



Kauno technologijos universitetas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Sieros ir azoto junginių emisijos degant biokurui

Baigiamasis magistro projektas

Laura Jakaitytė

Projekto autorė

Doc. Kęstutis Buinevičius

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Sieros ir azoto junginių emisijos degant biokurui

Baigiamasis magistro projektas

Termoinžinerija (6211EX023)

Laura Jakaitytė

Projekto autorė

Doc. Kęstutis Buinevičius

Vadovas

**Pareigų sutrumpinimas Vardenis
Pavardenis**

Recenzentas

doc. Nerijus Striūgas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Laura Jakaitytė

Sieros ir azoto junginių emisijos degant biokurui

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Lauros Jakaitytės, baigiamasis projektas tema „Sieros ir azoto junginių emisijos degant biokurui“ 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.

Laura Jakaitytė

Kaunas, 2020



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

Studijų programa: 6211EX023 Termoinžinerija

MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS

Studentei Laurai Jakaitytei

1. Baigiamojo Projekto tema

Sieros ir azoto oksidų emisijos degant biokurui

(Lietuvių kalba)

Emissions of Sulfur and Nitrogen Compounds in Biofuel Combustion

(Anglų kalba)

2. Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti azoto ir sieros oksidų susidarymo dėsningumus deginant biomasę bei emisijų mažinimo priemonių poveikį naudojant dūmų recirkuliaciją, vandens, amoniako, kaolino ir kalkių tiekimą į pakurą.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti mokslinės literatūros analizę, įvertinant amoniako ir vandens įtaką azoto oksidų koncentracijai bei kaolino ir kalkių miltelių įtaką sieros oksidų emisijoms;
2. Ištirti azoto ir sieros oksidų susidarymo dėsningumus, įvertinti deguonies koncentracijos, degimo temperatūros bei anglies monoksido koncentracijos įtaką šiems oksidams;
3. Eksperimentiškai ištirti vandens, amoniako, kaolino, kalkių miltelių įpurškimo į liepsną, poveikį NO_x ir SO₂ susidarymui;
4. Apdoroti ir išanalizuoti gautus rezultatus, pateikti išvadas apie tyrinėtų emisijų mažinimo priemonių efektyvumą.

Studentė

Laura Jakaitytė

(Vardas, Pavardė)

(Parašas)

2020-02-18

(Data)

Baigiamojo
projekto vadovas

Kęstutis Buinevičius

(Vardas, Pavardė)

(Parašas)

2020-02-18

(Data)

Laura, Jakaitytė. Sieros ir azoto junginių emisijos degant biokurui. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. Kęstutis Buinevičius; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: katilas, judančio ardyno pakura, anglies monoksidas (CO), sieros oksidai (SO_x), azoto oksidai (NO_x), emisijų mažinimas.

Kaunas, 2020. 52 p.

SANTRAUKA

Magistro baigiamajame projekte nagrinėtas – išmetamų teršalų poveikis aplinkai ir žmogui, išmetamųjų dujų sudėtis, azoto ir sieros (SO_x ir NO_x) oksidų susidarymas bei emisijų mažinimo būdai. Pagrindinis darbo tikslas buvo užfiksuoti išmetamų teršalų koncentracijas, įvertinti jų atitikimą normatyviniams dokumentams bei išanalizuoti azoto ir sieros oksidų mažinimo priemonių poveikį degant biokurui. Griežtėjant išmetamų emisijų reikalavimams, aktualu rasti veiksmingus metodus, kurie padėtų efektyviai sumažinti NO_x ir SO_x koncentracijas pramoniniuose judančio ardyno katiluose. Pirmoje darbo dalyje išanalizuota mokslinė literatūra susijusi su sieros ir azoto oksidų susidarymu, emisijų normomis ir pagrindiniais azoto oksidų mažinimo metodais. Antroje darbo dalyje aprašyti – tyrimų objektai, atlikti eksperimentai, laboratorinis stendas, eksperimentinių rezultatų matavimo įranga, rezultatų apdorojimas. Trečioji darbo dalis yra skirta eksperimentų atlikimui, aprašymui ir rezultatų analizei. Pirmiausiai stebėta kokie dujiniai teršalai ir jų kiekiai išsiskiria deginant medžio ir saulėgrąžų lukštų granules, lakuotos baldinės medienos atraižas. Tada buvo atlikti trys eksperimentai išsiaiškinti NO_x mažinimo metodų poveikį: dūmų recirkuliacija (REC), vandens (H₂O) ir amoniako (NH₃) įpurškimas į pakurą. Buvo ištirti šie SO_x mažinimo metodai: sausų sorbentų, kalkių (Ca(OH)₂) ir kaolino (H₂Al₂O₈Si₂.H₂O) miltelių, įpurškimas į antrąją degimo zoną. Baigiamajame darbe apžvelgiami, grafiškai atvaizduojami ir apibendrinami gauti eksperimentų rezultatai. Lygindami priedų poveikį, NO_x koncentracijų mažinimui, matome, kad dūmų recirkuliacija ir NH₃ priedai daro nežymų poveikį, NO_x koncentracija sumažinama iki 15 – 16 %. Kaolino ir kalkių miltelių priedai gali sumažinti iki 60 % SO₂ emisijas išmetamosiose dujose. Apžvelgus rezultatus galime teigti, jog medžio granuliu kurą galima deginti nenaudojant SO_x ir NO_x mažinimo priemonių, bet parenkat optimalų degimo režimą. Deginant baldinės medienos atraižas emisijų reikalavimai buvo viršyti 3 kartus, tačiau amoniako ir vandens įpurškimo poveikis pasiektas nepakankamas dėl netolygaus amoniako pasiskirstymo sraute. Deginant saulėgrąžų lukštų granules sunku išlaikyti reikiamas azoto ir sieros oksidų koncentracijas. Taikant santykinai pigų ir nesudėtingą metodą – dūmų recirkuliaciją bei optimizuojant degimo režimą NO_x dujinių emisijų normos išlaikomos. SO₂ mažinimui efektyvus būdas kaolino ar kalkių miltelių įpurškimas.

Jakaitytė, Laura. Emissions of Sulfur and Nitrogen Compounds in Biofuel Combustion. Masters's Final Degree Project/ prof. Kęstutis Buinevičius; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: boiler, moving grate furnace, carbon monoxide (CO), sulfur oxides (SO_x), nitrogen oxides (NO_x), emission reduction.

Kaunas, 2020. 52 pages.

