijos, temperatūros ir buvimo laiko. Šių azoto oksidų formavimosi reakcija aprašo K. Fennimoras:



(5) reakcija parodo kaip susiformuoja vandenilio cianidas ( $\text{HCN}$ ), kuris sudaro bene didžiausią įtaką  $\text{NO}_x$  susidarymui. Ši reakcija taip pat parodo kaip ore esantis  $\text{N}_2$  reaguoja su angliavandenilių skilimo produktais ( $\text{CH}_x$ ). (6) reakcijoje atominis azotas reaguoja su fazele esančiu hidroksidu  $\text{OH}$  ir sudaro  $\text{NO}$  molekulę. Šios reakcijos gana energingai vyksta fakelo pradžioje esant žemoms temperatūroms. [3, 4]

### 1.3.3 Kuro $\text{NO}_x$

Kuro  $\text{NO}_x$  susidaro iš kure esančio azoto, kuo jame daugiau azoto, tuo daugiau į aplinką bus išmetama  $\text{NO}_x$ . Taip pat yra žinoma, kad jeigu kure yra azoto, tai jis daug lengviau oksiduos, palyginus su oro azotu. Azoto atomams atskirti reikia 1,5 – 4 kartus mažiau energijos, negu deguonies molekulei disocijuoti, todėl kuro azoto oksidų formavimui pakanka 600 – 700 °C temperatūros. [4]

Kure esančio azoto konversijos į azoto oksidus faktorius  $\text{KN}$  apskaičiuojamas kaip kure esančio azoto dalis, perėjusi į azoto monoksidą. Azoto konversijos į azoto oksidus koeficientas apskaičiuojamas:

$$K_N = \frac{(V_d + (\alpha - 1) \cdot V_o) \cdot C_{NOx}}{328,6 \cdot N_K}; \quad (7)$$

čia:  $K_N$  - kure esančio azoto konversijos faktorius, %;

$V_o$  - teorinis degimui reikalingo oro kiekis,  $m^3/kg$ ;

$V_d$  - teorinis degimo produktų tūris,  $m^3/kg$ ;

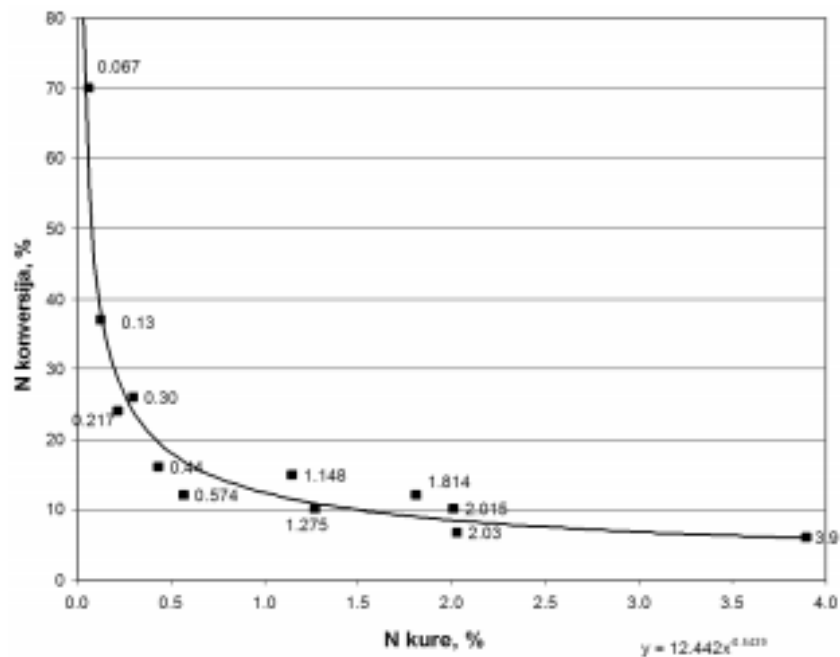
$\alpha$  - oro pertekliaus koeficientas degimo produktuose (jis priklauso nuo kuro rūšies, jo deginimo būdo, kūryklos konstrukcijos ir kitų veiksnių);

$C_{NOx}$  - azoto oksidų koncentracija degimo produktuose,  $mg/m^3$ ;

$N_K$  - azoto dalis kure, %;

328,6 – perskaičiavimo koeficientas.

Toliau pateiktame paveiksle (4 pav.), galime pamatyti azoto konversijos priklausomybę nuo azoto kiekio kure.



**4 pav. Kure esančio azoto dalis, perėjusi į azoto oksidus, deginant biokurą, kuriame yra įvairūs kiekiai azoto [6]**

Reikšmės: taškas 2,03 gautas, deginant sausą kiaulių mėšlą; taškas 0,30 – deginant medienos granules su karbamido priedais; taškas 0,44 – deginant šiaudų ir mazuto granules; taškas 0,067 – deginant medienos granules; 0,13 – deginant kito gamintojo medienos granules; 0,217 – deginant medienos ir kraiko granules; 0,574 – grikių lukštai; taškas 1,275 gautas deginant išplautų baldų atliekų ir medienos granulių mišinį; taškas 2,015 – deginant baldų atliekų ir medienos granulių mišinį; taškas 3,9 gautas deginant baldų atliekas. Iš 4 paveikslo matyti, kad kuo daugiau deginamame kure yra azoto, tuo mažesnė jo dalis pereina į azoto oksidus. [6]



## 1.4 Pasulyje taikomos NO<sub>x</sub> mažinimo priemonės ir reikalavimai

Šiuo metu Europos Sąjungoje, o taip pat ir Lietuvoje galioja nustatytos normos ir reikalavimai, kurie yra aprašyti Europos Parlamento ir Tarybos direktyvoje 2015/2193. Joje aprašomi, tam tikrų teršalų, išmetamų į orą iš vidutinio dydžio kurą deginančių įrenginių. Šios normos pateikiamos žemiau pateiktoje lentelėje. [8]

1 lentelė. Leistinos NO<sub>x</sub> normos pagal direktyvą 2015/2193 [8]

Ribinės azoto oksidų NO <sub>x</sub> vertės			
Kuro rūšis	Kurą deginančio įrenginio nominali galia, MW	Esamų įrenginių, mg/Nm <sup>3</sup>	Naujų įrenginių, mg/Nm <sup>3</sup>
Dujinis kuras	$1 \geq MW \leq 5$	250	100
	$>5$	200	
Skystasis kuras	$1 \geq MW \leq 5$	650	300
	$>5$	650	
Biomasė	$1 \geq MW \leq 5$	650	300 <sup>1</sup>
	$>5$	650	300
Kietasis kuras	$1 \geq MW \leq 5$	650	300 <sup>1</sup>
	$>5$	650	300

<sup>1</sup> Įrenginiams, kurių bendra šiluminė galia nuo 1 MW iki 5 MW – 500 mg/Nm<sup>3</sup>

### Azoto oksidų mažinimo priemonės

Siekiant sumažinti azoto oksidų emisijas yra naudojamos įvairios technologijos ir būdai, kurie skirstomi į dvi kategorijas:

**Pirminės azoto oksidų mažinimo priemonės** – tai priemonės, kurios yra įdiegtos į deginimo sistemą, dėl to NO<sub>x</sub> emisijos yra mažinamos kuro šaltinyje ar degimo metu (kuro degimo sistemos, degimo modifikacijos). Visos šios priemonės skirtos pakeisti degimo parametrus katile taip, kad:

- mažintų azoto oksidų susidarymą degimo metu;
- redukuotų jau susidariusius azoto oksidus į elementinį azotą prieš jiems paliekant katilą. [7]

Pirminiai NO<sub>x</sub> mažinimo būdai pateikiami, žemiau esančiame paveiksle (5 pav.)

Oro laipsniavimas – šis metodas grindžiamas dviejų atskirtų degimo zonų katile sudarymu, pirminėje degimo zonoje yra deguonies trūkumas, o antrinėje degimo zonoje – oro perteklius, siekiant užtikrinti visišką kuro sudegimą. [7]

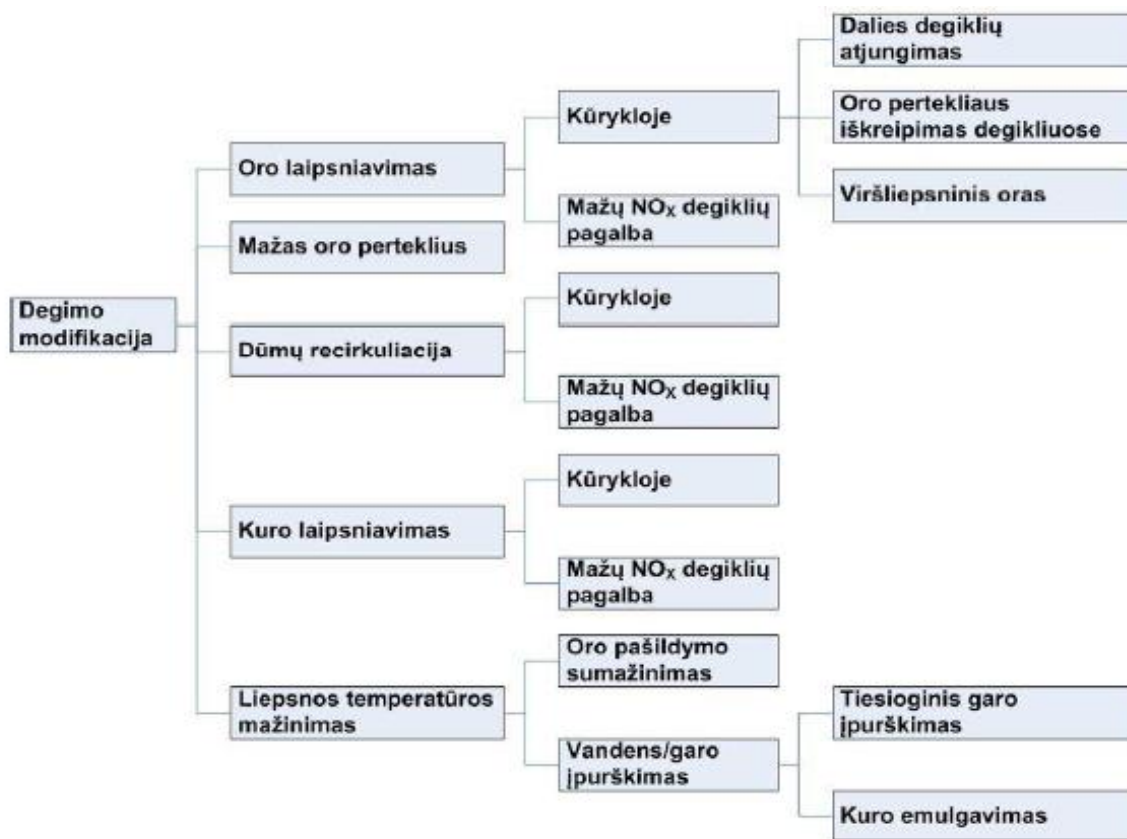
Mažas oro perteklius – šis būdas yra gana paprastai įgyvendinamas. Degimo zonoje, sumažinus deguonies kiekį iki minimalaus kiekio reikiamo pilnam degimui užtikrinti, sumažėja kuro azoto transformacija į kuro NO<sub>x</sub> bei terminių NO<sub>x</sub> susidarymas. [7, 9]

Dūmų recirkuliacija – recirkuliuojant degimo produktus į kūryklą, degimo zonoje sumažėja deguonies kiekis ir taip pat yra atšaldomas fakelas, tokiu būdu kiek pristabdomas kuro azoto oksidavimas ir sumažinamas terminių NO<sub>x</sub> susidarymas. Skiriami du degimo produktų recirkuliacijos principai:

- vidinė recirkuliacija - vyksta degiklyje, recirkuliuojant degimo produktus tiesiogiai iš liepsnos ar kūryklos;
- išorinė recirkuliacija - degimo produktai gražinami į degimo zoną per katilo išorę.

Liepsnos temperatūros mažinimas – šiuo metodu liepsnos temperatūra sumažinama įpurškiant vandens arba garo. [8]

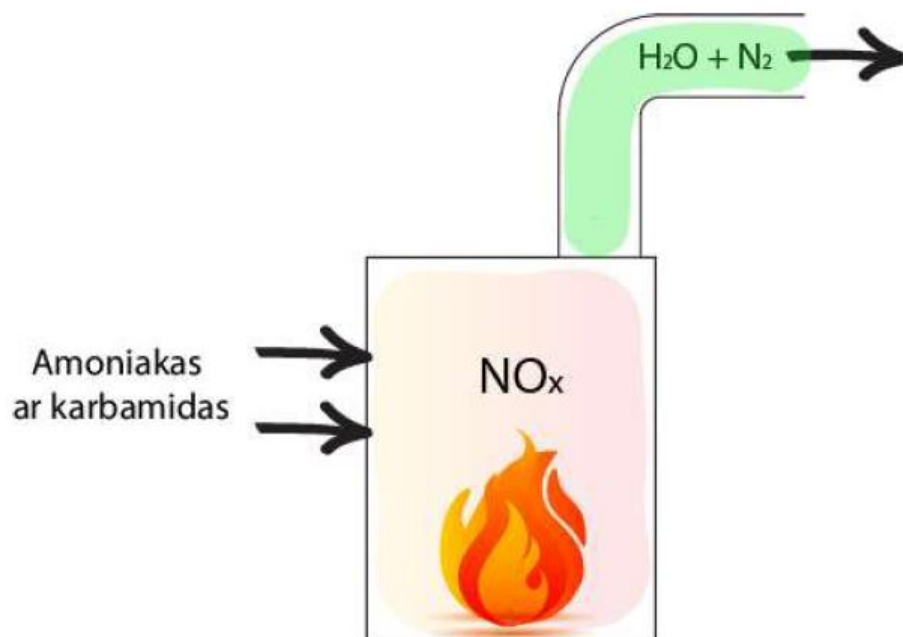
Kuro laipsniavimas – Kuras yra deginamas keliais etapais, pakopomis tiekiant kurą ir jam reikalingą orą. Pirmoje pakopoje susidarę azoto oksidai reaguoja su antroje pakopoje tiekiamu kuru ir jų angliavandeniliais radikalais. [10]



5 pav. Pirminių NO<sub>x</sub> emisijų mažinimo būdai [7]

**Antrinės azoto oksidų mažinimo priemonės** – naudojamos jau susiformavusiems NO<sub>x</sub> pašalinti iš išmetamųjų dujų. Kur tik tai yra įmanoma, prieš naudojant antrines NO<sub>x</sub> koncentracijų mažinimo priemones, pradžioje NO<sub>x</sub> išmetimų sumažinimo etape visuomet taikomi pirminiai NO<sub>x</sub> koncentracijos sumažinimo būdai.

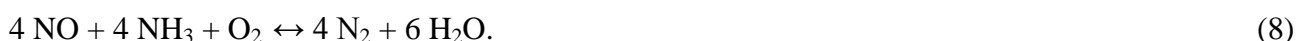
Selektyvusis nekatalitinis dūmų valymas (SNDV) – tai NO<sub>x</sub> (NO ir NO<sub>2</sub> junginių) proceso kontrolė. Ši technologija yra labai patraukli dėl savo paprastumo. Tai katalizatoriaus nereikalaujanti sistema, kurią lengva įdiegti šiuolaikinėse elektrinėse, labai lengva pritaikyti dabar egzistuojančiuose stacionaraus degimo įrenginiuose. Tai taip pat sumažina vartojimo ir operacines sąnaudas. Kai degimo produktų temperatūros yra nuo 850 °C iki 1175 °C (priklausomai nuo reagento), specialus reagentas yra įpurškiamas ir stipriai sumaišomas su išmetamosiomis dujomis, kuriose yra NO<sub>x</sub>. Įvyksta homogeninė reakcija ir nepaisant perteklinio deguonies, kuris reikalingas degimui palaikyti, reagentas selektyviai sumažina NO<sub>x</sub>, palikdamas deguonį visiškai nepalietą. Selektiviškai nekatalitiniu dūmų valymu galima 30 – 60 % sumažinti NO<sub>x</sub> emisijas. 6 pav. galime pamatyti šio valymo proceso principinę schemą.[11]



**6 pav. Principinė selektyvaus nekatalinio dūmų valymo schema**

Kaip matome po reagento įpurškimo azoto oksidai skyla į vandens ir azoto molekules.

Redukcijos reakcija, naudojant amoniaką:



Ši reakcija yra naudinga.

Oksidacijos reakcija naudojant amoniaką:



Ši reakcija yra žalinga.

Redukcijos reakcija, naudojant karbamidą:



Ši reakcija yra naudinga.

Atkreipkite dėmesį, kad azoto oksidai yra išreikšti kaip NO, nes tai yra vyraujanti NO<sub>x</sub> forma katilė.

Reagentas gali likti ir nsureagavęs – ši nsureagavus dalis vadinama NH<sub>3</sub> slydimu. Tai yra neigiamas reiškinys, kuris gali nutikti dėl netinkamos dujų temperatūra ir (arba) reakcijos laiko. Santykinai aukštos NH<sub>3</sub> koncentracijos gali reaguoti su SO<sub>2</sub> ir SO<sub>3</sub> ir sudaryti amonio sulfatus, kurie gali užkimšti oro šildytuvo praėjimus. Dėl šių priežasčių NH<sub>3</sub> paprastai yra atidžiai kontroliuojamas.