SUMMARY

Masters's Final Degree Project analyzed – environmental and human impacts of emissions, exhaust gas composition, formation of nitrogen and sulfur (NO_x and SO_x) oxides and ways to reduce emissions. The main goal of the work was to record the concentrations of emissions, assess their compliance with normative documents and analyze the impact of measures to reduce nitrogen and sulfur oxides in the combustion of biofuels. With the tightening of emission requirements, it is important to find effective methods that would effectively reduce NO_x and SO_x concentrations in industrial moving grate furnaces. The first, part of the work analyzes the scientific literature related to the formation of sulfur and nitrogen oxides, emission rates and the main methods of nitrogen oxide reduction. The second part, of the work describes - research objects, performed experiments, laboratory stand, equipment for measuring experimental results, processing of results. The third part, of the work is devoted to the performance of experiments, description and analysis of the results. First of all, it was observed what gaseous emissions and their quantities are emitted when burning wood and sunflower pellets, lacquered furniture wood. Three experiments were performed to elucidate the effects of NO_x reduction methods: flue gas recirculation, water and ammonia injection into the furnace. SO_x reduction methods were investigated: dry sorbent lime (Ca(OH)₂) and kaolin (H₂Al₂O₈Si₂·H₂O) powder injection into the second combustion zone. The final work reviews, graphically depicts and summarizes the obtained experimental results. Comparing the effect of additives on NO_x concentration reduction, we see that smoke recirculation and NH₃ additives have a negligible effect, reducing NO_x concentration (up to 15 – 16 %). Additions of kaolin and lime powder can reduce SO₂ emissions in exhaust gases by 60 %. Reviewing the results, we assume that wood pellet fuel can be burned without the use of SO_x and NO_x reduction measures, but by choosing the optimal combustion method. When burning pieces of furniture wood, the emission requirements are not met 3 times, but the effect of ammonia and water injection is insufficient due to the uneven distribution of ammonia in the flow. When burning sunflower husk pellets, it is difficult to maintain the required concentrations of nitrogen and sulfur oxides. By applying a relatively cheap and uncomplicated method – flue gas recirculation and optimizing the combustion mode, NO_x gas emission rates are maintained. An effective way to reduce SO₂ is to inject kaolin or lime powder.

TURINYS

TURINYS	7
SANTRUMPOS IR ŽYMĖJIMAI	8
PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS.....	9
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	10
ĮVADAS	11
1. MOKSLINĖS LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1. Azoto ir sieros oksidų poveikis aplinkai	13
1.2. Azoto ir sieros oksidų susidarymas	13
1.3. Sieros ir azoto oksidų emisijų reikalavimai bei taikomos mažinimo priemonės	15
1.4. NOx emisijų mažinimas panaudojant amoniaką ar vandenį	19
1.5. Sieros oksidų emisijų mažinimas panaudojant kaolino ir kalkių miltelius	22
2. TYRIMO DARBO PRIEMONĖS IR METODIKA	24
2.1. Tyrimo objektas ir atlikti eksperimentai	24
2.2. Eksperimentinis tyrimų stendas.....	25
2.3. Matavimai ir rezultatų apdorojimas	27
2.3.1. Tyrimo rezultatų apdorojimas	28
3. EKSPERIMENTINIAI BANDYMAI IR REZULTATŲ ANALIZĖ.....	30
3.1. Deguonies koncentracijos degimo produktuose įtaka sieros ir azoto oksidų susidarymui	30
3.1.1 Medžio granulių degimas	30
3.1.2 Lakuotos baldinės plokštės degimas	32
3.1.3 Saulėgražų lukštų degimas.....	33
3.2. Degimo temperatūros įtaka sieros ir azoto oksidų susidarymui.....	34
3.2.1. Medžio granulių degimas.....	34
3.2.2. Baldinės plokštės degimas	36
3.2.3. Saulėgražų lukštų degimas.....	37
3.3. Amoniako ir vandens įtaka dujinių medžiagų koncentracijai	39
3.4. Išorinės dūmų recirkuliacijos įtaka azoto ir sieros junginių susidarymui	42
3.5. Sieros ir azoto oksidų mažinimas naudojant kalkių ir kaolino miltelius.....	44
IŠVADOS	48
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	49

SANTRUMPOS IR ŽYMĖJIMAI

REC – dūmų recirkuliacija
SKV – Selektyvus katalitinis dūmų valymas
SNKV – Selektyvus nekatalitinis dūmų valymas
DKDĮ – Didelis kurą deginantis įrenginys
NO_x – Azoto oksidai
SO_x – Sieros oksidai
HCl – chloras
SO₂ – Sieros dioksidas
SO₃ – Sieros trioksidas
NO – Azoto monoksidas
NO₂ – Azoto dioksidas
CO – Anglies monoksidas
CO₂ – Anglies dioksidas
NH₃ – Amoniakas
H₂O – Vanduo
IDN – Išmetamųjų dujų nusierinimas
H₂Al₂O₈Si₂.H₂O – Kaolinas
Ca(OH)₂ – Kalcio hidroksidas (kalkės)
CaSO₃ – Kalcio karbonatas
CaO – Kalcio oksidas
ABS – Baldų laminavimo juosta savo sudėtyje neturinti chloro

PAVEIKSLĖLIŲ SĄRAŠAS

1.4.1 pav. Reagentų trijų lygių įpurškimas pakuroje [10 p. 30].....	21
2.1.1 pav. Eksperimentinis kuras degimui	24
2.2.1 pav. Biokuro katilo modelis – deginimo standas „Enerstena“	25
2.2.2 pav. Pakuros ir katilo principinis vaizdas su veikimo principu	26
2.3.1 pav. Dujinių išmetimų matavimo vietos	27
2.3.2 pav. „Gasmeter™ DX4000“ analizatoriaus standas	28
3.1.1.1 pav. Azoto ir sieros oksidų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos degimo metu, medžio granuliu degimas	31
3.1.2.1 pav. Dujinių išmetimų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos degimo metu, lakuotos baldinės plokštės su ABS degimas	32
3.1.3.1 pav. Dujinių išmetimų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos degimo metu, deginant saulėgrąžų lukštų granules.....	33
3.2.1.1 pav. Azoto oksidų NO _x kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros	34
3.2.1.2 pav. Sieros trioksido SO ₃ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros	35
3.2.1.3 pav. Sieros dioksido SO ₂ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros.....	35
3.2.2.1 pav. Azoto oksidų NO _x kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros	36
3.2.2.2 pav. Sieros trioksido SO ₃ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros	36
3.2.2.3 pav. Sieros dioksido SO ₂ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros.....	37
3.2.3.1 pav. Azoto oksidų NO _x kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo temperatūros	37
3.2.3.2 pav. Sieros dioksido SO ₂ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo temperatūros	38
3.2.3.3 pav. Sieros trioksido SO ₃ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo temperatūros.....	38
3.3.1 pav. Baldinės plokštės su ABS degimo emisijų priklausomybė nuo tiekiamo amoniako ir vandens į II degimo zoną, vidutinių reikšmių diagrama	40
3.3.2 pav. Baldinės plokštės su ABS degimo emisijų priklausomybė nuo tiekiamo amoniako ir vandens į II degimo zoną, laikinė diagrama	41
3.4.1 pav. Saulėgrąžų lukštų granuliu degimo emisijų priklausomybė nuo recirkuliacijos, kai O ₂ – 13,5 %, O ₂ – 16,7 %, O ₂ – 21 %	42
3.4.2 pav. Saulėgrąžų lukštų granuliu degimo emisijų priklausomybė nuo recirkuliacijos, kai O ₂ – 13,5 %,	43
3.4.3 pav. Saulėgrąžų lukštų granuliu degimo emisijų priklausomybė nuo recirkuliacijos, kai O ₂ – 13,5 %, O ₂ – 16,7 %, O ₂ – 21 %	43
3.5.1 pav. Saulėgrąžų lukštų granuliu degimas, emisijų priklausomybė nuo kalkių ir kaolino miltelių 44	
3.5.2 pav. Saulėgrąžų lukštų degimas emisijų priklausomybė nuo tiekiamų kaolino ir kalkių miltelių į II degimo zoną.....	45
3.5.3 pav. Saulėgrąžų lukštų degimas emisijų priklausomybė nuo tiekiamų kaolino ir kalkių miltelių į II degimo zoną.....	46