Išanalizavęs mokslinius straipsnius, bei paskaitų medžiagą, [10, 11, 12, 13] apibendrinsiu pagrindinius veiksnius turinčius įtakos selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo efektyvumui:

Temperatūra. Selektivaus nekatalitinio dūmų valymo sistema gali veikti tik esant gana ribotam temperatūrų intervalui, kuris vadinamas „temperatūriniu langu“. Jeigu nepasiekiami 800 laipsnių –

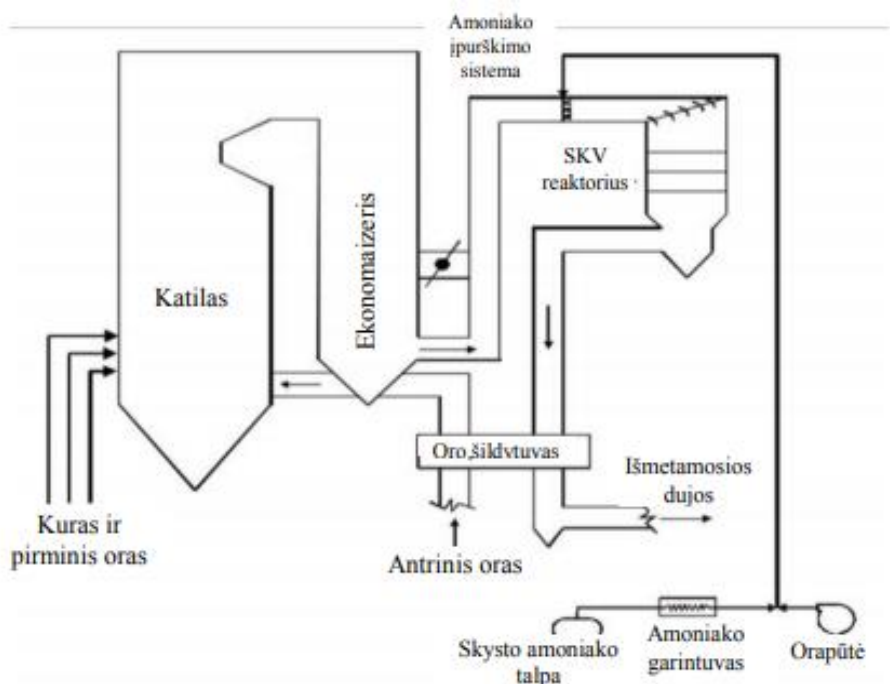
tada reakcija tampa pernelyg lėta ir negali tinkamai redukuoti, todėl didžioji įpurškto amoniako ( $\text{NH}_3$ ) dalis lieka nesureagavusi. Aukštesnėse temperatūrose, didesnėse nei  $1200^\circ\text{C}$  amoniakas yra labiau linkęs oksiduotis, suformuojant  $\text{NO}$ , nei redukuoti šį junginį. Optimaliausia temperatūra su amoniaku -  $900^\circ\text{C}$ , su karbamiidu -  $1000^\circ\text{C}$ .

Laikas. Kuo reagentas ilgiau išbūna optimalios temperatūros zonoje, tuo pasiekiamas efektyvesnis  $\text{NO}_x$  sumažėjimas.

Reagento ir  $\text{NO}_x$  molinis santykis. Kuo mažesnis šis santykis, tuo prastesnis  $\text{NO}_x$  šalinimo efektyvumas. Pagal mokslininkų bandymų duomenis su amoniaku didžiausias efektyvumas pasiekiamas kai  $\text{NH}_3/\text{NO}_i$  santykis yra lygus 1,6. Tačiau didinti šį santykį galime tik iki 2, nes pūrkiant didesniu santykiu,  $\text{NO}_x$  šalinimas nepagerėja, nes ne visas amoniakas sureaguoja su azoto oksidais, ko pasekoje jis pašalinamas per kaminą išmetamuose degimo produktuose, o tai turi neigiamos įtakos ekonomiaizerių ir dūmtakių užsiteršimui amonio druskomis, kas lemia koroziją.

Selektyvusis katalitinis dūmų valymas (SKV) – tai labai efektyvus metodas šalinant  $\text{NO}_x$ , kurio efektyvumas siekia, net iki 95%, tačiau jis taip pat ir brangus, dėl naudojamų katalizatorių metalų kainos. Šis dūmų valymo metodas pagrįstas dūmuose esančio  $\text{NO}_x$  redukavimu į azoto ir vandens garus kataliziniame sluoksnyje reaguojant su amoniaku (paprastai vandeniniu tirpalu) arba karbamiidu. [8, 11]

7 pav. Galime matyti selektyvaus katalitinio dūmų valymo principinę schemą. Sistema susideda iš reaktoriaus kameros su katalizatoriumi ir reagento laikymo bei įpurškimo sistemos. Reagentas įpurškiamas už degimo kameros, kur jis susimaišo su išmetamosiomis dujomis ir patenka į reaktoriaus modulį, kuriame yra katalizatorius. Reagentas selektyviai reaguoja su  $\text{NO}_x$ , esant katalizatoriui ir deguoniui, kur degimo temperatūra yra  $200 - 400^\circ\text{C}$ . [11]

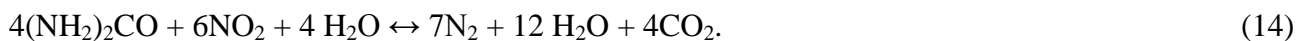
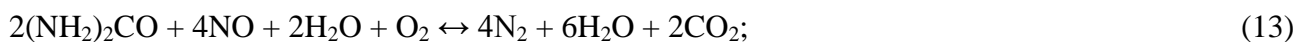


7 pav. Principinė selektyvaus katalitinio dūmų valymo schema [11]

Valymo, kurio metu įpurškiamas amoniakas vykstančios reakcijos:



Įpurškiant karbamidą:



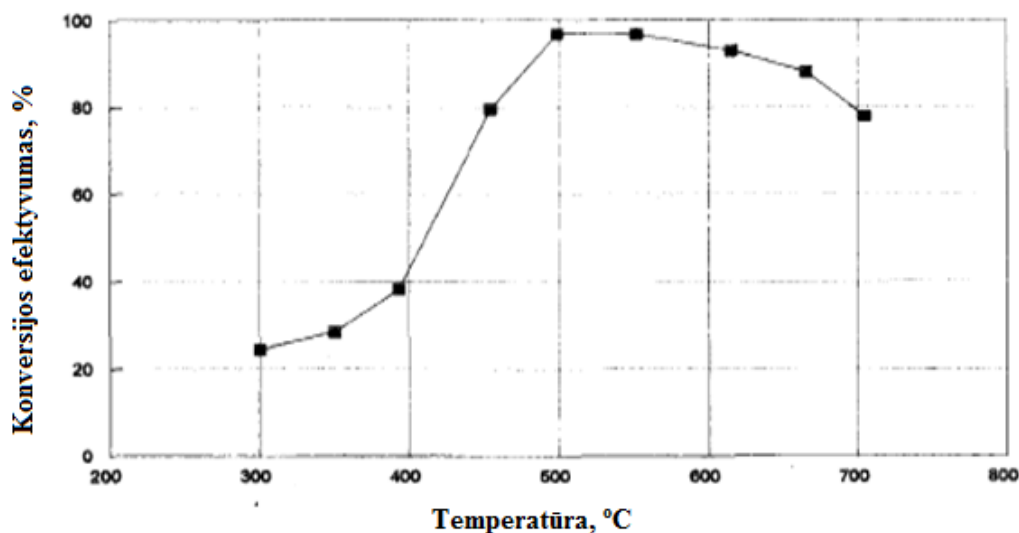
Kaip matote, įpurškšti reagentai reaguoja su degimo produktuose, esančiomis NO molekulėmis. Po šių reakcijų susidaro nekenksmingos medžiagos: N<sub>2</sub>, vandens garai ir CO<sub>2</sub>.

Išanalizavęs mokslinius straipsnius bei paskaitų medžiagą [8, 11, 14, 15] apibendrinsiu pagrindinius veiksnius turinčius įtakos selektyvaus katalitinio dūmų valymo efektyvumui. Taigi, jis priklauso nuo: katalizatoriaus tipo, reagento įpurškimo modelio, maišymo efektyvumo ir temperatūros. Priklausomai nuo katalizatoriaus, darbo temperatūra svyruoja nuo 170 – 510 °C. Yra trys pagrindinės SKV katalizatorių grupės:

- tie, kuriuos palaiko taurieji metalai (Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- tie, kurių sudėtyje yra netauriųjų metalų oksido (turinčių vanadžio);
- metalų jonų mainų ceolitai – kristalinis silikatas (Cu-ZSM-5).

Įpurškimo sistema turi būti suprojektuota ir pritaikyta optimaliam veikimui, kad būtų išvengta perkrovos ir kristalizacijos. Galiausiai, norint užtikrinti optimalų efektyvumą, reikalingas efektyvus reagento paskirstymas.

**Cheminis dūmų valymas** – tai toks dūmų valymo metodas, kurio metu azoto oksidai oksiduojami, o vėliau NO<sub>2</sub> redukuojami šarminiu tirpalu. Taigi, norint pašalinti NO<sub>x</sub>, kiekius su dūmais, pirmiausiai reikia oksiduoti azoto monoksidą. Vandeniilio peroksidas (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) naudojamas kaip oksidatorius. [16] Jis yra vienas galingiausių žinomų oksidatorių - stipresnis nei chloras, chloro dioksidas ir kalio permanganatas. Dėl šios jo savybės, o taip pat ekonominio aspekto pasirenkamas būtent jis. Šiuo metodu, esant 500°C temperatūrai, galima pasiekti NO konversijos efektyvumą net iki 90%, kai H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NO molinis santykis lygus 1,5. Galima pasiekti ir 97% konversijos efektyvumą, padidinus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:NO molinį santykį iki 2,6 [17]. Moksliniame straipsnyje [19] aprašytas eksperimentas, kuriame buvo nustatytas NO konversijos efektyvumo kitimas esant skirtingoms temperatūroms. Šio eksperimento rezultatus galime pamatyti (8 pav.).



8 pav. NO konversijos kitimas atsižvelgiant į reaktoriaus temperatūrą [19]

Kaip matome esant 500°C temperatūrai NO konversija yra efektyviausia. Mažėjant temperatūrai konversijos efektyvumas ženkliai sumažėja. Taigi, šį metodą pritaikant praktikoje susiduriama su sunkumais, nes dūmų srauto temperatūra labai keičiasi srauto metu ir sunku rasti vietą, kurioje dūmų temperatūra būna lygi 500°C.

Pagal homogeninį NO oksidacijos mechanizmą  $H_2O_2$ , NO oksidacijos produktas daugiausiai turėtų būti  $NO_2$ . Veikiant šiluminei energijai, vandenilio peroksidas suyra ir susidaro OH radikalai (1). Tada NO greitai reaguoja su OH, sukurdamas azoto rūgštį HONO (2). Tačiau susidaręs HONO reaguoja su OH (3), (šios reakcijos greičio konstanta  $k$  yra aukšta). Gauname  $NO_2$  ir  $H_2O$ .  $H_2O_2$  ir OH reakcija (4) sudaro  $HO_2$ , kuris oksiduoja NO iki  $NO_2$  (5) [17]



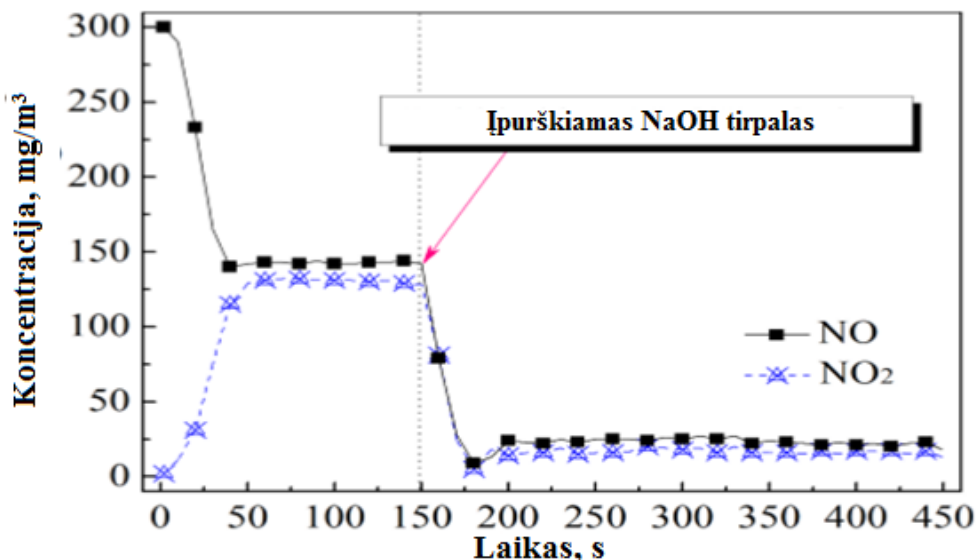
Veiksniai turintys įtakos NO oksidacijos efektyvumui:

- temperatūra (optimali 500 °C);
- norint pasiekti aukštą NO oksidacijos efektyvumą būtina užtikrinti pakankamą vandenilio peroksido tirpalo išgarinimą. Tik visiškai išgaravus oksidatoriaus tirpalui, jis gali greitai suskaidyti ir oksiduoti NO dujas;
- kuo didesnė  $H_2O_2$  tirpalo koncentracija tomis pačiomis temperatūros sąlygomis, tuo didesnis NO oksidacijos efektyvumas;
- kuo didesnis  $H_2O_2$ : NO molinis santykis, tuo oksidacijos efektyvumas didesnis.

Turėdami tirpą  $NO_2$ , galime jį redukuoti su NaOH tirpalu. (20).



Straipsnyje [17] aprašytas eksperimentas, kurio metu NaOH tirpalas buvo naudojamas absorbuoti NO<sub>x</sub>. Kai vandenilio peroksido tirpalas buvo išvirkštas į oksidacijos reaktorių, dujos pirmiausia pateko į dujų analizatorių, kad būtų užfiksuotas NO<sub>x</sub> koncentracijos pokytis. Kai NO ir NO<sub>2</sub> koncentracijos buvo stabilizuotos, dujos iš oksidacijos reaktoriaus buvo nukreiptos į NaOH tirpalą. Tada NO ir NO<sub>2</sub> koncentracijos buvo išmatuotos naudojant dujų analizatorių. NO<sub>x</sub> koncentracijos matavimų rezultatai parodyti žemiau pateiktame paveikslėlyje.



9 pav. NO<sub>x</sub> pašalinimas NaOH tirpalu. (Temperatūra reaktoriuje 400 °C NaOH tirpalo koncentracija - 2 mol / l) [17]

Kaip matome NO oksidacijos efektyvumas siekia 53,8 %, o NO<sub>2</sub> koncentracija šiek tiek mažesnė nei NO. NaOH tirpalas buvo labai efektyvus absorbuojant NO<sub>x</sub>, kuris sumažėjo nuo ~ 150 mg/m<sup>3</sup> iki ~ 23 mg/m<sup>3</sup> ir taip buvo pasiektas apie 85 % NO<sub>x</sub> šalinimo efektyvumas, kuris prilygsta selektyvaus katalitinio dūmų valymo efektyvumui, tik ekonomiškiau. [17] straipsnyje gautas NO<sub>x</sub> šalinimo efektyvumas siekė ~ 70 %, šiame tyrime mažesnę efektyvumą galėjo lemti, tai jog NO oksidacijai buvo naudojamas kitas oksidatorius – natrio chloritas.

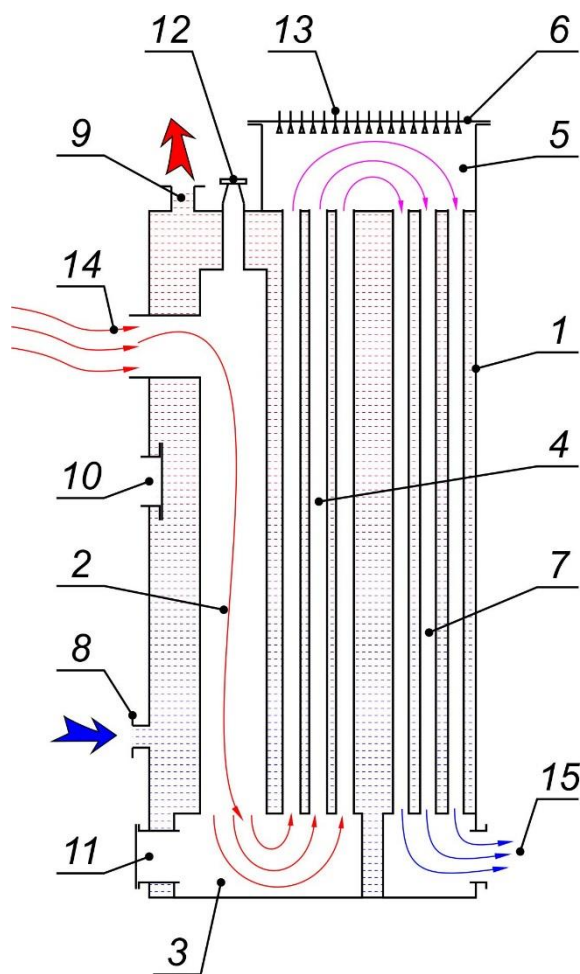
## 2. Tiriamojo darbo priemonės ir metodai

### 2.1 Jonavos šilumos tinklų „Girelės“ katilinė

Tiriamojo darbo eksperimentai buvo atliekami Jonavos šilumos tinklų „Girelės“ katilinėje. Joje įrengti trys biokuru kūrenami vandens šildymo katilai su kondensaciniu ekonomizaizeriu bendros 25 MW galios. Vieno katilo galia – 10 MW, kitų dviejų po 5 MW ir taip pat 5 MW galios kondensacinis ekonomizaizeris. Visą biokuro katilinės technologinę įrangą suprojektavo, pagamino, sumontavo ir eksploatacijai paruošė įmonės UAB „Enerstena“ specialistai.

#### Katilo konstrukcijos / veikimo principo aprašymas

10 pav. pateikta konstrukcinė katilo schema:



10 pav. Konstrukcinė katilo schema

Katilo korpusas sudarytas iš vandens dalies ir kaitinimo paviršių. Degimo produktai teka kaitravamzdžių viduje, o termofikacinis vanduo cirkuliuoja kaitravamzdžių išorėje. Degimo produktų judėjimo kelias katile (žr. 10 pav.):

- įėjimas į ugniavamzdį (poz. 14);
- ugniavamzdyje (1-a eiga) (poz. 2);
- reversinėje kameroje (poz. 3);



- 2 eigos dūmavamzdžiuose (poz. 4);
- viršutinėje reversinėje kameroje (poz. 5);
- 3 eigos dūmavamzdžiuose (poz. 7);
- dūmų kameroje.

Virš viršutinės reversinės kameros (poz. 5) vamzdelių yra izoliuotas dangtis (poz.6). Šioje kameroje degimo produktai, atėję iš antros ejos keičia tekėjimo kryptį įtekėdami į trečią eją. Kai dangtis nuimtas, galima pasiekti visus dūmavamzdžius ir lengvai juos išvalyti. Automatiniam vamzdžių pluošto valymui ant katilo dangčio yra sumontuota apšaudymo sistema suspaustu oru (poz. 13). Katilo vandens dalies apžiūrai yra sumontuotas vandens dalies apžiūros liukas (-ai) (poz. 10), vandens dalies apžiūros atvamzdžiai su aklėmis.

Katile taip pat sumontuota:

- vandens įėjimo atvamzdžiai (2 vnt) (poz. 8);
- vandens išėjimo atvamzdžiai (2 vnt) (poz. 9);
- drenažo atvamzdis;
- ugniavamzdžio apžiūros akis (poz.12);
- apatinės reversinės kameros apžiūros liukas (pelenų šalinimo liukas) (poz. 11).