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.3.1 lentelė. Didelės galios kurą deginantiems įrenginiams, azoto oksidų (NO _x) ir sieros dioksido (SO ₂) koncentracijų ribinės vertės [1]	15
1.3.2 lentelė. Vidutinės galios kurą deginantiems įrenginiams, kurių galia 1 – 50 MW azoto oksidų (NO _x) ir sieros dioksido (SO ₂) koncentracijų ribinės vertės [2]	16
2.1.1 lentelė. Tiriamojo kuro elementinė sudėtis	24

IVADAS

Temos aktualumas. Biokuras yra vienas plačiausiai naudojamų atsinaujinančios energijos šaltinių Lietuvoje. Jis plačiai naudojamas ne tik šildymui namų ūkiuose, centralizuoto šildymo sistemose, bet ir įvairiems technologiniams procesams vykdyti – pramonės, paslaugų ir žemės ūkio sektoriuose. Tačiau kaip ir deginant anglis ar dujas, taip ir deginant biokurą į atmosferą yra išmetamos dujos teršiančios aplinką ir darančios neigiamą poveikį sveikatai. Vieni iš didžiausių susirūpinimą keliantys teršalai, išsiskiriantys biomasės degimo metu, yra azoto ir sieros oksidai (NO_x ir SO_x).

Oro užterštumas ir klimato šiltėjimas kenkia žmogaus sveikatai ir ekosistemai, todėl yra viena iš didžiausių globalinių problemų. Europos sąjunga prisidedama prie kovos su klimato kaita, oro užterštumu, griežtina teršalų emisijų normas. Norint išlikti nepriklausomiems ir konkurencingiems energetikos sektoriuje reikia nuolat tobulinti bei ieškoti efektyvių degimo bei emisijų mažinimo būdų. Nemažiau svarbu, kietąjį biokurą pakeisti kitu švari atsinaujinančiu energijos šaltiniu. Siekiant tai įgyvendinti Lietuvoje ir Europoje yra įsigaliojusios Europos sąjungos direktyvos vidutinės ir didelės galios (2015/2193 ir 2010/75/ES [1,2]) stacionariems kurą deginantiems įrenginiams, kurios įpareigoja ieškoti efektyvių aplinkos taršos mažinimo priemonių.

Svarbu paminėti, jog biomasėje yra sudedamųjų dalių ir priemaišų, sukeliančių rimtas katilų eksploatavimo problemas, tokias kaip nepageidaujamos dujinės emisijos ir išmetimų pelenų sukeliama korozija. Norint kontroliuoti šias problemas, reikia gerai suprasti daugelio sudedamųjų dalių cheminį elgesį degimo procese. Skirtingų parametrų poveikis išmetamo NO_x kiekiui ne visada yra vienodas, nes katilai yra unikalūs, tačiau neabejotina, kad didžiausią įtaką turi fizikinės ir cheminės kūrenamos biomasės savybės bei azoto (N) kiekis.

Masinis ir nekontroliuojamas kietojo biokuro naudojimas gali sukelti neigiamą poveikį, įskaitant išmetamo NO_x kiekį. Todėl būtina apriboti biomasės naudojimą šildymui atskiruose namų ūkiuose ir stengtis naudoti šį kurą apgalvotai. Lietuvoje yra daug įmonių, gaminančių didelį baldinių atliekų kiekį. Problema ta, kad šios atliekos negali būti naudojamos energijai gaminti, nes degimo proceso metu jos išskiria didelę NO_x koncentraciją. Naudojant azoto oksidų mažinimo priemones, baldų gamybos atliekos gali būti naudojamos tų pačių įmonių energijos poreikiams tenkinti. Tokiu būdu bus mažiau šalinamų atliekų ir sumažės kito biokuro, reikalingo energijai gaminti, kiekis [4, 33]. Kita alternatyva galėtų būti žoliniai augalai bei atliekos po gamybos procesų tokios kaip – saulėgražų, grikių, ryžių lukštai. Taip galime išlaikyti energetinį stabilumą ir tapti nepriklausomi nuo užsienio šalių ir jų importuojamo kuro.

Tyrimo problema – Koks emisijų mažinimo priemonių poveikis, deginant biokurą judančio ardyno pakuroje? Nėra unikalios formulės ar technologijos, kuri būtų tinkama visiems įrenginiams, naudojančioms biomasę. Todėl šiame darbe pateikiama išsami NO_x ir SO_x mažinimo priemonių apžvalga paremta literatūrine analize bei atliktais eksperimentais judančio ardyno katile.

Tyrimo dalykas – dujiniai teršalai, azoto ir sieros oksidai, išsiskiriantys biokuro degimo metu.

Projekto tikslas – ištirti azoto ir sieros oksidų susidarymo dėsninumus deginant biomasę bei emisijų mažinimo priemonių poveikį naudojant dūmų recirkuliaciją, vandens, amoniako, kaolino ir kalkių tiekimą į pakurą.

Darbo uždaviniai:

- Atlikti mokslinės literatūros analizę, įvertinant amoniako ir vandens įtaką azoto oksidų koncentracijai bei kaolino ir kalkių miltelių įtaką sieros oksidų emisijoms;
- Eksperimentiškai ištirti azoto ir sieros oksidų susidarymo dėsningumus, įvertinti deguonies koncentracijos, degimo temperatūros bei anglies monoksido koncentracijos įtaką šiems oksidams;
- Eksperimentiškai ištirti vandens, amoniako, kaolino, kalkių miltelių įpurškimo į liepsną, poveikį NO_x ir SO₂ susidarymui;
- Apdoroti ir išanalizuoti gautus rezultatus, pateikti išvadas apie tyrinėtų emisijų mažinimo priemonių efektyvumą.

Tyrimo metodai. Rengiant magistro projektą, naudoti šie metodai: mokslinė literatūros analizė, direktyvų / emisijų normų apžvalga, eksperimentų atlikimas, eksperimentinė analizė. Taikant mokslinės analizės metodą, išanalizuota dujinių emisijų susidarymas, mokslininkų atlikti eksperimentai, kurių tikslas buvo ištirti skirtingų parametrų įtaka bei mažinimo priemonių poveikį sieros ir azoto oksidų emisijoms. Taikant direktyvų / emisijų normų apžvalgą išaiškinti Europos sąjungoje ir Lietuvoje galiojančius emisijų reikalavimus. Buvo atlikti eksperimentai judančio ardyno pakuroje, deginant biokurą, saulėgrąžų granules bei baldinės plokštės atliekas. Gautos dujinių išmetimų reikšmės atvaizduojamos grafiškai. Atlikta eksperimentinė analizė, kurios pagalba nustatyta temperatūros, deguonies kiekio įtaka sieros, azoto oksidams ir anglies monoksidui. Be to, išanalizuotas emisijų mažinimo priemonių poveikis naudojant dūmų recirkuliaciją, vandens, amoniako, kalkių ir kaolino miltelių įpurškimą.

Projektą sudaro 52 puslapiai, 3 lentelės, 26 paveikslų. Panaudoti 38 mokslinės literatūros šaltiniai ir 2 teisės aktai.

1. MOKSLINĖS LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Azoto ir sieros oksidų poveikis aplinkai

Kenksmingiausi cheminiai komponentai, išmetami į aplinką – tai sieros (SO_x), azoto (NO_x) oksidai bei anglies monoksidas (CO). Azoto oksidai yra didžiausią susirūpinimą keliantys teršalai, išsiskiriantys biomasės deginimo metu. NO₂ reaguodamas su oro drėgme sudaro azoto rūgštį, kuri neigiamai veikia kvėpavimo takus. Labiausiai azoto oksidai veikia per kraują, jungdamiesi su hemoglobinu sutrikdo organizmo apsirūpinimą deguonimi ir nuodija. Be to, azoto oksidai iššaukia smogą, tai iššaukia matomumo pablogėjimą, žmonių ir gyvūnų sveikatos sutrikimus, natūralioms ekosistemos disbalansą [3,4]. Įvairios dujinės NO_x formos gali reaguoti su SO₂ ir kitomis medžiagomis, taip susidarydami rūgštinius lietus, kurie kenkia vandeniui ir dirvožemiui bei kartu augalijai ir pastatams. Daugiau kaip 90 % azoto oksidų, išsiskiriančių degimo proceso metu, sudaro azoto monoksidas (NO), o likusi dalis azoto dioksidas (NO₂). Atmosferoje NO virsta NO₂, todėl visi azoto oksidai traktuojami kaip NO₂ [3, 24, 33].

Sieros dioksidas (SO₂) yra degimo metu susidarantis kenksmingas teršalas, kuris kenkia žmogaus savijautai, augalijai, materialiniams turtams. Tuo atveju, kai oro vidutinė metinė SO₂ koncentracija viršija 0,08 mg/m³ sutrinka matomumas, atsiranda kvėpavimo takų, akių ir gleivinės dirginimas. Sieros dvideginiui padidėjus iki 0,5 mg/m³ padidėja mirtingumas. Dar didesnę žalą SO₂ daro augmenijai. Jis ardo chlorofilą, esantį lapuose ir spygliuose, dėl šios priežasties yra suardomas lapų bei spyglių paviršius. Svarbu paminėti, jog ore esantis SO₂ reaguodamas su ultravioletiniais saulės spinduliais, ozonu ar kitomis medžiagomis virsta į sieros trioksidą (SO₃), kuris reaguodamas su vandens garais sudaro sieros rūgštį. Jei išmetamosiose dujose yra sieros rūgštis, tai gali sukelti stiprią koroziją žemoje temperatūroje. Dujinis H₂SO₄ pradeda formuotis iš SO₃ ir vandens garų, kai išmetamųjų dujų temperatūra nukrenta žemiau 500 °C, o 200 °C temperatūroje visas SO₃ sureaguoja į H₂SO₄ [3].

Korozija žemoje temperatūroje gali atsirasti biomasės katiluose. Korozijos žemoje temperatūroje galima išvengti laikant visus paviršius aukštesnėje nei rūgštis rasos taško temperatūra arba naudojant rūgščiai atsparų plieną. Todėl svarbu nustatyti rasos taško temperatūrą šaltame dūmtakio kanalo gale. Tai gali būti padaryta tiesiogiai matuojant rūgštis rasos taško temperatūrą arba netiesiogiai išmatuojant H₂SO₄ išmetamosiose dujose ir tada įvertinant rūgštis rasos tašką pagal koreliacijas. Logaritminė koreliacija tarp sieros rūgštis rasos taško temperatūros ir H₂SO₄ koncentracijos rodo, jog H₂SO₄ koncentracija padidėjusi 10 kartų atitinka 20 °C aukštesnę rūgštis rasos taško temperatūrą [7]. Išmetamosiose dūmuose esanti sieros rūgštis gali sukelti ekonomazerių, oro pašildytuvų ir dūmų kanalų koroziją, jei jų medžiagų temperatūra yra žemesnė nei sieros rūgštis rasos taško temperatūra. Tačiau, kietoje biomasėje paprastai yra santykinai dideli kalcio ir kalio kiekiai, kurie efektyviai sulaiko SO_x. Todėl sieros rūgštis sukeltos korozijos rizika deginant kietąją biomasę paprastai yra žema.

1.2. Azoto ir sieros oksidų susidarymas

Sieros ir azoto emisijos priklauso nuo jų koncentracijos kure bei nuo deginimo proceso. Degimo metu kure esantis azotas (N) kartu su ore esančiu azotu dalyvauja cheminėse reakcijose, kurių galutinis produktas, atsižvelgiant į konkrečių reakcijų sąlygas, gali būti dujinis N₂ ir azoto oksidai (NO_x, [NO,

NO₂, N₂O]), kurių galutinė koncentracija daugiausia priklauso nuo oro pertekliaus, temperatūros degimo zonoje, azoto koncentracijos kure. Degimo metu azoto monoksido NO kiekis susidaro didžiausias, kuris dalinai oksiduojasi katilo dūmtakiuose ir išmetamas per kaminą. Dėl radiacijos ir ozono įtakos jis virsta į pastovų junginį NO₂, kuris sukelia aplinkos užterštumą. Kadangi atmosferoje susidaro didesnis NO₂ kiekis, tai į jį perskaičiuojamas ir dūmuose esantis NO, o jų suma NO_x [4,5].

Pagrindiniai trys NO_x susidarymo būdai:

- „Greitieji“ NO_x.