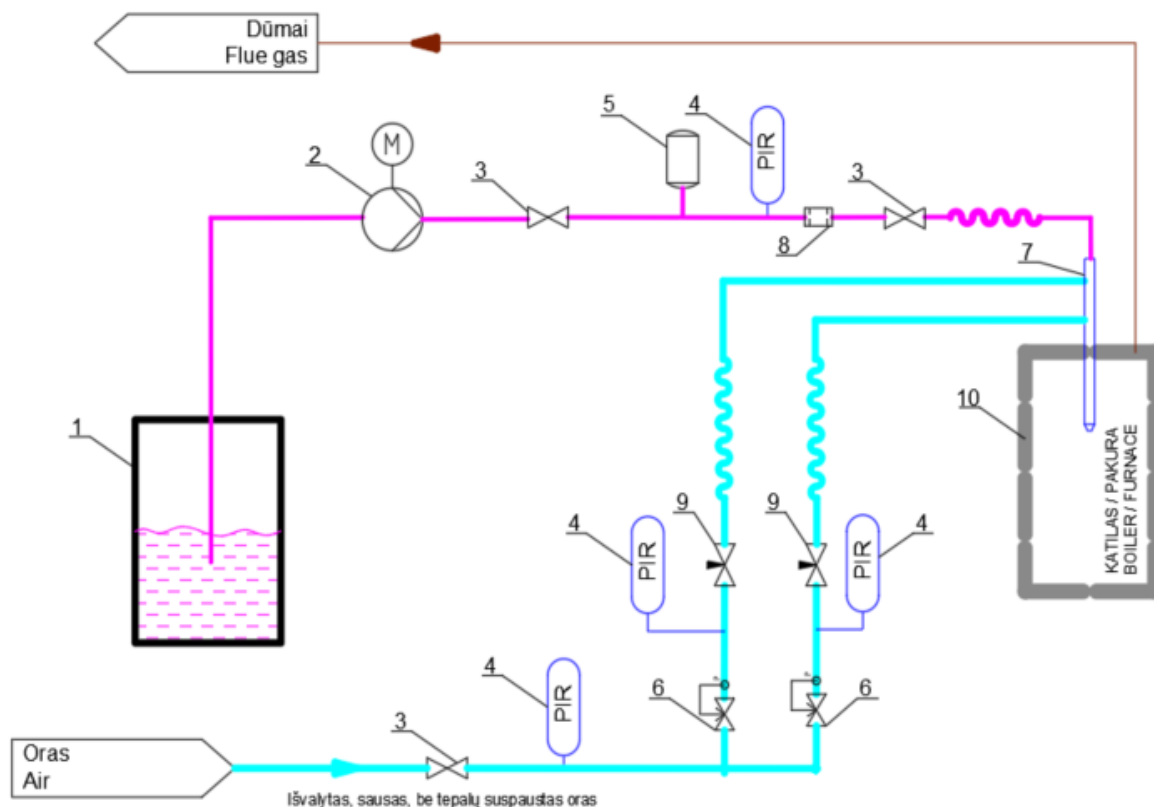
Katilo konstrukcija leidžia termofikacinio vandens įėjimą bei išėjimą prijungti skirtingose katilo pozicijose.

Vertikalaus, dūmvaamzdinio, trijų eigų katilo parametrai pateikti 2 lentelėje:

**2 lentelė. Katilo parametrai [20]**

<b>Parametrai</b>	
galia	5 MW
terpė	grupė 2 (vanduo)
darbinis slėgis	iki 25 bar
darbinė vandens temperatūra	iki 250 °C
mažiausia leistina vandens temperatūra įėjime į katilą	70°C
standartas	EN12953

## 2.2 Selektivaus nekatalitinio valymo schema



11 pav. Selektivaus nekatalitinio valymo schema

1 – reagento talpa; 2 – dozatorius; 3 – sklendės; 4 – slėgio jutiklis; 5 – išsiplėtimo indas; 6 – tiesioginio slėgio veikimo vožtuvas; 7 – purkštukas; 8 – mechaninis filtras; 9 – rankinės sklendės; 10 – katilas.

Reagentas dozatoriaus (2) pagalba dozuojamas iš (1) talpos į purkštuką (7), kuriame suspausto oro pagalba reagentas yra įpurškiamas į katilo kaitravamzdį. Suspaustas oras naudojamas ne tik reagento išpurškimui, bet ir purkštuko aušinimui.

## 2.3 Tyrimo metu naudota įranga

### 2.3.1 Dozatorius

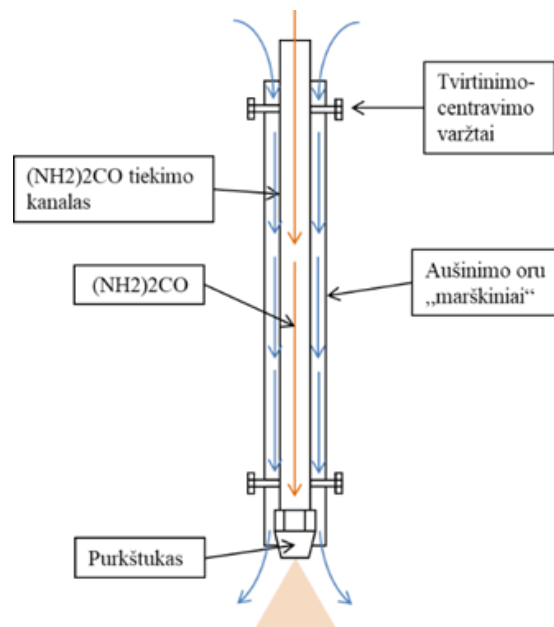
Tikslus reagento dozavimas yra labai svarbus, norint gauti patikimus rezultatus. Tyrimo metu buvo naudojami amoniako ( $\text{NH}_3$ ) ir karbamido ( $\text{NH}_2$ ) $_2\text{CO}$  tirpalai. Reagentai buvo dozuojami Grundfos SMART Digital dozatoriumi (12 pav.), kuris tiksliai dozuodavo nustatytą reagento kiekį. Šis dozatorius lengvai prižiūrimas ir valdomas. „Flow Monitor“ funkcija perspėja apie dozavimo proceso gedimus, o „AutoCal“ funkcija automatiškai perskaičiuoja siurblių, jei sistemos slėgis svyruoja. Šis dozatorius gali dozuoti iki 30l/h ir atlaikyti 16 bar slėgį. [21]



12 pav. Dozatorius Grundfos SMART Digital [21]

### 2.3.2 Reagento išpurškimo sistemos purkštukas

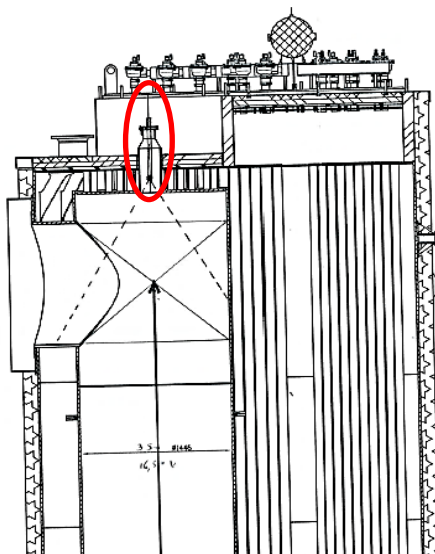
Reagentas išpurškiamas naudojant purkštuką. Esant aukštai sistemos reakcijos temperatūrai (950 - 1100 °C) yra rizika, kad tiekiamo reagento vandens dalis per greitai išgaruos ir likusio tirpalo koncentracija pasieks kritinę koncentraciją. Pasiekus kritinę koncentraciją reagentas pradės kristalizuotis ir užkimš ištekėjimo ertmę. Užsikimšus ištekėjimo ertmei slėgis tiekimo sistemoje pradės smarkiai augti dėl dozatoriaus sukuriama slėgio ir dėl karbamido tirpalo virimo tiekimo kanale. Virimo metu susikaupusios dujos gali pažeisti sistemos sandarumą. Būtina apsaugoti purkštuką ir visą reagento tiekimo sistemą nuo perkaitimo. Tam reikalingas specialus purkštuvo antgalis (13 pav.).



13 pav. Purkštuvo antgalio principinio pjūvio vaizdas [22]

Purkštuvo antgalį sudaro dvi pagrindinės dalys: 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 aušinimą į visų pusių užtikrina centruojantieji varžtai. Katile sukurama trauka dėl kurios atmosferos oras yra traukiamas per purkštovo orinio aušinimo kontūro kanalą. Tekėdamas oras perima šilumą nuo paviršių ir, pašildytas, yra įtraukiamas į katilą. Purkštovo montavimo vieta nurodyta 14 pav.



**14 pav. Purkštovo montavimo vieta katile [22]**

Purkštovas montuojamas katilo viršuje per apžiūros liuką. Purkštovo įleidimo gylis nustatomas objekte esant maksimaliai galiai ir matuojant purkštuko antgalio temperatūrą. Ji neturi viršyti 85 °C. Purkštuko užsikimšimas indikuojamas stebint apsauginio vožtuvo veikimą.

### **2.3.3 Dujų emisijos analizatoriai**

Išmetamų teršalų emisijos kiekiai, buvo matuojami specialioje tam pritaikytoje vietoje, tiesioje ortakio atkarpoje, kur per 4 – 5 D (D – ortakio skersmuo) iki paėmimo vietos ir per 3 – 4 D po paėmimo vietos nėra jokio dujų srauto trikdytojo (ventiliatoriaus, sklendės, alkūnės, ortakio susiaurėjimo ar plėtėjimo vietos ir pan.). Šioje vietoje buvo įkištas dujų analizatoriaus zondas. Tai galime pamatyti 15 pav.



**15 pav. Išmetamų teršalų emisijos matavimo vieta**

Išmetamieji dūmai buvo analizuojami su dujų analizatoriumi MULTILYZER STe (16 pav.). Analizatorius atlieka oro, dujų temperatūros ir slėgio matavimus. Taip pat matuoja: deguonies (O<sub>2</sub>), anglies monoksido (CO), azoto monoksido (NO) bei dioksidų (NO<sub>2</sub>), sieros dioksidų (SO<sub>2</sub>) koncentracijas. Be to, pagal užprogramuotas formules, gali išskaičiuoti anglies dioksidus (CO<sub>2</sub>), azoto oksidus (NO<sub>x</sub>), azoto oksidų, sieros dioksidų, anglies monoksido kiekį, prie pasirinkto deguonies kiekio (NO<sub>ref</sub>, NO<sub>2ref</sub>, NO<sub>xref</sub>, SO<sub>2ref</sub>, CO<sub>ref</sub>), degimo efektyvumą, perteklinio oro kiekį, nuostolius su dūmų dujomis.



**16 pav. Dujų analizatorius MULTILYZER STe su spausdintuvu EUROprinter**

Matavimo metu, prietaise esantis siurblys įtraukia analizuojamą degimo produktų mėginį pro filtrą ir kondensatorių, kad jis būtų išvalytas, nuo degimo produktuose, esančios drėgmės ir kietųjų dalelių. Vėliau dujos keliauja per elektrocheminius daviklius, kurie išanalizuoja mėginį ir pateikia rezultatus ekrane.

**3 lentelė. Dujų analizatoriaus MULTILYZER STe techniniai duomenys iš techninio paso [23]**

Parametras	Matavimo ribos	Paklaida	Skiriamoji geba
Temperatūra	(0 °C...+1000 °C)	±1 °C (0 °C...+300 °C) ±1 % nuo matuojamos vertės (virš +300 °C)	0,1 °C
O <sub>2</sub>	(0 %...21 %)	±0,2%	0,1 %
CO	(0 ppm...4000 ppm)	5 ppm (iki 50 ppm) 5% nuo matuojamos vertės (virš 50 ppm)	1 ppm
NO	(0 ppm...2000 ppm)	5 ppm (iki 50 ppm) 5% nuo matuojamos vertės (virš 50 ppm)	1 ppm

Gautiems rezultatams atspausdinti buvo naudojamas kompaktiškas, spausdintuvas EUROprinter, kuris buvo prijungtas prie dujų analizatoriaus MULTILYZER STe, (16 pav).

Gauti rezultatai yra pateikiami ppm vienetais (angl. parts per million), todėl gautus azoto oksidų kiekius reikia persiskaičiuojami į  $\text{mg}/\text{m}^3$  vienetus prie 6 % deguonies koncentracijos:

$$NOx \text{ mg}/\text{m}^3 (6\%O_2) = NOx \text{ ppm} \cdot 2,05 \cdot \left( \frac{21-6}{21-O_2\%} \right). \quad (21)$$

Čia: 6 – deguonies kiekis procentais, į kurį perskaičiuojamos išmatuotos reikšmės;

21 – atmosferoje esantis deguonies kiekis procentais;

$O_2$  % – degimo produktuose matavimo metu esantis deguonies kiekis procentais;

$NO_x$  ppm – dūmų analizatoriaus matuojamos  $NO_x$  reikšmės ppm.

Šis perskaičiavimas reikalingas, tam kad būtų įvertintas ir pašalinamas degimo produktų atskiedimas oru. Taip galima lengviau ir tiksliau įvertinti matavimo rezultatus, juose sumažinama oro pertekliaus įtaka.

Apskaičiuojant tyrime naudotos selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo sistemos efektyvumą naudojama ši formulė [24]:

$$\eta_{SNDV} = \frac{S_{1vid} - S_{2vid}}{S_{1vid}} \cdot 100\%. \quad (22)$$

Čia:  $\eta_{SNDV}$  – SNDV efektyvumas, procentais;

$S_{1vid}$  – vidutinės azoto oksidų koncentracijos be SNDV;

$S_{2vid}$  – vidutinės azoto oksidų koncentracijos su SNDV.

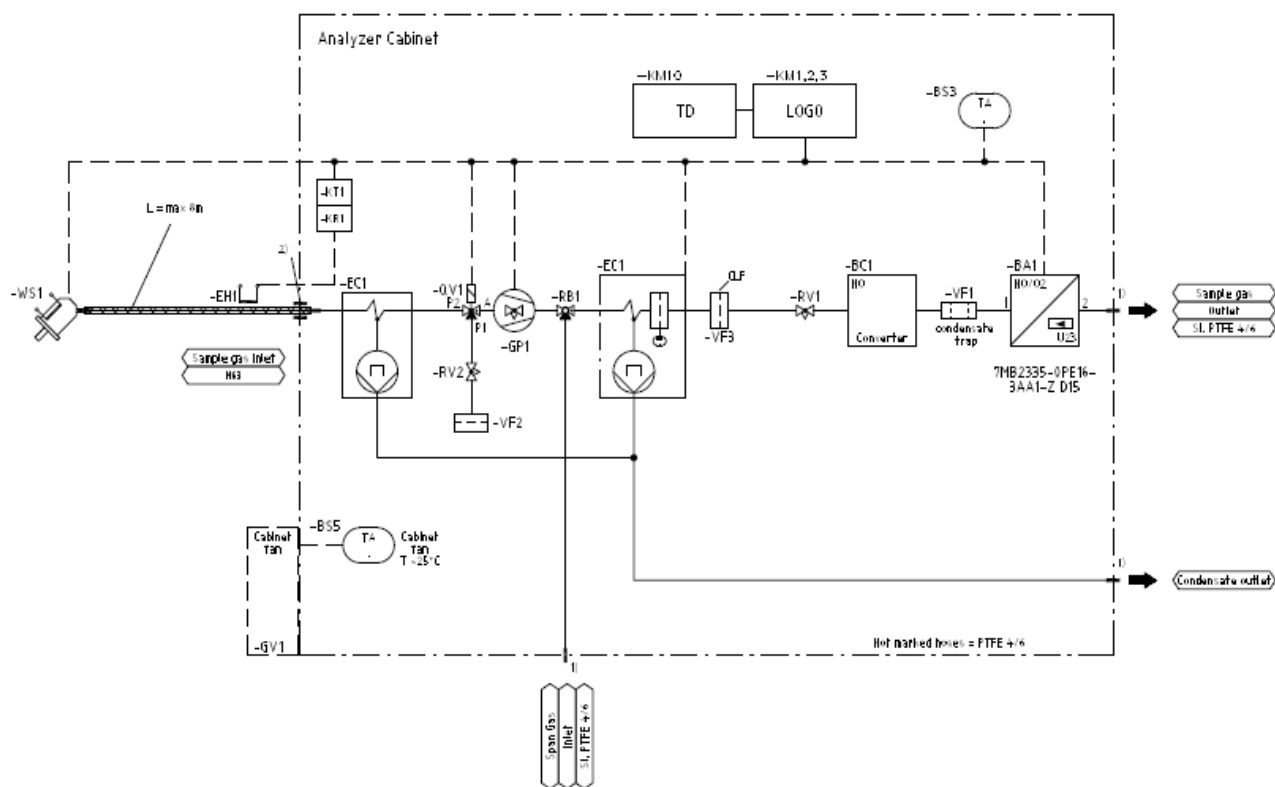
## 2.4 Automatinė SNDV sistema

Šiame skyriuje, trumpai aprašysiu automatinę selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo sistemą. Ją sudaro pagrindiniai du komponentai: analizės stovas ir mėginio zondo spinta. Analizės sistemoje yra „Siemens“ analizatoriai, „Siemens“ sistemos valdiklis ir mėginių paruošimo sistema. Analizatoriaus zondas sumontuotas mėginio ištraukimo taške – ortakyje. Zondo spintos schema pateikiama 17 pav.

Ji skirta ištraukti ir filtruoti karštus drėgnus degimo produktus iš ortakio. Zondo spintoje taip pat galima atlikti kalibravimą per zondą ir išpūsti zondo filtrą. Filtruojamas mėginys per siurblių traukiamas į analizės stovą per šildomą liniją, kad vanduo būtų pašalintas aušintuvu ir kiekybiškai įvertintas analizatoriumi. Sistema skirta išmatuoti iš anksto apibrėžtus azoto oksidų, anglies monoksido ir deguonies koncentracijų diapazonus.

Tiriami degimo produktai į pirmąjį paskirstymo dujų aušintuvo etapą įtraukiami naudojant matavimo dujų siurblių – GP1 ties zonu –WS1 per šildomą matavimo dujų liniją – EH1, kur jos atšaldomos iki apytiksliai 4 °C. Tada matavimo dujos per vožtuvą – QV1 ir 5 krypčių rutulinį vožtuvą – RB1 patenka į antrąjį aušinimo etapą, kuriame sumontuotas filtras. Kondensatas, susidaręs aušinimo etapuose, iš įmontuoto žarnos siurblio pašalinamas į kondensato surinkimo baką. [25]

Kondensato surinkimo rezervuare yra pripildymo lygio stebėjimo įtaisas –BS4, kuris siunčia pranešimą LOGO! kai pasiekiamas tam tikras lygis.