Šio tipo azoto oksidai NO_x generuojasi liepsnos fakelo zonoje, kai atmosferinis azotas N₂ sąveikauja su nevisiškai sudegusiais degimo produktais. Iš tiesų tai yra skirtingi angliavandenilių radikalai – C, CH ir kiti. Reakcijai įtakos turi deguonies O₂ koncentracija, terpės temperatūra ir buvimo laikas. Šio tipo azoto oksidai NO_x yra priklausomi nuo aplinkos ore esančios azoto N₂ koncentracijos bei angliavandenilių radikalų kiekio. Jų susidarymas nepriklauso nuo temperatūros, todėl formavimasis vyksta gana žemose temperatūrose dar prieš „terminius“ azoto oksidus. „Greitųjų“ NO_x kiekiai yra nedideli todėl dažnai nevertinami.

- „Kuro“ NO_x.

Kuo mažiau N deginamoje medžiagoje, tuo mažesnė koncentracija, tačiau didesnė N dalis pereina į NO. Todėl svarbu stebėti ir kontroliuoti O₂ koncentraciją degimo zonoje. Kuro oksidų susidarymas vyksta esant žemoms temperatūroms [4].

- „Terminiai“ NO_x.

„Terminiai“ NO_x, susidaro aukštesnėje kaip 1260 °C temperatūroje, iš ore esančio deguonies (O₂) ir N. Terminiai oksidai susidaro oksiduojant azotą ore, kurį veikia aukšta temperatūra. Oro azoto oksidavimui būtina sąlyga yra atominio deguonies buvimas fakele. Deguonies molekulė gali disocijuotis į atominį deguonį aukštoje temperatūroje. Atominis deguonis reaguoja su azoto molekule, o susidaręs atominis azotas su deguonies molekule. Susidaręs NO kūrykloje ir dūmtakiuose į NO₂ oksiduojasi tik iš dalies, todėl per kaminą išmetami dūmai yra užteršti NO.

Terminių azoto oksidų susidarymas priklauso nuo :

- ✓ Deguonies kiekio fakele;
- ✓ Temperatūros fakele;
- ✓ Dūmų buvimo kūryklos aukštos temperatūros zonoje laiko.

Taip pat labai svarbu apžvelgti sieros oksidų susidarymą. Sieros oksidų kiekis daugiausiai priklauso nuo sieros kiekio kure ir fakelo temperatūros. SO₂ susidaro degant kure esančiai sierai ar jos junginiams. Didesnė dalis sieros oksiduojasi į SO₂ (reakcijos lygtis 1.2.1), o kita dalis į SO₃ – agresyvių korozijos elementą (reakcijos lygtis 1.2.2) [14].



Katile SO₃ daugiausia susidaro iš SO₂ vykstant homogeninėms dujų fazės reakcijoms su deguonies radikalais arba su OH radikalais per HOSO₂ kaip tarpinę medžiagą. M. Hupa ir kt. [7] įrodė, kad homogeninis SO₂ virtimas į SO₃ yra < 0,1 % esant 1000 K ir apie 1,8 % esant 1400 K, kai deguonies kiekis yra 3 %. Maksimali SO₃ koncentracija susidaro esant aukštesnei kaip 1300 °C temperatūrai. Teoriškai SO₃ koncentracija priklauso nuo O₂ kiekio ir fakelo temperatūros.



1.3. Sieros ir azoto oksidų emisijų reikalavimai bei taikomos mažinimo priemonės

Dujinių išmetimų mažinimo problema yra aktuali visame pasaulyje. Šiuo metu Lietuvoje ir Europos sąjungoje (ES) galioja nustatytos normos ir reikalavimai pagal Europos Parlamento ir Tarybos direktyvas:

- Didelės galios įrenginiams 2010 m. lapkričio 24 d., sugriežtintos išmetamų teršalų normos. Priimta nauja direktyva – 2010/75/ES, parengta pagal Europos Tarybos patvirtintą rekomendacinį dokumentą – geriausi prieinami gamybos būdai (GPGB) dideliems deginimo įrenginiams, kuriame pateikta taršos mažinimo būdų apžvalga, efektyvumas, taikymo patirtis ir emisijų normos (žr. lent. Nr. 1.3.1) [1].
- Vidutinės galios įrenginiams (kurių galia nuo 1 iki 50 MW) 2015 m. priimta direktyva (ES) 2015/2193. Direktyvos reikalavimai įsigaliojo nuo 2018 metų gruodžio 20 d. Kadangi Lietuvoje didesnę dalis biokuro katilinių eksploatuojamos ir naujai statomos vidutinio galingumo, šiame darbe remsiuosi 2015/2193 normomis (žr. lent. Nr. 1.3.2) [2].

1.3.1 lentelė. Didelės galios kurą deginantiesiems įrenginiams, azoto oksidų (NO_x) ir sieros dioksido (SO₂) koncentracijų ribinės vertės [1]

Nominalus šiluminis našumas, MW	SO ₂ , mg/m ³	NO _x , mg/m ³
SO ₂ (direktyva 2010/75/ES nuo 2016.01.01)		
50-100	200	300
100-300	200	250
300-500	200	200
>500	200	200
SO ₂ (2010/75/ES nuo 2016 m. įrenginiams, pradėtiems eksploatuoti po 2014.01.07, mg/Nm ³)		
50-100	200	250
100-300	200	200
300-500	150	150
>500	150	150

Direktyvoje 2010/75/ES nėra ribojamos CO koncentracijų reikšmės biomasės kurui.

1.3.2 lentelė. Vidutinės galios kurą deginantiems įrenginiams, kurių galia 1 – 50 MW azoto oksidų (NOx) ir sieros dioksido (SO₂) koncentracijų ribinės vertės [2]

Nominalus šiluminis našumas, MW	SO ₂ , mg/m ³		NO _x , mg/m ³	
	Esamas įrenginys	Naujas įrenginys	Esamas įrenginys	Naujas įrenginys
Direktyva 2015/2193				
1-50	200 ⁽¹⁾⁽²⁾	200 ⁽¹⁾	650	300 ⁽³⁾
	200 ⁽¹⁾⁽²⁾		650	300
(1) Vertė netaikoma, jei deginama tik mediena; (2) 300 mg/m ³ , kai deginami šiaudai; (3) 500 mg/m ³ įrenginių, kurių bendra šiluminė galia yra nuo 1 MW iki 5 MW				

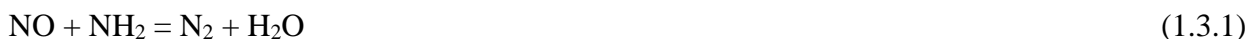
Esant didelei teršalų koncentracijai reikia paimti nemažiau 3 mėginių kas 30 minučių ir pagal išmatuotas koncentracijų vertes apskaičiuoti vidurkį. Naujose direktyvose leidžiamos teršalų koncentracijos katilų degimo produktuose griežtėja nuo 2 iki 10 kartų, tai didelis iššūkis Lietuvos energetikai. Norint pasiekti gerokai griežtesnius reikalavimus, reikia ieškoti ir taikyti efektyviausias emisijų mažinimo priemonės. Didžiausia problema yra išmetamų į atmosferą azoto oksidų NO_x mažinimas. Šių teršalų susidarymas priklauso nuo azoto kiekio kure bei degimo proceso temperatūros. Azoto oksidų emisijas galima sumažinti valant dūmus arba tiesiogiai veikiant degimą, slopinant jų susidarymą. Dūmų valymas retai naudojama priemonė dėl sudėtingų įrenginių ir brangios technologijos. NO_x mažinimo metodai skirstomi į dvi grupes [3, 26]:

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

Plačiausiai naudojamos ir tiriamos pirminės azoto oksidų mažinimo priemonės įvairaus tipo pakurose yra šios:

Oro laipsniavimas

Pagrindinė metodo idėja yra sumažinti NO_x susidarymą reguliuojant deguonies kiekį ir temperatūrą liepsnoje. Degimo metu azotas, esantis kure, yra paverčiamas tarpiniais lakiais komponentais, tokiais kaip ciano vandenilis (HCN) ir NH_i (i = 0, 1, 2, 3). Jie gali būti oksiduoti iki NO_x, jei yra deguonies, įprasto degimo atveju. Tačiau, jei redukcijos zonoje yra mažiau deguonies, tarpiniai produktai gali sąveikauti ir sudaryti N₂ tokiose reakcijose kaip:



Pirminėje degimo zonoje yra sudaromas deguonies trūkumas, antrinėje degimo zonoje – oro perteklius, o tretinėje paduodamas papildomas oras siekiant užtikrinti visišką kuro sudegimą. Tokiu atveju yra slopinamas kure esančio azoto ir terminių NO_x susidarymas [25, 40].

E. Vainio ir kt. [5] analizavo kokią įtaką oro laipsniavimas turi azoto oksidų NO_x susidarymui 107 MW verdančio sluoksnio katile. Azoto oksidų koncentracijų matavimai parodė, kad apatinėje pakuros dalyje susidaro NO, NH₃, HCN ir HNCO. Pagrindinės tarpinės azoto rūšys, išmatuotos 2 m aukštyje virš degalų įleidimo angos, buvo NH₃, kurios sudarė daugiau kaip 60 % TFN (TFN = NH₃ + HCN + NO + HNCO) rūšių. Virš degalų įleidimo angos, degalų-N konversija į NO, NH₃ ir HCN buvo 78 – 96 % visais atvejais. Drastiškas TFN rūšių sumažėjimas buvo pastebėtas judant aukščiau antrinio oro lygio, degalų-N konversija į NO, NH₃ ir HCN buvo 27 – 31 % visais bendro degimo atvejais. Dar didesnis NO_x sumažėjimas pasiektas, pakilus aukščiau tretinio oro lygio. Galutinis degalų – N kiekis sumažėjo iki N₂ daugiau kaip 90 %, nors siekiant sumažinti NO_x išmetimą buvo naudojamas tik oro laipsniavimas [6].

Oro laipsniavimas yra labai efektyvus NO_x mažinimo būdas verdančio sluoksnio katiluose. Deja, toks aukštas NO_x mažinimo efektyvumas nėra pasiekiamas judančio ardyno pakurose. Susiduriama su pakuros konstrukcijos problema, dėl nepakankamo aukščio sunku išdėstyti degiklius tinkamai. Taip pat keičiantis katilo našumui sunku išlaikyti reikiamą oro laipsniavimą. Svarbu tiksliai valdyti degimo metodą. Kaip bebūtų šis būdas yra nebrangus ir yra dažnai taikomas kartu su kitomis NO_x mažinimo priemonėmis [23].

Laipsniškas kuro degimas

NO_x sumažinamas pakopomis paduodant kurą ir orą. Šio metodo esmė, jog 80 – 90 % kuro sudeginamas esant oro trūkumui ir 10 – 20 % kuro dalies paduodama virš degimo zonos. Pirmoje pakopoje susidarę azoto oksidai reaguoja su antroje pakopoje tiekiamu kuru ir angliavandeniliais. Laipsniško degimo procesas yra sudėtingas, atsižvelgiant į poreikį turėti antrą kuro tiekimo lygį. Taikant šią NO_x emisijų mažinimo technologiją, didžiausių problemų kyla dėl nepilno kuro sudegimo. Ji geriausiai tinka katilams, kurie turi pakankamai aukštą kūryklą ir kaip antrinį kurą gali naudoti gamtines dujas. Taip pat gali būti naudojamas su kitais pirminio NO_x mažinimo metodais [9, 8].

Dūmų recirkuliacija

Išmetamųjų dujų recirkuliacijos metodas gali sumažinti šiluminį NO_x išsiskyrimą sumažindamas liepsnos temperatūrą ir bendrą oro perteklių. Recirkuliuojami dūmų veikia kaip inertinės dujos, turinčios daugiausia CO₂, H₂O bei žemą O₂, N₂ ir CO lygį, atsižvelgiant į degimo efektyvumą. Būtina turėti omenyje, kad įgyvendinus dūmų recirkuliaciją sumažėja išmetamųjų dujų temperatūra ir sumažėja katilo galia. Nepaisant to, praktikoje dūmų recirkuliacija plačiai naudojama, nes yra efektyvi ir įrenginio kaštai yra nedideli bei gali būti naudojami kartu su oro laipsniavimu [27].

Antrinės mažinimo priemonės – tai išmetimų į aplinką jau susiformavusių degimo produktų, valymo priemonės. SNKV (selektyvus nekatalitinis valymas) ir SKV (selektyvus katalitinis valymas) yra antra technologijų klasė, kurioje NO_x yra transformuojamas cheminiu būdu. Šis mažinimo būdas gali būti naudojamas nepriklausomai nuo prieš tai panaudotų pirminių mažinimo priemonių, nes azoto oksidai mažinami ne pačio degimo proceso metu, bet iš jau susidariusių degimo produktų. Išskiriami du valymo būdai:

SKV

Selektyvus katalitinis valymas (SKV) yra pažangiausias ir efektyviausias būdas sumažinti NO_x išmetimą iki 60 – 90 %. Amoniakas arba karbamidas NH₃ (NH₃ – SKV), angliavandeniliai (HC – SKR) ir vandenilis (H₂ – SKR) naudojami kaip reduktoriai [23].