17 pav. SIEMENS CEMS schema [25]

SIEMENS CEMS analizės spintoje, kurioje dūmai paruošiami analizavimui yra trys svarbus prietaisai:

- elektrocheminė O<sub>2</sub> celė;
- NO konverteris, kuris dūmuose esantį NO<sub>2</sub> katalizatoriaus pagalba, konvertuoja į NO;
- NO DNIR celė, kuri matuoja NO ir konvertuoto NO sumą.

Dūmų analizei naudojamas SIEMENS ULTRMAT 23 dujų analizatorius, kuris matuoja įvairiausių komponentus, sugeriančius infraraudonųjų (IR) spindulių spektrą. Dujų ėminys nesiliečia su matavimo jutikliu, todėl jo negalima užteršti. Analizatoriaus pagrindiniai techniniai duomenys pateikiami 4 lentelėje.

4 lentelė automatinės SNDV sistemos analizatoriaus techniniai duomenys [26]

Matuojamų komponentų skaičius	Iki 3 + O <sub>2</sub> arba H <sub>2</sub> S
Matuojami komponentai	CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NO, SO <sub>2</sub> , SF <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
IR mažiausias matavimo diapazonas	0 – 50 vpm / 0 – 500 vpm
O <sub>2</sub> matavimo ribos	0 – 5 % / 0 – 25 % / 0 – 2 % / 0 – 100 %
H <sub>2</sub> S matavimo ribos	0 – 5 / 0 – 50 vpm

## 2.5 Reagento kiekio apskaičiavimo metodika

Normalizuotas stochiometrinis santykis (NSS) nusako reagento kiekį, reikalingą tiksliniam azoto oksidų redukavimui pasiekti. Remiantis reakcijų lygtimis (8) ir (10) teoriškai du molius NO<sub>x</sub> galima

pašalinti su vienu moliu karbamido arba dviem moliais amoniako. Praktiškai į katilo išmetamąsias dujas reikia sušvirkšti daugiau nei teorinis reagento kiekis, kad būtų pasiektas konkretus NO<sub>x</sub> sumažinimo lygis. Taip yra dėl reagento ir išmetamųjų dujų maišymo apribojimų (greičio kinetikos). [27, 28]

Amoniako kiekis reikalingas NO<sub>x</sub> neutralizuoti apskaičiuojamas taip:

Visų pirma, pagal (2.2 skyriuje) pateiktas reakcijos lygtis reikia suskaičiuoti amoniako ir azoto oksidų molines mases:

$$M(4NH_3) = 4(14 + (1 \cdot 3)) = 68 \text{ g/mol}; \quad (23)$$

$$M(6NO) = 6(14 + 16) = 180 \text{ g/mol}. \quad (24)$$

Skaičiavimo formulė:

$$m_{NH_3} = \frac{X_{NO} \cdot M(4NH_3)}{M(NO)} = \frac{190 \cdot 68}{180} = 71,8 \text{ mg/m}^3. \quad (25)$$

„Girelės“ katilinėje išmatuota vidutinė NO vertė – 190mg/m<sup>3</sup> prie 6 % deguonies sausuose dūmuose.

čia:  $m_{NH_3}$  – amoniako kiekis skirtas neutralizuoti 1 m<sup>3</sup> esančias NO koncentracijas, mg/m<sup>3</sup>;

$X_{NO}$  – azoto oksido koncentracija dūmuose (išmatuojama tyrimo metu), mg/Nm<sup>3</sup>;

$M(4NH_3)$  – amoniako molinė masė, mg/mol;

$M(NO)$  – azoto oksido molinė masė, mg/mol.

Amoniako kiekis, reikalingas SO<sub>3</sub> neutralizuoti apskaičiuojamas taip:

Reakcijos lygtis:



Pagal pateiktas reakcijos lygtis reikia suskaičiuoti amoniako ir SO<sub>3</sub> molines mases:

$$M(2NH_3) = 2(14 + (1 \cdot 3)) = 34 \text{ g/mol}; \quad (27)$$

$$M(SO_3) = 32 + (16 \cdot 3) = 80 \text{ g/mol}; \quad (28)$$

Skaičiavimo formulė:

$$m_{NH_3} = \frac{X_{SO_3} \cdot M(2NH_3)}{M(SO_3)} = \frac{50 \cdot 34}{80} = 21,3 \text{ mg/m}^3. \quad (29)$$

„Girelės“ katilinėje išmatuota vidutinė SO<sub>3</sub> vertė – 50mg/m<sup>3</sup> prie 6 % deguonies sausuose dūmuose

čia:  $m_{NH_3}$  – amoniako kiekis skirtas neutralizuoti 1 m<sup>3</sup> esančias SO<sub>3</sub> koncentracijas, mg/m<sup>3</sup>;

$X_{SO_3}$  – SO<sub>3</sub> koncentracija dūmuose (išmatuojama tyrimo metu), mg/Nm<sup>3</sup>;

$M(2NH_3)$  – amoniako molinė masė, mg/mol;

$M(SO_3)$  – sieros trioksido molinė masė, mg/mol.



## Amoniako kiekio perskaičiavimas į karbamido vandeninio tirpalo kiekį

Sieros trioksido ir azoto oksido emisijos skaičiuotos prie normalinių sąlygų, sausuose dūmuose, prie 6 % deguonies. Remiantis FlueGas programa 10 MW galios katilo sausų dūmų kiekis normalinėms sąlygoms yra 15363 m<sup>3</sup>/h. Sudėjus azoto oksidų ir sieros trioksido neutralizacijai skirtus amoniako kiekius gauname 93,1 mg amoniako vienam kubiniam metrui dūmų.

Remiantis reakcijos lygtimi, gauname, kad 1 kg karbamido vandeninio tirpalo yra 0,181 kg amoniako. Tai reiškia, kad vienam kubiniam metrui dūmuose esančių NO<sub>x</sub> ir SO<sub>3</sub> emisijų neutralizavimui reikia 514 mg karbamido vandeninio tirpalo. Žemiau pateikiame karbamido vandens tirpalo sąnaudų lentelę (5 lentelė).

### 5 lentelė. Karbamido tirpalo (32 %) sąnaudos

Tirpalo sąnaudos, kg		Išlaidos, Eur*
Per valandą	7,90	2,4
Per parą	190	57
Per mėnesį	5 700	1 700
Per metus**	68 400	20 500
MWh	0,790	0,24

\* - priimama rinkos kaina 0,3 Eur/kg [29]

\*\* - katilo darbo laikas 8760 valandų per metus.

Išlaidos reagentui skaičiuojamos remiantis mažmeninėmis rinkos kainomis. Perkant didelius kiekius fasavimo ir logistikos kainos dedamoji gali sumažinti didmeninę kainą kelis kartus.

### 3. Eksperimentiniai tyrimai ir analizė

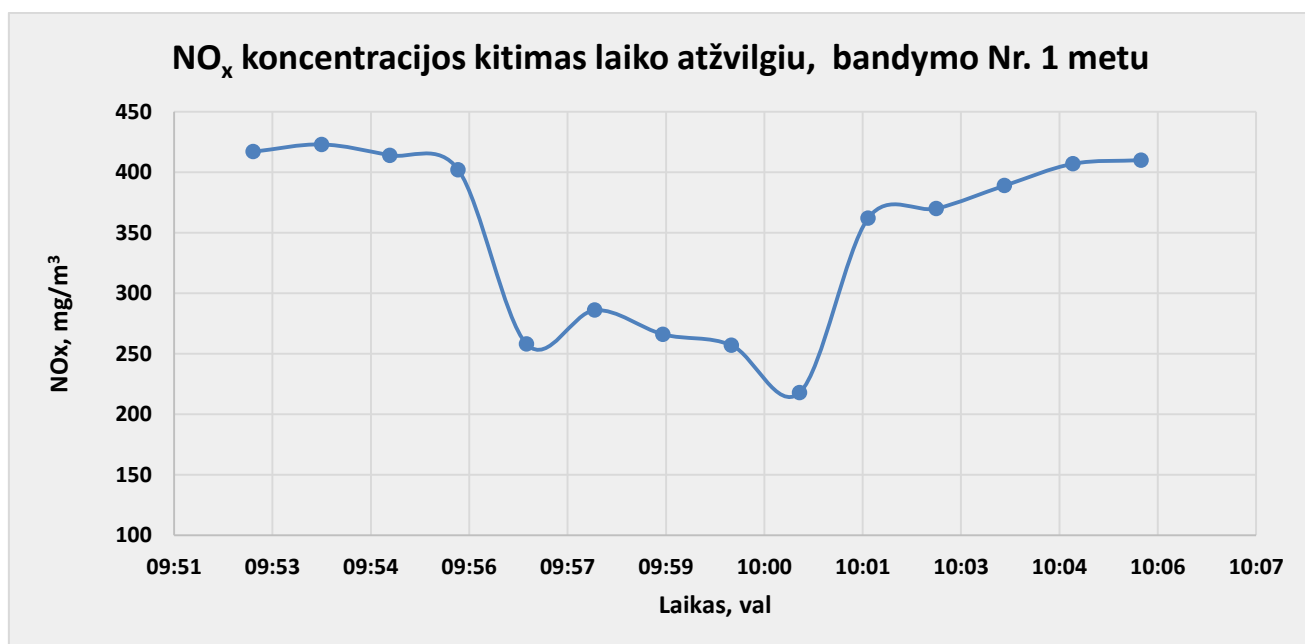
Biokuro degimo metu susidarančių azoto oksidų  $\text{NO}_x$  kiekiams mažinti yra daug būdų ir priemonių. Tiriamajame darbe analizuojamas selektyvus nekatalitinis dūmų valymo metodas. Tyrime buvo naudojami skirtingi reagentai: amoniako vandeninis tirpalas ( $\text{NH}_3$ ) ir karbamido ( $\text{NH}_2$ ) $_2\text{CO}$  tirpalas. Tyrimo metu buvo stebima, kaip keičiasi  $\text{NO}_x$  koncentracijos, keičiant katilo parametrus (temperatūra), taip pat stebėta, kokią įtaką azoto oksidų šalinimo efektyvumui turi įpurškiamo reagento kiekis bei koncentracija. Vėliau tyrimo metu gauti duomenys buvo analizuojami.

#### 3.1 Amoniako ir karbamido tirpalų efektyvumo palyginimas

Šių bandymų metu reagentai buvo įpurškiami, esant skirtingoms degimo produktų temperatūroms. Amoniakas ir karbamidas visuose bandymuose buvo dozuojamas pastoviu kiekiu – 11 l/h. Temperatūra buvo nustatoma valdiklyje, pagal kurį valdosi recirkuliacinio dūmsiurbio apkrovimas. Kuo žemesnė temperatūra buvo nustatoma, tuo daugiau dūmų reikėdavo recirkuliuoti. Nustačius reikiamą temperatūrą, stebėta, kaip azoto oksidų koncentracijos kinta laike po įpurškimo, taip pat stebėta prie kokios temperatūros, reagentai gali pasiekti maksimalų azoto oksidų išvalymo efektyvumą.

#### Bandymai su karbamidu

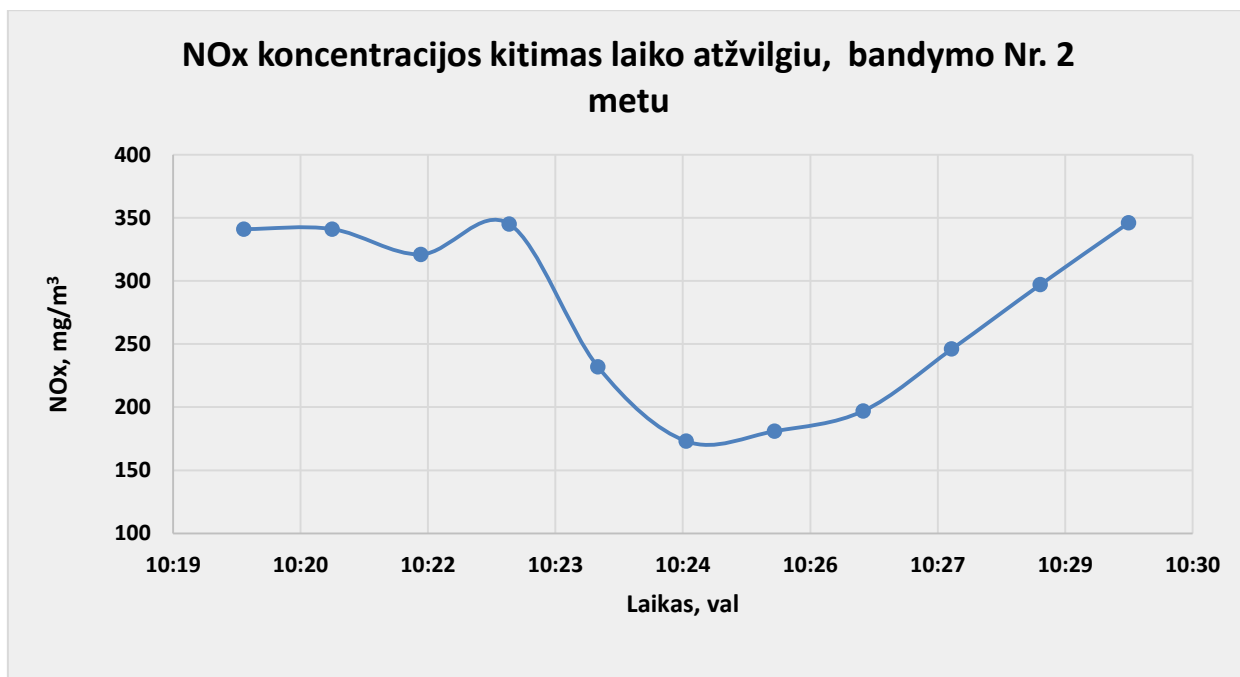
Pirmiausiai, bandymai buvo atliekami su karbamidu, prie skirtingų temperatūrų, visi bandymai atlikti įpurškiant vienodą kiekį reagento. Pirmasis bandymas buvo atliktas, esant 1100°C temperatūrai. Pagal gautus dujų analizatoriaus parodymus, nubraižomas grafikas, kuriame matome kaip kinta  $\text{NO}_x$  koncentracijos laiko atžvilgiu:



18 pav.  $\text{NO}_x$  koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su karbamidu (1100 °C)

Iš grafiko matyti, jog vidutiniai išmetami  $\text{NO}_x$  kiekiai, prieš įpurškiant karbamidą buvo apie 414  $\text{mg/m}^3$ , o įpurškus reagentą  $\text{NO}_x$  kiekiai vidutiniškai sumažėjo iki 257  $\text{mg/m}^3$ , o tai yra apie 1,6 karto mažesnės emisijos. Azoto oksidų išmetimų sumažėjimas truko apie 4 minutes, vėliau  $\text{NO}_x$  išmetimai palaipsniui išaugo iki 410  $\text{mg/m}^3$ .

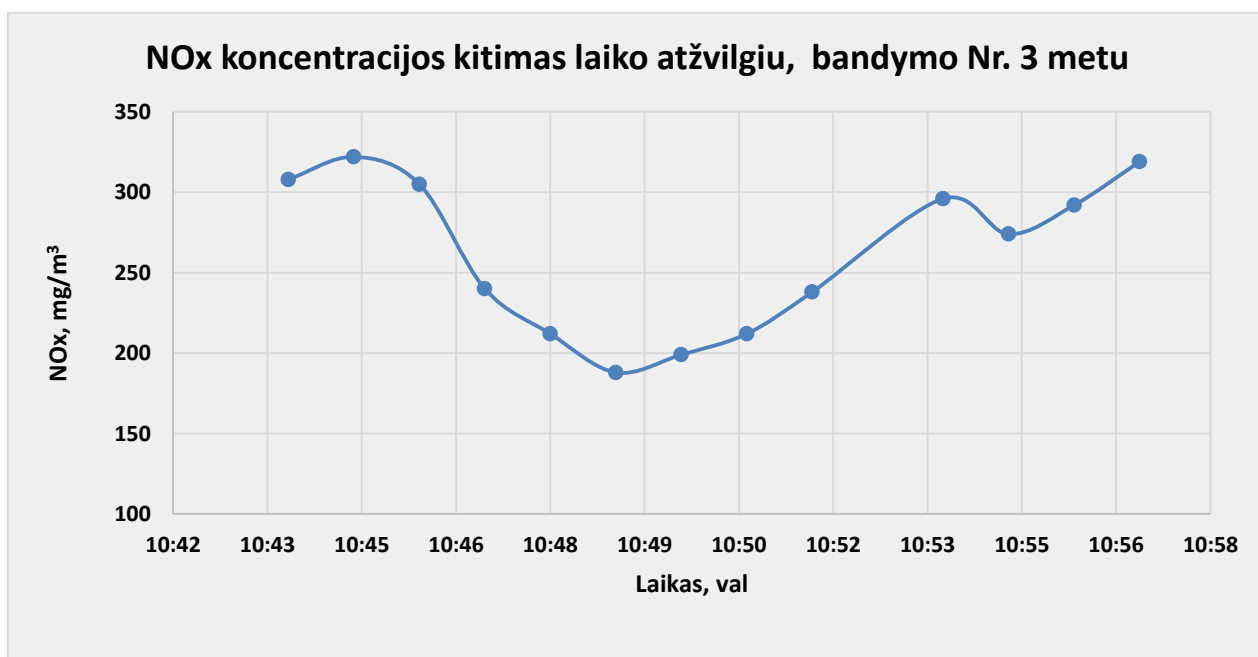
Antro bandymo metu karbamidas buvo įpurškamas, esant 1050°C. Pagal gautus dujų analizatoriaus parodymus nubraižomas grafikas, kuriame matome kaip kinta NO<sub>x</sub> koncentracijos laiko atžvilgiu:



19 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su karbamidu (1050 °C)

Iš grafiko matyti, jog vidutiniai išmetami NO<sub>x</sub> kiekiai, prieš įpurškiant reagentą, buvo apie 337 mg/m<sup>3</sup>, o įpurškus karbamidą NO<sub>x</sub> kiekiai vidutiniškai sumažėjo iki 184 mg/m<sup>3</sup>, o tai yra apie 1,8 karto mažiau, negu buvo prieš įpurškiant. Azoto oksidų išmetimų sumažėjimas truko apie 2 minutes, vėliau NO<sub>x</sub> emisijos per 5 minutes išaugo iki 346 mg/m<sup>3</sup>.