SKR sistemoms rekomenduojama naudoti amoniaką (NH₃) su katalizatoriais, kurių pagrindinė sudėtinė dalis yra metalo oksidai (V / Ti / W). SKR procesas gali būti problemiškas dėl didelės rizikos, susijusios su per didele NH₃ oksidacija į N₂O ir NO bei SO₂ oksidacija į SO₃. Vienas iš pagrindinių iššūkių, susijusių su SKV pritaikymu biomasės deginimo sistemoje, yra dideli šarminių metalų kiekiai biomasėje, kurie katalizatorių gali paveikti cheminiu, terminiu ir mechaniniu būdu. Katalizatoriaus regeneraciją galima pasiekti plaunant vandeniu (ir (arba) sieros rūgštimi), ištraukus katalizatorių iš sistemos arba naudojant prapūtimą. Kai katalizatoriai užteršti biomasės pelenais, plaunant vandeniu, reikia būti ypač atsargiems, nes šarminių metalų druskos, esančios ant katalizatoriaus, tirpsta vandenyje [23]. Be minėtų trūkumų, yra ir tam tikrų problemų susijęs su bevandenio amoniako laikymu ir panaudoto katalizatoriaus šalinimu. Todėl SKV sistemos kapitalinės išlaidos yra didelės.

Šiuo metu SKV įrenginiai turi nedidelį pranašumą, nes, palyginti su SNKV sistemomis, pasiekia žemas NO_x emisijos vertes. Tačiau, aplinkosaugos požiūriu SNKV optimizavimui turėtų būti teikiama pirmenybė, o ne įdiegiant SKV sistemą esamuose įrenginiuose. Toksiškumo žmonėms kategorijoje netiesioginis SKV poveikis yra daugiau nei dvidešimt kartų didesnis nei poveikis, kurio tiesiogiai išvengiama dėl mažesnio NO_x išmetimo [23].

SNKV

Iš praktinės pusės selektyvi nekatalitinis valymas (SNKV) yra gana paprasta technologija. Į sudegusias dujas, kurios perneša azoto oksidus, įpurškiamas tinkamas reduktorius. Jo montavimas ir modifikavimas yra gana paprastas, nes purškiant agentus nereikia sudėtingų prietaisų. Svarbiausia, kad SNKV nereikia katalizatorių [20, 31].

Įrodyta, jog reagentų lašelių dydžio pasiskirstymas taip pat lemia SNKV efektyvumą. Per dideli lašeliai neigiamai veikia maišymąsi su sudeginamomis dujomis ir taip sumažina bendrą SNKV efektyvumą. Nguyenas ir kt. [38] padarė išvada, kad nevienodas lašelių pasiskirstymas skatina įpurkšto reagento susimaišymą dujinėje fazėje ir taip padidina NO_x sumažėjimą. Detaliau šis metodas aptariamas 1.4 skyriuje.

Dūmtraukio išmetamųjų dujų apdorojimas elektronų pluoštu yra daug žadanti technologija, leidžianti tuo pat metu sumažinti SO₂ ir NO_x, neišskiriant atliekų, išskyrus naudingą šalutinį produktą (žemės ūkio trąšas) [28]. Šis metodas apima išmetamųjų dujų švitinimą greitaisiais (300 – 800 keV) elektronais, kurie sąveikauja su pagrindiniais išmetamųjų dujų komponentais (N₂, O₂, H₂O ir CO₂) ir sukuria oksidantus (OH, O, O₃). Šie oksidantai reaguoja su SO₂ ir NO_x, sudarydami atitinkamai sieros ir azoto rūgštis, kurios, savo ruožtu, reaguoja su NH₃, tokiu būdu sudarydamos amonio nitrata ir sulfata. Nors ši technologija yra susijusi su didelėmis kapitalo ir eksploatavimo išlaidomis, ji buvo taikoma keliems pramoniniams iškastinio kuro katilams, iš kurių pašalinta 80 % NO_x ir 70 % SO₂ [29].

Trumpai apžvelgiami pagrindiniai sieros oksidų mažinimo būdus:

Kuro maišymas

Sieros dioksido SO₂ koncentracija degimo produktuose priklauso nuo sieros kiekio kure. Maišant kuro rūšis galima sumažinti SO₂ nuo 30 iki 85 % (priklauso nuo kurų sieringumo). Deginant iškastinį kurą kartu su biokuru kartu sumažinama ir CO koncentracija [17].

Sorbentų įpurškimas kūrykoje

Sieros išmetimui sumažinti gali būti naudojami įvairūs absorbentai, pvz., kalkakmenis, kaolinas. Tiek šlapių, tiek sausų išmetamųjų dujų nusierinimas (IDN) yra veiksmingi būdai sumažinti išmetamo SO₂ kiekį. Šlapiojo šveitimo procesas yra labiausiai paplitusi SO₂ mažinimo technologija visame pasaulyje. Naudojant šlapią IDN, šarminis tirpalas purškiamas priešinga kryptimi nei dūmtakio dujos ir tirpale sugaunamas SO₂. Šlapias IDN gali pašalinti iki 95 % SO₂ iš išmetamųjų dujų. Be to, yra keletas sausų IDN sistemų. Sausų išmetamųjų dujų nusierinimo metu smulkūs ir sausi sorbentai tiesiogiai įpurškiami į išmetamąsias dujas, kad sugertų SOx ir kitas rūgštines dujas. Sauso IDN pavyzdys yra kalkių purškimas, kurių pašalinimo efektyvumas viršija 90 % [10, 39]. Detaliau šis metodas aptariamas 1.5 skyriuje.

1.4. NOx emisijų mažinimas panaudojant amoniaką ar vandenį

Vienas iš efektyvių antrinių azoto oksidų mažinimo būdų yra selektyvus nekatalitinis valymas (SNKV). Siekiant geriau suprasti „DeNOx“ (amoniako įpurškimas į degimo zoną) mechanizmus ir metodus, šiame skyriuje susisteminta eksperimentinė patirtis bei pateikta išsami literatūros apžvalga ir analizė. SNKV metu į degimą pridedama NOx redukcijos agento, pvz., amoniako arba karbamido. Reduktorius įšvirkščiamas į degimo produktų srautą, tada reaguoja su NO, kad susidarytų N₂ ir vanduo pagal reakciją:



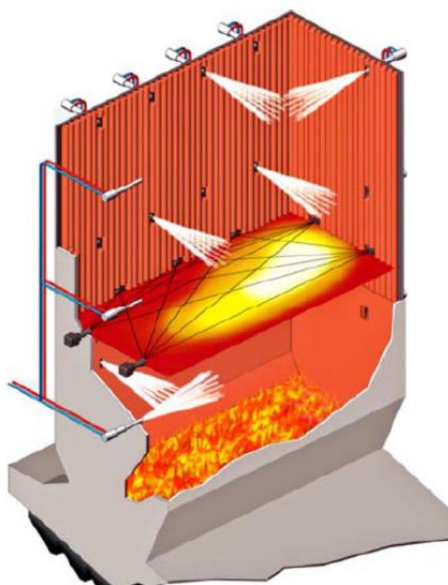
Ši reakcija vyksta gana siaurame 800 – 1000 °C (kai naudojamas amoniakas) temperatūros ruože. Jei temperatūra yra žemesnė nei 800 °C, amoniakas (NH₃) nereaguoja. Kita vertus, jei temperatūra yra per aukšta, reduktorius gali oksiduotis iki NO ir tapti išmetamo NOx dalimi. Optimalus temperatūros diapazonas priklauso nuo įvairių veiksnių, tokių kaip O₂, H₂ ir CO koncentracijos. Kadangi reakcija vyksta siaurame temperatūros ruože, amoniako reagentams gali neužtekti laiko tinkamai išsimaistyti tarp išeinančių dūmų ir sureaguoti su NOx, todėl gali būti pasiekiamas skirtingas azoto oksidų mažinimo efektyvumas (30 – 70 %) [23].