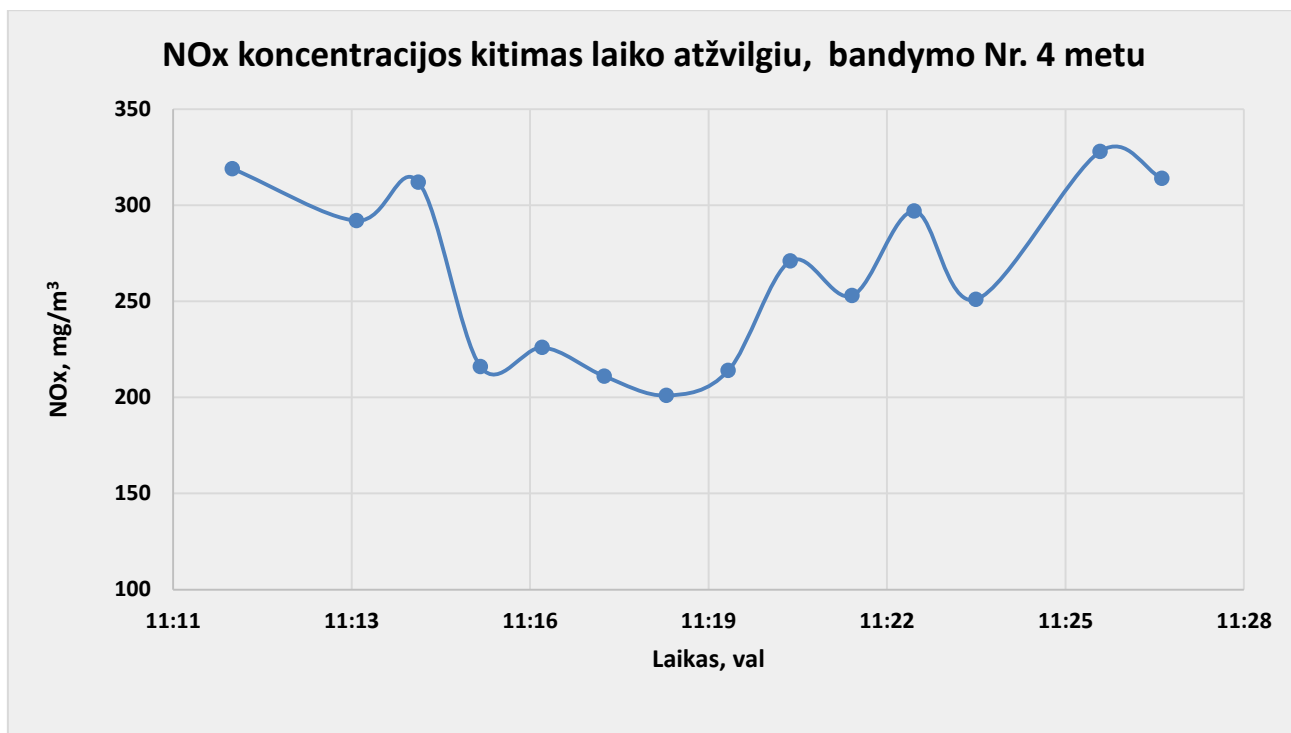
Trečio bandymo metu reagentas buvo įpurškamas, esant 1000°C. Pagal gautus dujų analizatoriaus parodymus nubraižomas grafikas, kuriame matome kaip kinta NO<sub>x</sub> koncentracijos laiko atžvilgiu:



20 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su karbamidu (1000 °C)

Iš grafiko matyti, kad jog vidutinės NO<sub>x</sub> koncentracijos, prieš įpurškiant reagentą, buvo apie 316 mg/m<sup>3</sup>, o įpurškus karbamidą, NO<sub>x</sub> koncentracijos vidutiniškai sumažėjo iki 203 mg/m<sup>3</sup>, o tai yra apie 1,56 karto mažiau negu buvo prieš įpurškiant. Azoto oksidų išmetimai mažėjo apie 3 minutes, o po 4 minučių jų koncentracijos vėl buvo panašios, kaip prieš įpurškimą.

Ketvirto bandymo metu reagentas buvo įpurškstas, esant 950°C. Pagal gautus dujų analizatoriaus parodymus, nubraižomas grafikas, kuriame matome kaip kinta NO<sub>x</sub> koncentracijos laiko atžvilgiu.

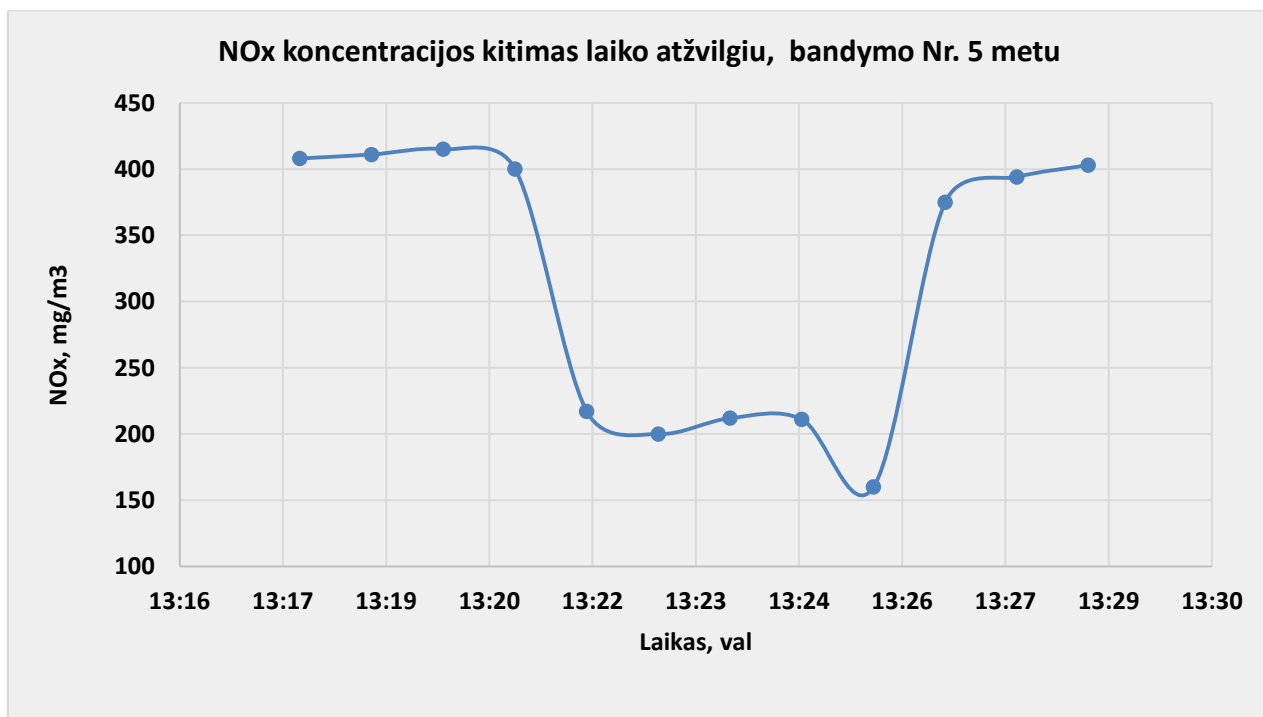


**21 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su karbamidu (950 °C)**

Iš grafiko matyti, kad vidutiniai išmetami NO<sub>x</sub> kiekiai, prieš įpurškiant karbamidą, buvo apie 308 mg/m<sup>3</sup>, o įpurškus reagentą NO<sub>x</sub> koncentracija vidutiniškai sumažėjo iki 214 mg/m<sup>3</sup>, o tai yra apie 1,44 karto mažiau, negu buvo prieš įpurškiant. Azoto oksidų sumažėjimas truko apie 3 minutes, vėliau NO<sub>x</sub> koncentracija pradėjo didėti.

### **Bandymai su amoniako vandeniniu tirpalu**

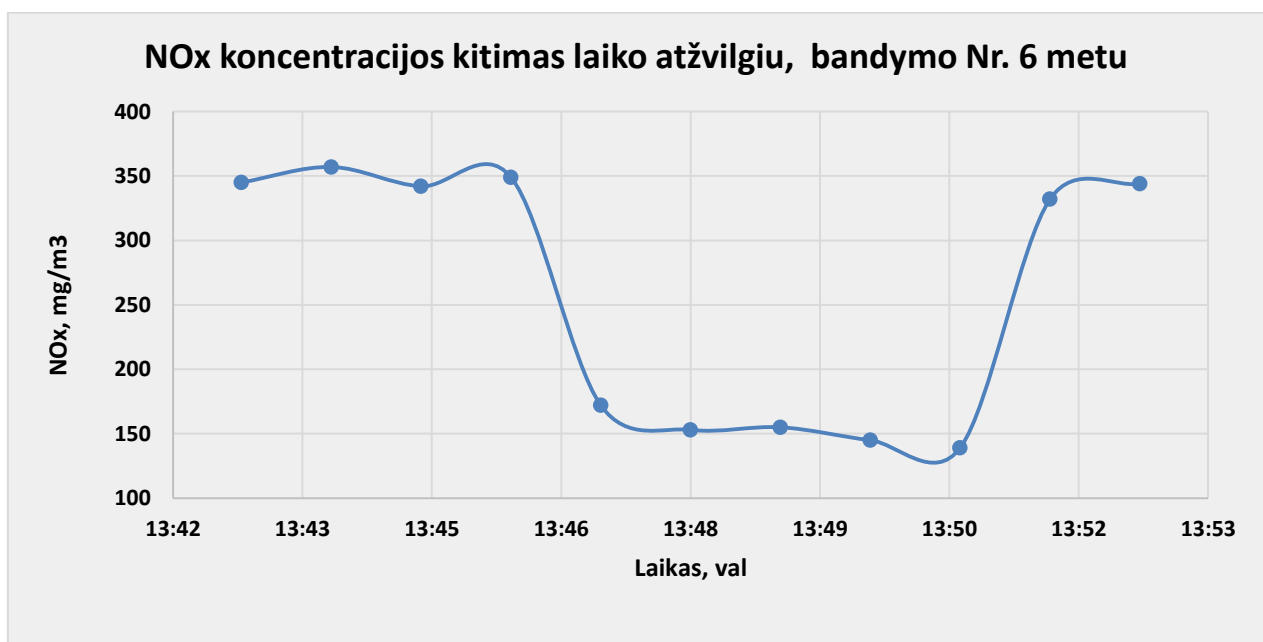
Penkto bandymo metu buvo įpurškiamas amoniako vandeninis tirpalas, esant 1100°C. Pagal gautus dujų analizatoriaus parodymus, nubraižomas grafikas, kuriame matome kaip kinta NO<sub>x</sub> koncentracijos laiko atžvilgiu.



**22 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su amoniako vandeniniu tirpalu (1100 °C)**

Iš grafiko matyti, kad vidutiniai išmetami NO<sub>x</sub> kiekiai, prieš įpurškiant amoniako vandeninį tirpalą, buvo apie 409 mg/m<sup>3</sup>, o įpurškus reagentą NO<sub>x</sub> koncentracija sumažėjo vidutiniškai iki 210 mg/m<sup>3</sup>, o tai yra ~1,95 karto mažiau, negu buvo prieš įpurškiant amoniako vandeninį tirpalą. Azoto oksidų mažėjimas truko apie 2 minutes. Po 4 minučių NO<sub>x</sub> koncentracija išaugo iki ~390 mg/m<sup>3</sup>.

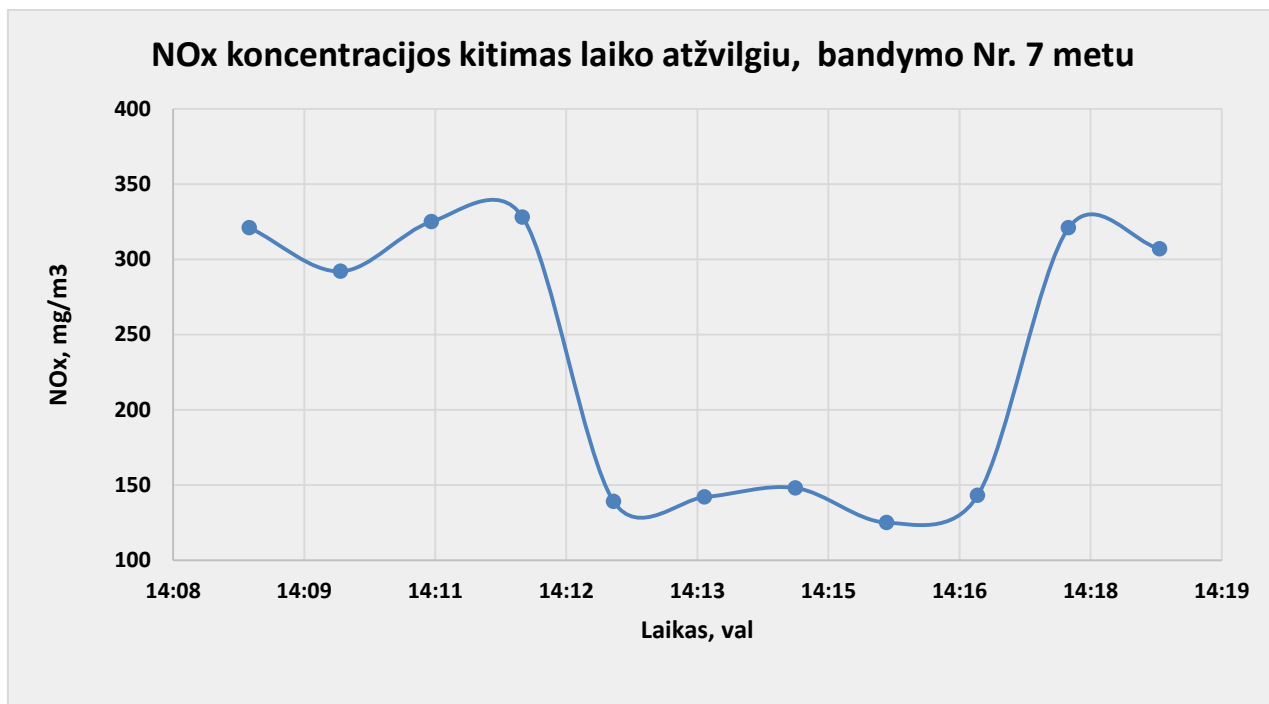
Šešto bandymo metu buvo įpurškiamas amoniako vandeninis tirpalas, esant 1050°C. Pagal gautus dujų analizatoriaus parodymus, nubraižomas grafikas, kuriame matome kaip kinta NO<sub>x</sub> koncentracijos laiko atžvilgiu.



**23 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su amoniako vandeniniu tirpalu (1050 °C)**

Iš grafiko matyti, kad vidutinė azoto oksidų koncentracija prieš įpurškiant amoniako vandenį tirpalą, buvo apie  $348 \text{ mg/m}^3$ , o įpurškus reagentą  $\text{NO}_x$  koncentracija sumažėjo iki  $184 \text{ mg/m}^3$ , o tai yra ~ 1,89 karto mažiau negu buvo prieš įpurškiant amoniako vandeninį tirpalą. Azoto oksidų mažėjimas truko apie 2 minutes. Po 4 minučių  $\text{NO}_x$  koncentracija išaugo iki ~  $338 \text{ mg/m}^3$ .

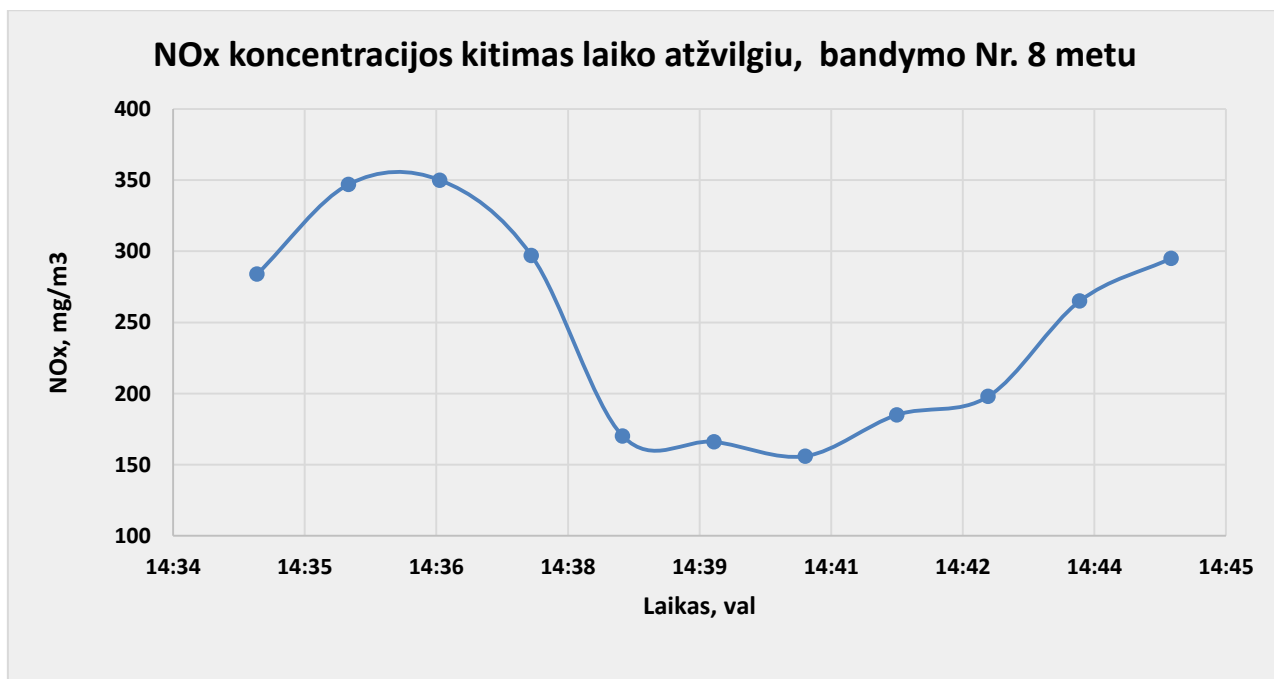
Septinto bandymo metu buvo įpurškiamas amoniako vandeninis tirpalas, esant  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pagal gautus dujų analizatoriaus parodymus, nubraižomas grafikas, kuriame matome kaip kinta  $\text{NO}_x$  koncentracijos laiko atžvilgiu.



**24 pav.  $\text{NO}_x$  koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su amoniako vandeniniu tirpalu ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

Iš grafiko matyti, kad vidutiniai išmetami  $\text{NO}_x$  kiekiai, prieš įpurškiant amoniako vandeninį tirpalą, buvo apie  $312 \text{ mg/m}^3$ , o įpurškus reagentą  $\text{NO}_x$  koncentracija sumažėjo iki  $139 \text{ mg/m}^3$ , o tai yra 2,25 karto mažiau negu buvo prieš įpurškiant amoniako vandeninį tirpalą. Azoto oksidų mažėjimas truko apie 1 minutę. Po 4 minučių  $\text{NO}_x$  koncentracija pradėjo didėti ir išaugo iki ~  $314 \text{ mg/m}^3$ .

Aštunto bandymo metu buvo įpurškiamas amoniako vandeninis tirpalas, esant  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pagal gautus dujų analizatoriaus parodymus, nubraižomas grafikas, kuriame matome kaip kinta  $\text{NO}_x$  koncentracijos laiko atžvilgiu.



**25 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu su amoniako vandeniniu tirpalu (950 °C)**

Iš grafiko matyti kad vidutiniai išmetami NO<sub>x</sub> kiekiai, prieš įpurškiant amoniako vandeninį tirpalą, buvo apie 320 mg/m<sup>3</sup>, o įpurškus reagentą NO<sub>x</sub> koncentracija sumažėjo iki 169 mg/m<sup>3</sup>, o tai yra 1,89 karto mažiau negu buvo prieš įpurškiant amoniako vandeninį tirpalą. Azoto oksidų mažėjimas truko apie 2 minutes. Po 2 minučių NO<sub>x</sub> koncentracija pradėjo didėti, tačiau ne taip greitai, kaip prieš tai darytuose bandymuose.

Lentelėse pateiktos vidutinės matavimų rezultatų reikšmės be selektyvaus nekatalatinio dūmų valymo ir įpurškiant reagentus, keičiantis temperatūroms.

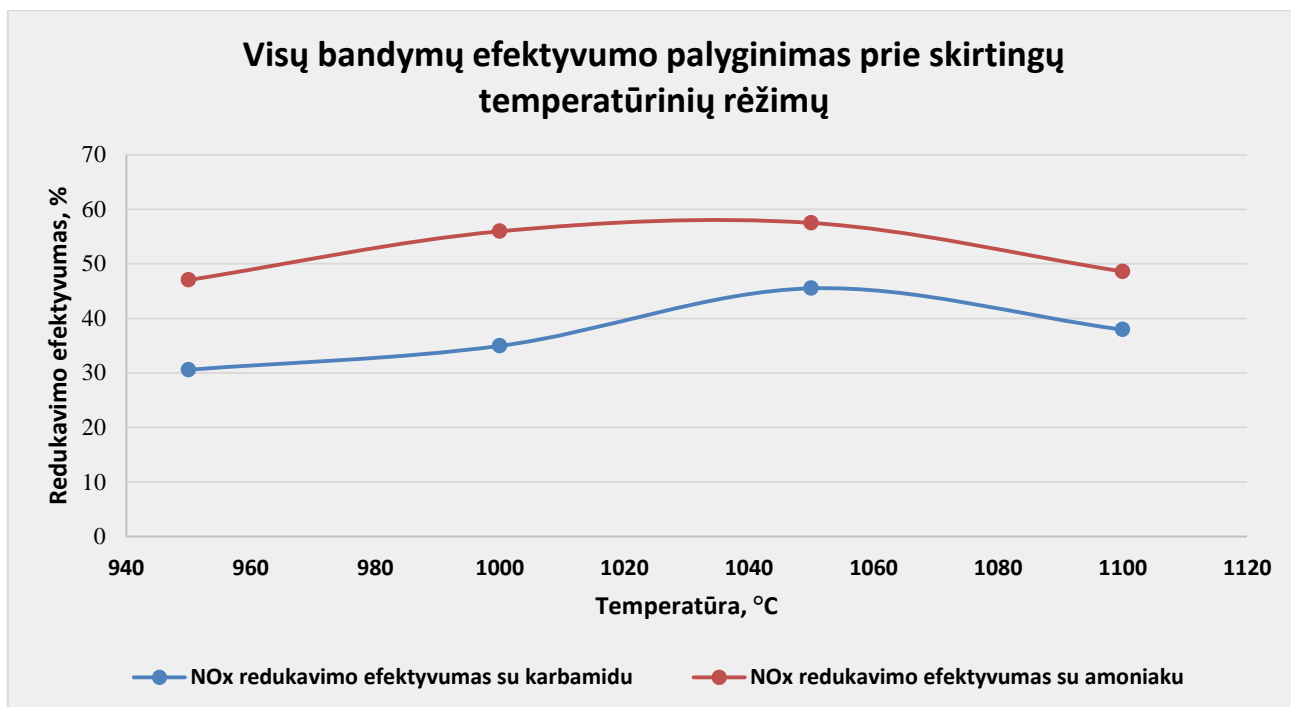
**6 lentelė. NO<sub>x</sub> išmetimai su (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO ir be jo**

	Temperatūra, °C	NO <sub>x</sub> , mg/m <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> , %	Dūmų temperatūra, °C	CO, ppm	Purkštuko įleidimo gylis, mm	Nusistovėjusi purkštuko temperatūra, °C	Išpurškimo manometrinis slėgis, bar	NO <sub>x</sub> redukavimo efektyvumas, °C
	1101,9	414,00	6,925	128,75	10	480	37	3	-
Su (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	1101,9	257,00	6,68	128,40	14	480	37	3	37,92
	1046,3	337,00	6,86	133,50	10	480	39	3	-
Su (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	1046,3	183,67	6,40	133,62	10	480	39	3	45,50
	1000,0	311,67	6,37	133,00	10	480	40	3	-
Su (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	1000,0	202,75	6,48	134,00	10	480	40	3	34,95
	950,9	307,67	6,77	133,00	10	480	40	3	-
Su (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	950,9	213,60	6,58	136,4	10	480	40	3	30,57

7 lentelė. NO<sub>x</sub> išmetimai su NH<sub>3</sub> ir be jo

	Temperatūra, °C	NO <sub>x</sub> , mg/m <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> , %	Dūmų temperatūra, °C	CO, ppm	Purkštuko įleidimo gylis, mm	Nusistovėjusi purkštuko temperatūra, °C	Išpurškimo manometrinis slėgis, bar	NO <sub>x</sub> redukavimo efektyvumas, °C
	1101,9	408,5	6,98	131,5	10	480	32,0	3	-
Su NH <sub>3</sub>	1101,9	210,0	6,73	133,0	10	480	32,0	3	48,59
	1046,3	348,3	6,70	133,5	10	480	37,0	3	-
Su NH <sub>3</sub>	1046,3	183,7	6,40	133,6	10	480	37,0	3	57,50
	1000,0	311,7	6,37	133,0	10	480	40,0	3	-
Su NH <sub>3</sub>	1000,0	139,4	6,44	134,4	10	480	40,0	3	55,96
	950,9	319,5	6,78	133,8	10	480	36	3	-
Su NH <sub>3</sub>	950,9	169,3	6,63	136,5	10	480	36	3	47,03

Pagal lentelėje pateiktus visų bandymų duomenis, nubraižomas grafikas (26 pav.), kaip keičiasi NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumas, kintant temperatūriniais režimams:



26 pav. NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumas, kintant temperatūrai

Kaip matome, naudojant karbamidą blogiausias NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumas buvo tuomet, kai temperatūra buvo žemiausia – 950,9 °C. Didėjant temperatūrai, didėja ir azoto oksidų redukavimo efektyvumas. Jis didėja iki, kol pasiekia optimalią temperatūrą – 1046,3 °C, jai esant efektyvumas yra aukščiausias ir siekia 45,50 %. Toliau didinant, temperatūrą, efektyvumas mažėja. Naudojant amoniako vandeninį tirpalą, dūmų išvalymo efektyvumas taip pat buvo blogiausias, esant – 950,9 °C temperatūrai. Nuo 1000 °C iki 1046,3 °C redukavimo efektyvumas pats aukščiausias ir siekia apie 57 %. Dar labiau didinant temperatūrą, efektyvumas sumažėja iki 48,59 %.

Iš grafiko taip pat galime daryti išvadą, jog karbamidą azoto oksidų šalinimo efektyvumu negali pilygti amoniakui. Jis platesniame temperatūrų diapazone pašalina, dūmuose esančius NO<sub>x</sub>. Tačiau nors karbamidą ir mažiau efektyvus, bet jis yra netoksiškas, mažiau lakus skystis, kurį galima saugiau laikyti ir naudoti.



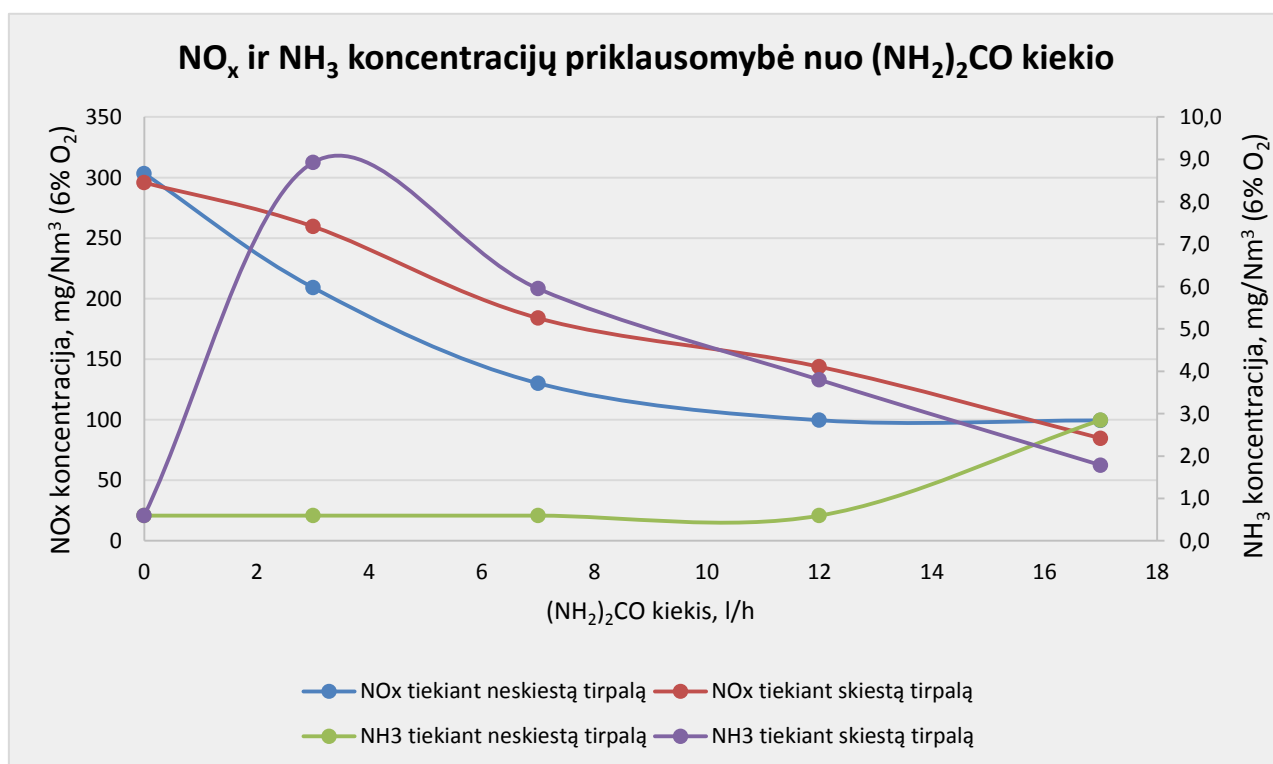
### 3.2 NO<sub>x</sub> mažinimo efektyvumas nuo karbamido tirpalo atskiedimo

Šio bandymo metu buvo analizuojama, kokią įtaką azoto oksidų mažinimo efektyvumui turi karbamido atskiedimas su vandeniu. Gauti rezultatai buvo palyginami su neskiesto tirpalo rezultatais. Visų bandymų metu buvo išlaikoma pastovi temperatūra – ~1040 °C. Skiestas reagentas visų bandymų metu buvo dozuojamas 17 l/h debitu, tik buvo keičiamas karbamido kiekis jame. Jis buvo keičiamas tokiomis proporcijomis: ~ 17,5 % karbamido (3 l), ~ 41,2% karbamido (7 l), ~ 70,6 % (12 l) likusią dalį tirpalo visuomet sudarydavo vanduo. Tyrimo metu vidutinė dūmų temperatūra buvo – 136,9 °C, vidutinis deguonies kiekis – 8,4 %. Taip pat stebėjome, išmetamus amoniako kiekius. 8 Lentelėje pateikti vidutiniai matavimo metu gauti duomenys, perskaičiuoti prie 6 % deguonies (pagal 21 formulę).

8 lentelė. NO<sub>x</sub> ir NH<sub>3</sub> išmetimai, su skiestu ir neskiestu reagentu

Karbamido kiekis, l/h	0	3	7	12	17
NO <sub>x</sub> tiekiant neskiestą tirpalą, mg/Nm <sup>3</sup>	303	209	130	100	99
NO <sub>x</sub> tiekiant skiestą tirpalą, mg/Nm <sup>3</sup>	296	260	184	144	85
NH <sub>3</sub> tiekiant neskiestą tirpalą, , mg/Nm <sup>3</sup>	0,6	0,6	0,6	0,6	2,9
NH <sub>3</sub> tiekiant skiestą tirpalą, , mg/Nm <sup>3</sup>	0,6	8,9	6,0	3,8	1,8

Pagal gautas tyrimo vidutines reikšmes, pateikiamas grafikas, kuriame matomi azoto oksidų ir amoniako išmetimai, keičiant reagento, kiekį ir koncentraciją.



27 pav. NO<sub>x</sub> ir NH<sub>3</sub> koncentracijų priklausomybė nuo (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO kiekio

Iš grafiko matyti, jog įpurškus 3l skiesto reagento, NH<sub>3</sub> koncentracijos buvo 9 %, kai tuo tarpu neskiesto – 0,6 %, o tai yra 15 kartų daugiau. Padidinus skiesto tirpalo koncentraciją iki 41,2 %, NH<sub>3</sub> koncentracija sumažėjo iki 6 %, kai tuo metu tiekiant 7l neskiesto tirpalo, koncentracija išliko tokia pati – 0,6 %. Padidinus koncentraciją iki 70,6 %, NH<sub>3</sub> iki 3,8 %, o tiekiant neskiestą tirpalą

išliko tokia pati – 0,6 %. Padidinus išpurškiamo reagento kiekį iki 17 l/h, azoto oksidų redukcija išliko beveik tokia pati, kaip ir išpurškiant 12 l/h, o amoniako koncentracija išaugo iki 2,9 %, tai reiškia, jog dalis amoniako liko nesureagavęs ir buvo išmetamas su dūmais į aplinką.

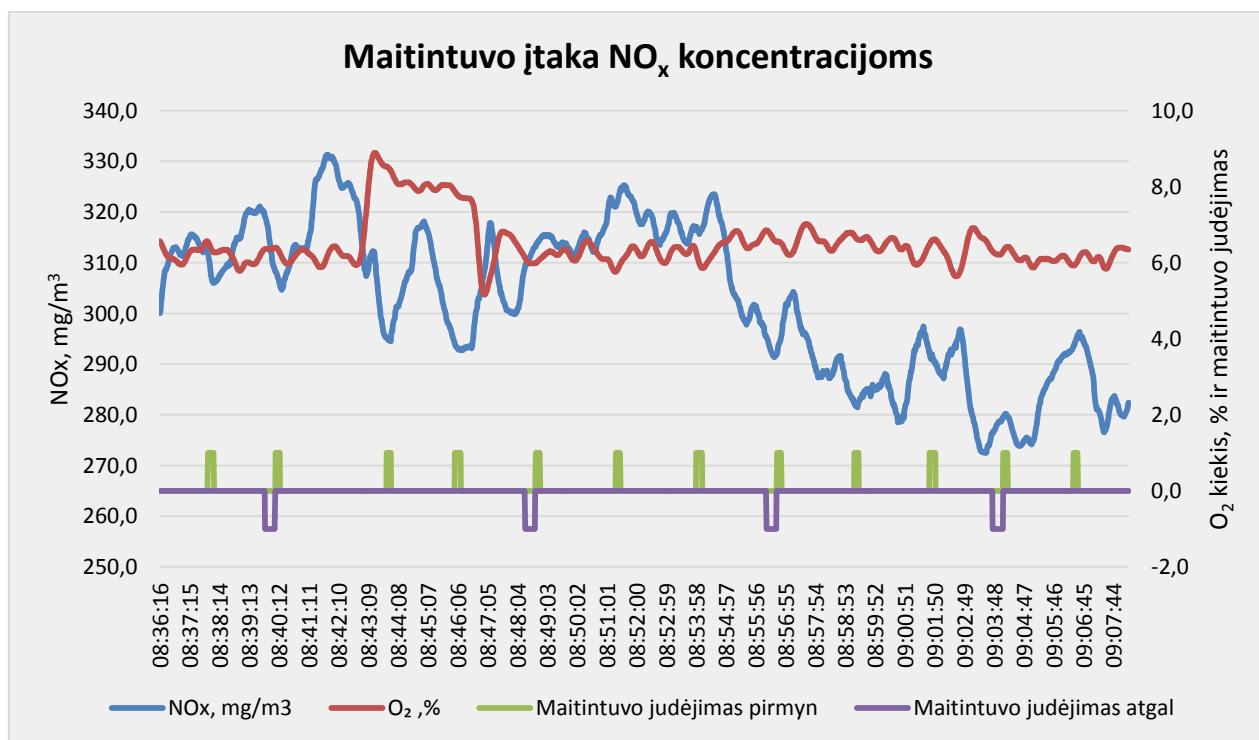
Taigi, iš šių bandymų galime daryti išvadą, jog selektyviam nekatalitiniam dūmų valymui geriau naudoti neskiestą tirpalą, nes tiekiant skiestą reagentą dalis amoniako likdavo nesureagavęs, o tai gali turėti neigiamos įtakos oro šildytuvo praėjimams, nes didelės NH<sub>3</sub> koncentracijos gali reaguoti su SO<sub>2</sub> ir SO<sub>3</sub> ir sudaryti amonio sulfatus, be to tiekiant neskiestą tirpalą pasiekiamas geresnis azoto oksidų redukavimo efektyvumas.

### 3.3 Automatinės įpurškimo sistemos tyrimas

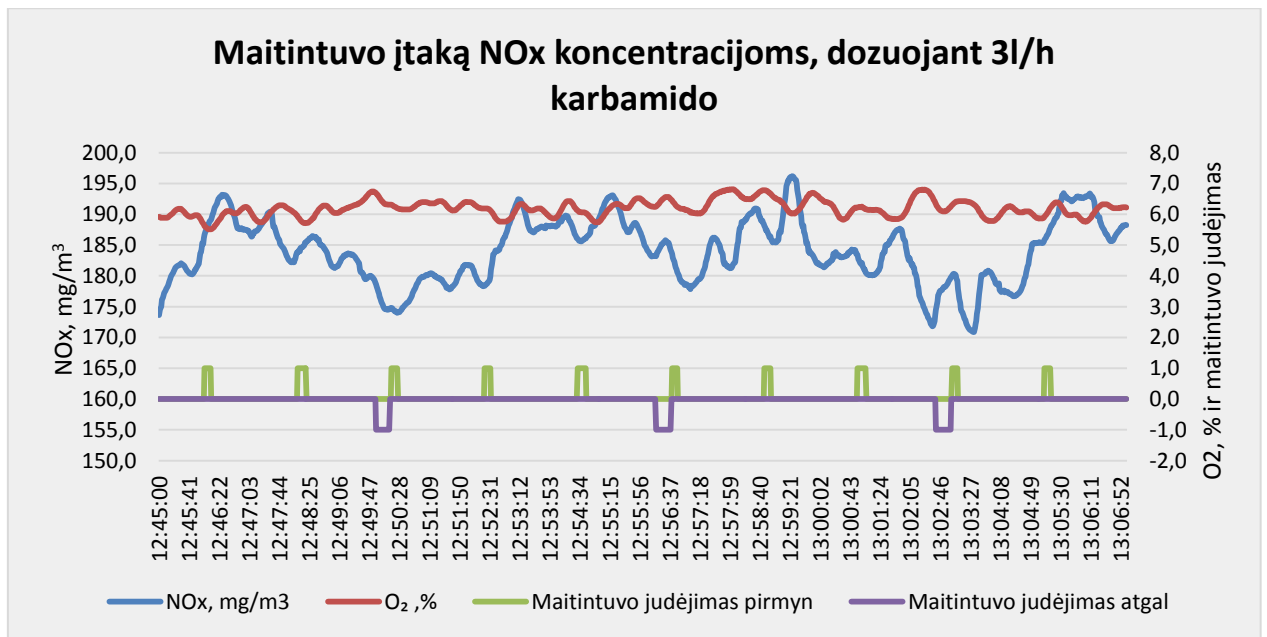
Jonavos šilumos tinklų „Girelės“ katilinėje atliktų tyrimų rezultatai buvo panaudoti, kuriant automatinę selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo įpurškimo sistemą, Olandijoje. Jiems ši sistema buvo reikalinga, dėl griežtų azoto oksidų išmetimo reikalavimų. Šią sistemą įrengė įmonė „Enerstena“ ir ją pavadino – „RedNOx“. Tai yra automatinė įpurškimo sistema, kur tirpalo kiekis matuojamas ir valdomas katilo valdymo sistemos, slėgį sudaro specialus reagentų siurblys, naudojamas specialių charakteristikų ir konstrukcijos purkštukas, azoto oksidus matuoja Siemens dūmų analizatorius ir perduoda duomenis valdymo sistemai, kas 1 sekundę.

#### 3.3.1 Maitintuvo įtaka NO<sub>x</sub> koncentracijai

Šio tyrimo metu, buvo analizuojama, kokią įtaką NO<sub>x</sub> koncentracijoms turi maitintuvas, katilui dirbant įprastai ir su selektyviu nekatalitiniu dūmų valymu, dozuojant 3l/h karbamido. Iš grafiko (27 pav.), matome, jog matintuvui judant į priekį, kuras įstumiamas į pakurą, dėl to palaipsniui pradeda didėti azoto oksidų koncentracijos. Taip yra dėl degančio kuro, iš kurio pradeda formotis NO<sub>x</sub>. Taip pat matosi, kad kai padidėjus deguonies koncentracijai, azoto oksidų koncentracija sumažėja.



28 pav. Maitintuvo įtaka NO<sub>x</sub> koncentracijoms, be selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo



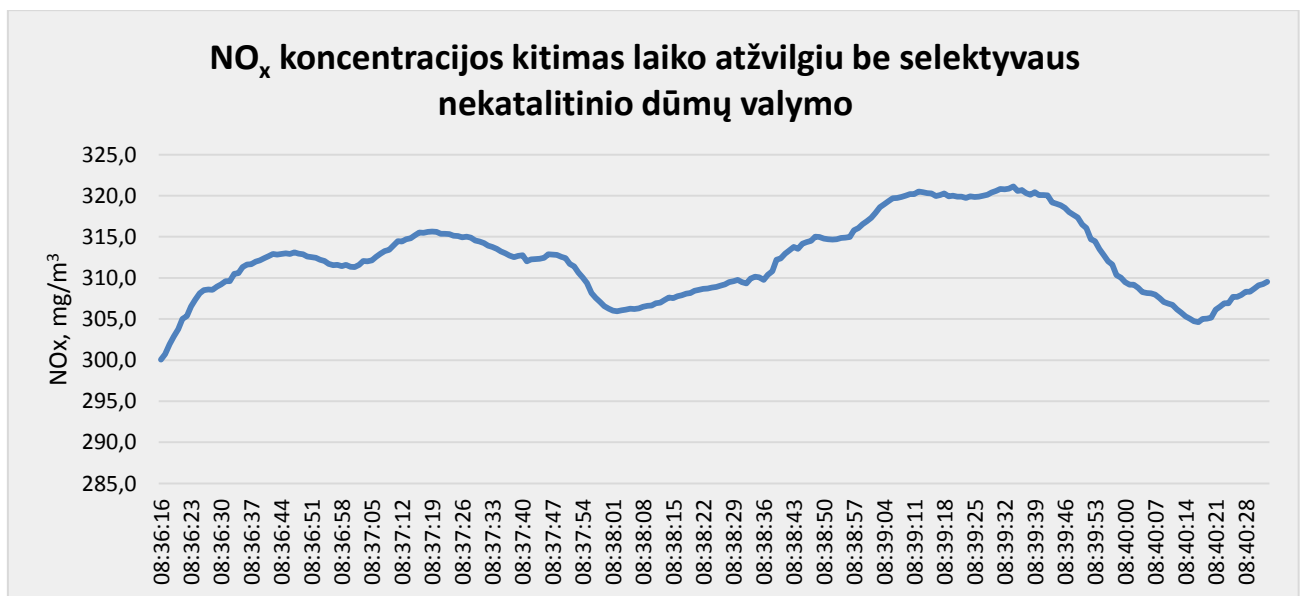
29 pav. Maitintuvo įtaka NO<sub>x</sub> koncentracijoms, dozuojant 3l karbamido

Šis grafikas stabilus, nes atliekant šį tyrimą deguonies koncentracijos buvo stabilesnės. Jame taip pat, kaip ir prieš tai buvusiame grafike matome azoto oksidų koncentracijos padidėjimą, tuomet kai kuras paduodamas į pakurą.

### 3.3.3 Jonavos „Girelės“ katilinės bandymų rezultatų palyginimas su RedNO<sub>x</sub> automatine sistema

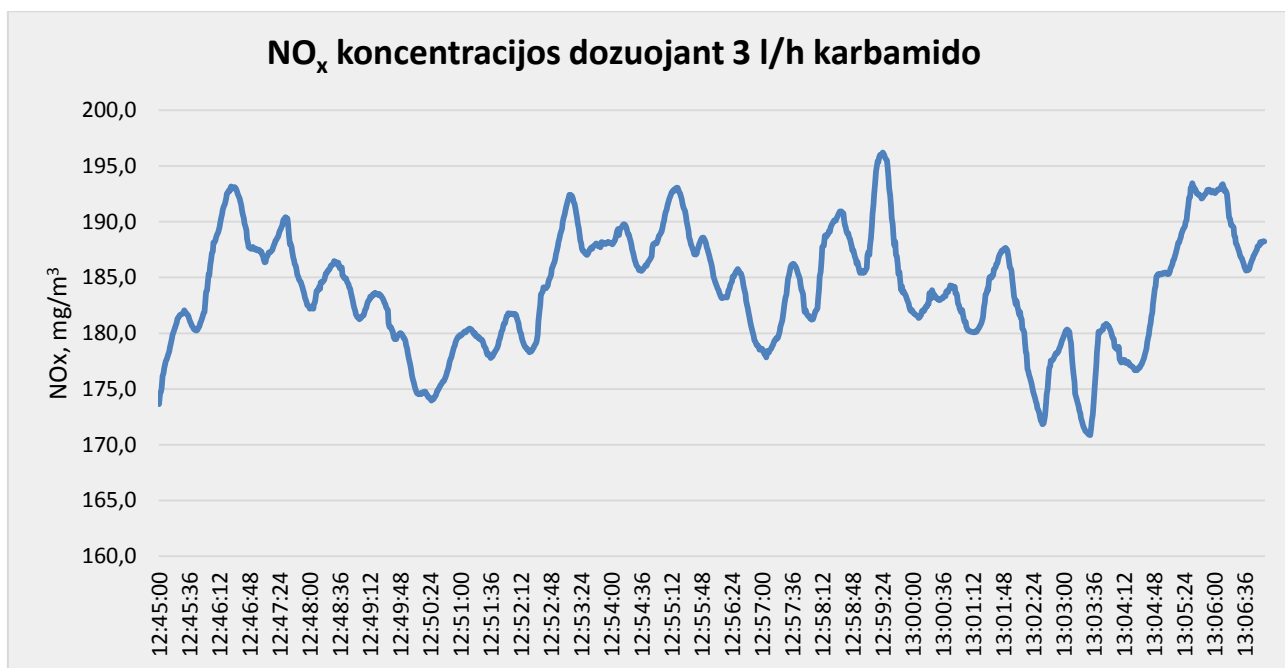
Šiame poskyryje palyginsiu, išmetamų azoto oksidų kiekį, Jonavos šilumos tinklų „Girelės“ katilinėje ir katilinėje Olandijoje, kurioje veikia 4 MW galios biokuro katilas. Taip pat palyginsiu NO<sub>x</sub> redukcijos efektyvumus, dozuojant skirtingus kiekius karbamido tirpalo.

Žemiau pateiktame grafike (30 pav.), matome kaip kito NO<sub>x</sub> koncentracijos laiko atžvilgiu katilinėje Olandijoje, be selektyvaus nekatalinio dūmų valymo.



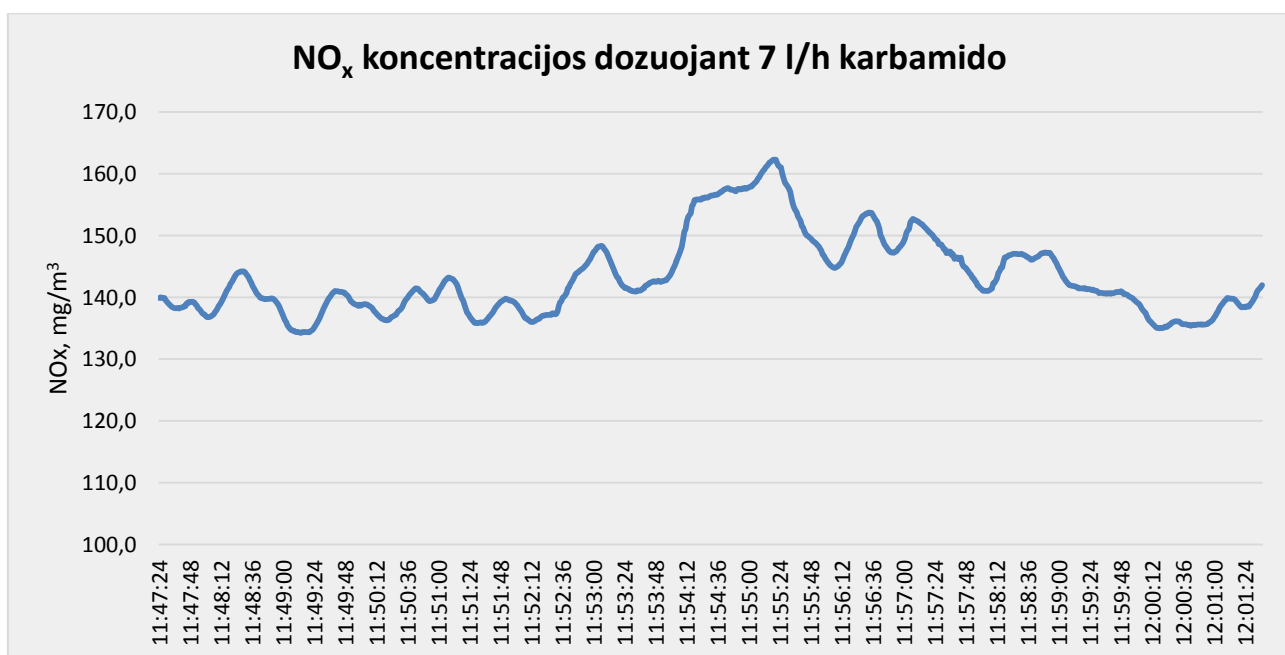
30 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos kitimas laiko atžvilgiu be selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo

Iš jo galime matyti, jog šis katilas vidutiniškai išmeta  $313 \text{ mg/m}^3$  (reikšmė perskaičiuota prie 6% deguonies) azoto oksidų. Kai tuo tarpu „Girelės“ katilinės katilas vidutiniškai išmeta apie  $303 \text{ mg/m}^3$ . Šis skirtumas nėra labai didelis ir gal net būtų mažesnis, jeigu Jonavoje būtų dažniau fiksuojami matavimo rezultatai



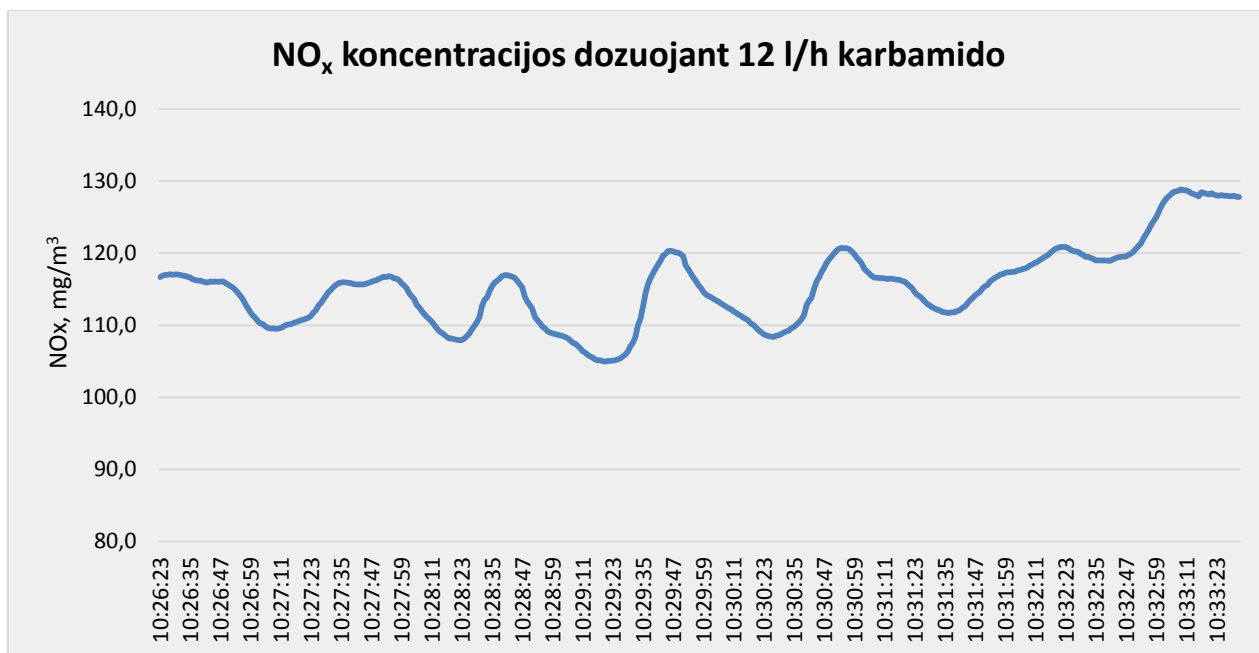
**31 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos dozuoiant 3 l/h karbamido**

Grafike matome, kaip kinta NO<sub>x</sub> koncentracijos dozuoiant 3l/h karbamido tirpalo. Azoto oksidų kiekis vidutiniškai siekė  $180 \text{ mg/m}^3$ , o tai reiškia, jog NO<sub>x</sub> kiekis dūmuose sumažėjo 42,5 %



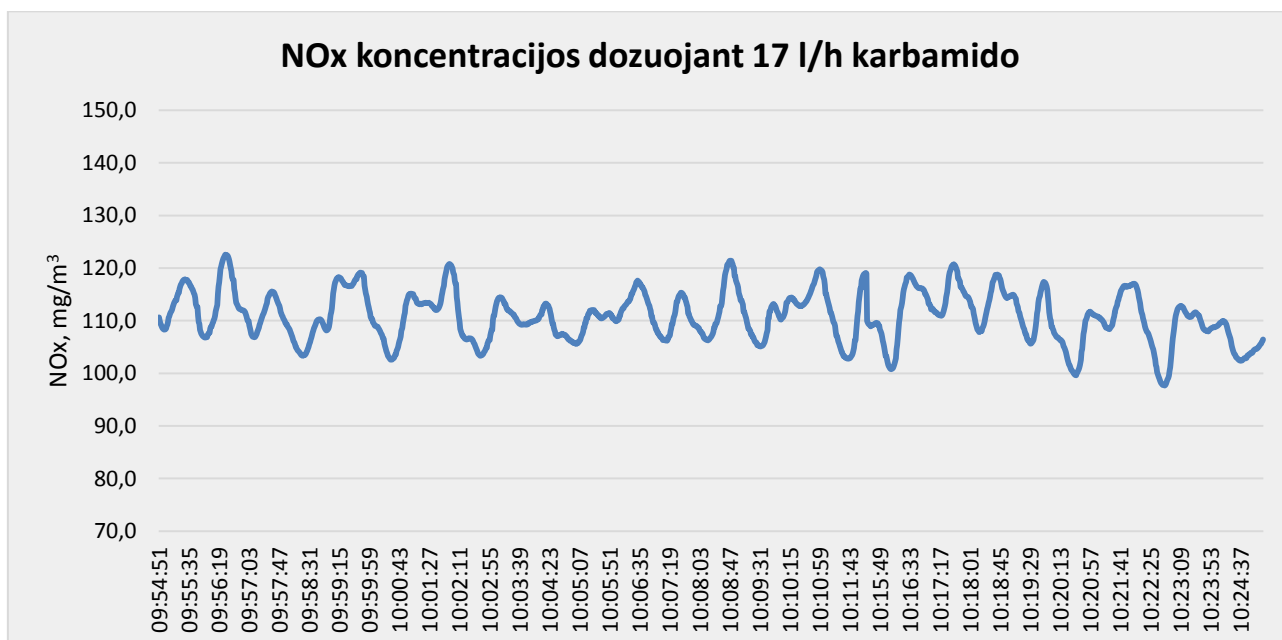
**32 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos dozuoiant 7 l/h karbamido**

Grafike matome, kaip kinta  $\text{NO}_x$  koncentracijos dozuojant 7 l/h karbamido tirpalo. Azoto oksidų kiekis vidutiniškai siekė  $143 \text{ mg/m}^3$ . Taigi dozuojant, tokį kiekį reagento  $\text{NO}_x$  koncentracijos sumažėjo 54,3 %.



**33 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos dozuojant 12l/h karbamido**

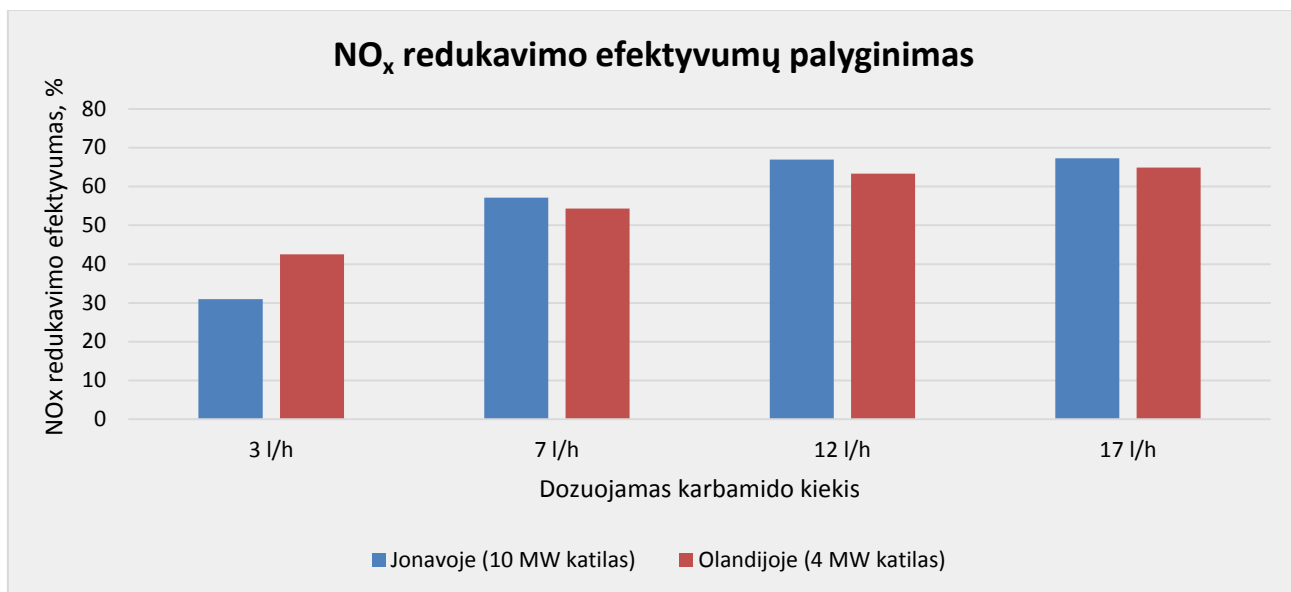
Grafike matome, kaip kinta  $\text{NO}_x$  koncentracijos dozuojant 12 l/h karbamido tirpalo. Azoto oksidų kiekis vidutiniškai siekė  $115 \text{ mg/m}^3$ . Taigi dozuojant, tokį kiekį reagento  $\text{NO}_x$  koncentracijos sumažėjo 63,3 %.



**34 pav. NO<sub>x</sub> koncentracijos dozuojant 17 l/h karbamido**

Grafike matome, kaip kinta  $\text{NO}_x$  koncentracijos dozuojant 17 l/h karbamido tirpalo. Azoto oksidų kiekis vidutiniškai siekė  $110 \text{ mg/m}^3$ . Taigi dozuojant, tokį kiekį reagento  $\text{NO}_x$  koncentracijos sumažėjo 64,9 %.

Pagal 7 lentelėje pateiktas vidutines išmatuotų rezultatų reikšmes, apskaičiuojame Jonavos šilumos tinklą „Girelės“ katilinėje pasiektus azoto oksidų redukavimo efektyvumus, keičiant dozavimo karbamido kiekį. Gautus rezultatus pateikiu diagramoje (35 pav.).



**35 pav. Redukavimo efektyvumų palyginimas**

Iš diagramos matome, jog Olandijoje įdiegta RedNOx azoto oksidų šalinimo sistema buvo efektyvesnė tik tuomet, kada dozavome 3 l/h karbamido. Jos NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumas siekė 42,5 %, kai tuo tarpu „Girelės“ katilinėje pasiektas azoto oksidų redukavimo efektyvumas buvo 31%. Dozuojant didesnius kiekius reagento, Jonavoje esančioje katilinėje buvo pasiekti šiek tiek geresni rezultatai. Tai galėjo būti dėl to, jog skiriasi šių sistemų reakcijos laikas. Automatinės sistemos katilas – 4 MW ir dūmų kelias jame apie du kartus trumpesnis, negu Jonavoje, kurioje katilo galia – 10 MW. Kuo ilgiau reagento garai sąveikauja su dūmais, tuo geresnis NO<sub>x</sub> šalinimo efektyvumas.

## Išvados

1. Atlikus selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo tyrimus su amoniako vandeniniu tirpalu bei karbamido reagentais, prie skirtingų degimo produktų temperatūros nustatyta, jog naudojant karbamidą geriausi rezultatai buvo pasiekti, tuomet kai degimo produktų temperatūra – 1046,3 °C, esant tokiai degimo produktų temperatūrai NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumas buvo pats aukščiausias ir siekė - 45,50 %. Naudojant amoniako vandeninį tirpalą, pasiektas NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumas taip pat buvo geriausias, esant – 1046,3 °C degimo produktų temperatūrai. Esant šiai degimo produktų temperatūrai jis siekė ~ 57 %.
2. Atlikus eksperimentus su skiestu ir neskiestu karbamido tirpalu, esant pastoviai degimo produktų temperatūrai ~ 1040 °C. Buvo nustatyta, jog selektyvus nekatalitis dūmų valymas efektyvesnis naudojant gryną tirpalą, nes tiekiant skiestą reagentą dalis amoniako likdavo nesureagavęs. O svarbiausia, jog tiekiant neskiestą tirpalą pasiekiamas geresnis azoto oksidų redukavimo efektyvumas.
3. Išanalizavus automatinės selektyvaus nekatalitinio dūmų valymo sistemos duomenis pastebėta, jog iš pakuros kuro bunkerio įstumiant biokurą į pakurą palaiptiui dūmuose pradeda didėti azoto oksidų koncentracijos. Taip yra dėl kuro, įstumto į pakurą, degimo, iš kurio pradeda formotis NO<sub>x</sub> teršalai. Taip pat matosi, kad padidėjus deguonies koncentracijai, azoto oksidų koncentracija sumažėja, dėl dūmų praskiedimo.
4. RedNO<sub>x</sub> azoto oksidų šalinimo sistema buvo efektyvesnė tik tuomet, kada dozavome 3 l/h karbamido. Jos NO<sub>x</sub> redukavimo efektyvumas siekė 42,5 %, kai tuo tarpu „Girelės“ katilinėje pasiektas azoto oksidų šalinimo efektyvumas buvo 31%. Dozuojant didesnius kiekius reagento, Jonavoje esančioje katilinėje buvo pasiekti šiek tiek geresni rezultatai. Tai galėjo būti dėl to, jog skiriasi šių sistemų reakcijos laikas. Automatinės sistemos katilas – 4 MW ir dūmų kelias jame apie du kartus trumpesnis, negu Jonavoje, kurioje katilo galia – 10 MW. Kuo ilgiau reagento garai sąveikauja su dūmais, tuo geresnis NO<sub>x</sub> šalinimo efektyvumas.

## Literatūros sąrašas

1. Lietuvos Respublikos Seimas [žiūrėta 2020-02-04]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAK/2f2f94b0e8a711e894a78279b4c56611?jfwid=-18iq1j46fr>
2. Aplinkos apsaugos agentūra [žiūrėta 2020-02-04] Prieiga per internetą: [http://oras.gamta.lt/files/Oro\\_tarsa\\_sektorai\\_informacine\\_santrauka.pdf](http://oras.gamta.lt/files/Oro_tarsa_sektorai_informacine_santrauka.pdf)
3. Dr. Kęstutis Buinevičius *Teršalų susidarymas biokuro degimo metu*. 2015. [žiūrėta 2020-02-05]. Prieiga per internetą: [https://www.lsta.lt/files/events/2015-02-10Biokurotaisykl/KBuinevicius\\_1%20dalis.pdf](https://www.lsta.lt/files/events/2015-02-10Biokurotaisykl/KBuinevicius_1%20dalis.pdf)
4. P. Švenčianas *Biosferos apsauga šiluminėje energetikoje*. 1994. [žiūrėta 2020-02-12]. Prieiga per internetą: <https://2019r.moodle.ktu.edu/course/view.php?id=323>
5. A. Ots *OIL SHALE* [žiūrėta 2020-02-14]. 1999. Prieiga per internetą: <https://books.google.lt/books?id=EGUQBwAAQBAJ&pg=PA694&lpg=PA694&dq=5.%09A.+Ots+%E2%80%9EOIL+SHALE%E2%80%9C&source=bl&ots=dIIXMwARgS&sig=ACfU3U3vf40aoOTe6tNqjrBv6q3E0O2zQg&hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwiotfbwqLvpAhUGyKYKHRoDBCAQ6AEwAHoECAyQAQ#v=onepage&q=5.%09A.%20Ots%20%E2%80%9EOIL%20SHALE%E2%80%9C&f=false>
6. Raminta Plečkaitienė, Kęstutis Buinevičius, Rūta Norinkevičiūtė, Egidijus Černiauskas *Kure esančio azoto perėjimo į NO<sub>x</sub> tyrimai*. 2011. [žiūrėta 2020-02-20]. Prieiga per internetą: [https://www.researchgate.net/publication/269860645\\_Kure\\_esancio\\_azoto\\_perejimo\\_i\\_NOx\\_tyrimai](https://www.researchgate.net/publication/269860645_Kure_esancio_azoto_perejimo_i_NOx_tyrimai)
7. Doc., dr. Kęstutis Buinevičius *Aplinkosauga energijos gamyboje*. 2019. modulio medžiaga. [žiūrėta 2020-03-01]. Prieiga per internetą: <https://2019r.moodle.ktu.edu/course/view.php?id=323>
8. Europos parlamento ir tarybos direktyva (ES) 2015/2193 2015 m. lapkričio 25d., dėl tam tikrų teršalų, išmetamų į orą iš vidutinio dydžio kurą deginančių įrenginių, kiekio apribojimo [žiūrėta 2020-03-03]. Prieiga per internetą: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX%3A32015L2193>
9. Ehsan Houshfar, Øyvind Skreiberg, Terese Løvås *NO<sub>x</sub> emission reduction by staged combustion in a grate fired multi-fuel reactor*. 2011. [žiūrėta 2020-03-12]. Prieiga per internetą: [https://www.researchgate.net/publication/247160984\\_NOx\\_emission\\_reduction\\_by\\_staged\\_combustion\\_in\\_a\\_grate\\_fired\\_multi-fuel\\_reactor](https://www.researchgate.net/publication/247160984_NOx_emission_reduction_by_staged_combustion_in_a_grate_fired_multi-fuel_reactor)
10. Ravi K. Srivastava, Robert E. Hall, Sikander Khan, Kevin Culligan, Bruce W. Lani *Nitrogen Oxides Emission Control Options for Coal-Fired Electric Utility Boilers*. 2005. [žiūrėta 2020-03-12]. Prieiga per internetą: [https://www.researchgate.net/publication/7508442\\_Nitrogen\\_Oxides\\_Emission\\_Control\\_Options\\_for\\_Coal-Fired\\_Electric\\_UTILITY\\_Boilers](https://www.researchgate.net/publication/7508442_Nitrogen_Oxides_Emission_Control_Options_for_Coal-Fired_Electric_UTILITY_Boilers)
11. M. Tayyeb Javeda, Naseem Irfana, B.M. Gibbs *Control of Combustion-generated Nitrogen Oxides by Selective Non-catalytic Reduction* [žiūrėta 2020-03-13]. 2007. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479706001204>
12. Nancy D. Stephenson *Heat recovery steam generator technology*. 2017. [žiūrėta 2020-03-20]. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/book/9780081019405/heat-recovery-steam-generator-technology>
13. Kęstutis Buinevičius, Egidijus Puida *Katilų degimo produktuose susidarančių NO<sub>x</sub> koncentracijų mažinimas įpurškiant selektyviųjų reagentų*. 2005 [žiūrėta 2020-03-20]. Prieiga per internetą:



[https://www.researchgate.net/publication/330725340\\_Reduction\\_of\\_NOX\\_concentrations\\_in\\_boiler\\_flue\\_gas\\_by\\_injecting\\_selective\\_reagents](https://www.researchgate.net/publication/330725340_Reduction_of_NOX_concentrations_in_boiler_flue_gas_by_injecting_selective_reagents)

14. Sonia Yeh, Edward S. Rubin, Margaret R. Taylor, David A. Hounshell *Technology innovations and experience curves for nitrogen oxides control technologies*. 2006. [žiūrėta 2020-03-21]. Prieiga per internetą:

[https://www.researchgate.net/publication/7362878\\_Technology\\_Innovations\\_and\\_Experience\\_Curves\\_for\\_Nitrogen\\_Oxides\\_Control\\_Technologies](https://www.researchgate.net/publication/7362878_Technology_Innovations_and_Experience_Curves_for_Nitrogen_Oxides_Control_Technologies)

15. Piotr Jaworski, Łukasz Jan Kapusta *SCR Systems for NO<sub>x</sub> Reduction in Heavy Duty Vehicles*. 2015. [žiūrėta 2020-03-29]. Prieiga per internetą:

[https://www.researchgate.net/publication/282448652\\_SCR\\_SYSTEMS\\_FO20R\\_NOx\\_REDUCTION\\_IN\\_HEAVY\\_DUTY\\_VEHICLES](https://www.researchgate.net/publication/282448652_SCR_SYSTEMS_FO20R_NOx_REDUCTION_IN_HEAVY_DUTY_VEHICLES)

16. USP technologies [žiūrėta 2020-04-12]. Prieiga per internetą:

<http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=101&name=Nitrogen-Oxides-Abatement>

17. Hai-qian Zhao\*, Zhong-hua Wang, Xing-cun Gao, Cheng-hao Liu, Han-bing Qi *Optimization of NO oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thermal decomposition at moderate temperatures*. 2018. [žiūrėta 2020-04-12]. Prieiga per internetą:

[https://www.researchgate.net/publication/324604539\\_Optimization\\_of\\_NO\\_oxidation\\_by\\_H2O2\\_thermal\\_decomposition\\_at\\_moderate\\_temperatures](https://www.researchgate.net/publication/324604539_Optimization_of_NO_oxidation_by_H2O2_thermal_decomposition_at_moderate_temperatures)

18. Hyeon Jin Seoa, Rak Hyun Jeongb, Jang-Heon Booc, Jimin Songc, and Jin-Hyo Booa *Study on Chemical Removal of Nitric Oxide (NO) as a Main Cause of Fine Dust (Air Pollution) and Acid Rain*. 2017. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą:

[https://www.researchgate.net/publication/337250914\\_Study\\_on\\_Chemical\\_Removal\\_of\\_Nitric\\_Oxide\\_NO\\_as\\_a\\_Main\\_Cause\\_of\\_Fine\\_Dust\\_Air\\_Pollution\\_and\\_Acid\\_Rain](https://www.researchgate.net/publication/337250914_Study_on_Chemical_Removal_of_Nitric_Oxide_NO_as_a_Main_Cause_of_Fine_Dust_Air_Pollution_and_Acid_Rain)

19. John M. Kasper, Christian A. Clausen III, and C. David Cooper *Control of Nitrogen Oxide Emissions by Hydrogen Peroxide-Enhanced Gas-Phase Oxidation Of Nitric Oxide*. 2012. [žiūrėta 2020-04-21]. Prieiga per internetą:

<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10473289.1996.10467444>

20. Enerstena [žiūrėta 2020-04-21]. Prieiga per internetą: <https://www.enerstena.lt/lt/vandens-šildymo-katilai>

21. GRUNDFOS [žiūrėta 2020-04-22]. Prieiga per internetą: <https://www.grundfos.com/products/find-product/smart-digital-dda-ddc-dde.html>

22. UAB „ENERSTENA“ archyvo medžiaga

23. BlueLine INSTRUMENTS [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <http://www.bluelineinstruments.co.uk/multilyzer-ste.html>

24. Marek Pronobis, Robert Wejkowski, Katarzyna Jagodzińska and Tomasz Kress *Simplified method for calculating SNCR system efficiency*. 2017. [žiūrėta 2020-05-21]. Prieiga per internetą: [https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2017/02/e3sconf\\_ef2017\\_02003.pdf](https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2017/02/e3sconf_ef2017_02003.pdf)

25. SIEMENS [žiūrėta 2020-05-21]. Prieiga per internetą: <https://assets.new.siemens.com/siemens/assets/api/uuid:c65d30e1-4005-4487-ac2d-888a34a29df1/version:1565967513/piass-00004-0819usa.pdf>

26. SIEMENS [žiūrėta 2020-05-21]. Prieiga per internetą: [https://cache.industry.siemens.com/dl/files/616/84233616/att\\_827672/v1/ULTRAMAT\\_23\\_english\\_en-US.pdf](https://cache.industry.siemens.com/dl/files/616/84233616/att_827672/v1/ULTRAMAT_23_english_en-US.pdf)

27. The Integrated Environmental Control Model Team *Pulverized Coal-Fired Power Plants and Air Pollution Controls*. 2019 [žiūrėta 2020-04-22]. Prieiga per internetą: [https://www.cmu.edu/epp/iecm/documentation/2019Mar\\_IECM%20PC%20APC\\_RevA.pdf](https://www.cmu.edu/epp/iecm/documentation/2019Mar_IECM%20PC%20APC_RevA.pdf)

28. Daniel C. Mussatti, Dr. Ravi Srivastava, Paula M. Hemmer and Randy Strait *Selective Noncatalytic Reduction*. 2000 [žiūrėta 2020-05-02]. Prieiga per internetą: <https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/cs4-2ch1.pdf>
29. Lytagra [žiūrėta 2020-05-11]. Prieiga per internetą: <http://www.lytagra.lt/vn/adblue/187197-adblue-5l-karbamido-tirpalas-083501628.html>