Mahmoudi ir kt. [32] SNKV sistemą pritaikė 58 MW popieriaus gamykloje, kur deginama anglis, medžio žievės ir nuotekų valymo dumblas verdančio sluoksniu kūrykloje. Eksperimento rezultatai parodė, jog amoniako įpurškimas į degimo zoną yra efektyvesnis būdas sumažinti NOx emisijas (efektyvumas siekia 84 %) nei naudojant karbamidą (efektyvumas siekia 44 %). Buvo teigiama, kad šiuos prastus rezultatus lėmė tai, kad karbamidas nepakankamai sublimavo, dėl to, kad temperatūra azoto oksidų reakcijai vykti buvo per žema [31].

Karbamido pagrindu SNKV turi pranašumą, palyginti su sistemomis, kurių pagrindą sudaro amoniakas, nes karbamidą nėra toksiškas ir yra mažiau lakus, todėl jį galima saugiau laikyti ir naudoti. Be to, į katilą įpurškiami karbamido tirpalo lašai gali prasiskverbti toliau, sustiprindami maišymą su išmetamosiomis dujomis. Vis dėl to, karbamidą yra brangesnis nei amoniakas, o redukcija karbamidu sukuria daugiau N_2O nei sistemos, naudojančios amoniaką.

Kritinis SNKV sistemų uždavinys yra rasti tinkamą įpurškimo vietą, atsižvelgiant į sumažintą nevisiškai sureagavusio amoniako kiekį ir tinkamą temperatūros diapazoną visoms darbo sąlygoms ir katilo apkrovoms. Nevisiškai sureagavęs amoniakas iš SNKV sistemų gali atsirasti dėl injekcijos per žemoje temperatūroje, arba dėl netolygaus reagento pasiskirstymo. Reagento įpurškimo sistema turi sugebėti reagentą patalpinti ten, kur efektyviausia, nes NO_x pasiskirstymas katilo skerspjūvyje skiriasi. Tinkamas SNKV veikimas reiškia, kad amoniakas turi tolygiai pasiskirstyti skersai dūmų srauto, idealiu atveju – proporcingai srauto masei, pvz., daugiau centre ir mažiau prie senelių. Taigi reagentą paskirstyti didesniuose katiluose gali būti ypač sunku dėl ilgo įpurškimo atstumo, reikalingo palyginti dideliame katilo skerspjūviui. Be to, katilo išmetamųjų dujų temperatūra skiriasi priklausomai nuo: katilo aukščio, apkrovos ar kuro šiluminės vertės pokyčių (ypač aktualu deginant biomasę), padidėjusio nuosėdų storio ant šildymo paviršiaus ar dėl to, kad degiklis yra konfigūruotas netinkamai. Naudojant SNKV, optimalios temperatūros sritis katilo apatinėje dalyje pasislenka mažos apkrovos metu, tačiau padidėjus nuosėdoms šildymo paviršiuose, temperatūros diapazonas juda aukštyn. Norint išvengti netolygaus temperatūros pasiskirstymo ir disbalanso, atsirandančio dėl katilo apkrovos, būtina numatyti papildomus įpurškimo taškus ir lygius, kad būtų galima atlikti operacijas esant mažoms apkrovoms (Pav. Nr. 1.4.1).

Kitas sprendimas yra stipriklių, tokių kaip H_2 , CO , H_2O_2 , C_2H_6 , lengvųjų alkanų ir alkoholių pridėjimas prie reagento, siekiant sumažinti temperatūros diapazoną, kuriame vyksta NO_x redukcijos reakcija. Dėl stipriklių sumažėja papildomų injekcijų vietų poreikis [30]. Azoto oksidų mažinimui naudojant karbamido tirpalą reakcija vyksta platesnėse temperatūros ribose (800 – 1100 °C), o optimali temperatūra yra 1000 °C. Taigi kitas galimas sprendimas, nors ir nėra įprastas, yra reagentų pasislinkimas: perjungti sistemą į amoniaką esant mažam apkrovimui, o karbamidą naudoti esant maksimaliam darbo režimui (nes amoniakas atitinka žemesnę optimalią temperatūrą) [23].



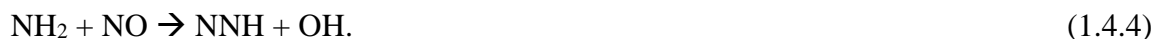
1.4.1 pav. Reagentų trijų lygių įpurškimas pakuroje [10 p. 30]

Ši technologija yra patraukli dėl:

- santykinio paprastumo, sistemos be katalizatorių (taigi ir be susijusių problemų);
- paprastumo diegti esamuose įrenginiuose (pritaikoma visų tipų stacionariai kūrenamai įrangai);
- mažesnių kapitalo sąnaudų;
- galimybės naudoti su kitomis NO_x išmetamųjų teršalų kontrolės technologijomis.

Vandens įpurškimas į degimo zoną.

Dažnai vandens įpuškimas naudojamas sumažinti degimo temperatūrą. Pin Wei ir kt. [34] atliko eksperimentus verdančio sluoksnio pakuroje, įpurškdami vandenį į degimo zoną. Bandymų metu naudotas kuras – pupelės ir ryžių lukštai. Įrodyta, jog vanduo verdančio sluoksnio katiluose gali ne tik sumažinti temperatūrą, bet ir dalyvauti azoto oksidų mažinimo reakcijose [35].



SNKV papildymas vandeniu gali būti naudojamas kurui, praturtintam azotu (arba baltymais). Tokiu atveju pridedant vandens, padidėja NNH ir NH₂ koncentracija (žr. 1.4.2 – 1.4.4 reakcijas), kurios mainais reaguoja su NO aukštesnės temperatūros srityje, todėl išmetamo NO_x lygis yra mažesnis. Vandens įpurškimas į degimo zoną ne tik sumažina išmetamo NO_x kiekį, bet ir stabdo aglomeraciją, nes sumažėjusi temperatūra gali užkirsti kelią kietėjimo formavimui žemo lydymosi taško metu. Nepaisant to, padidėjęs išmetamųjų dujų drėgmės kiekis gali sukelti koroziją vamzdynuose. Prieš pradėdant naudoti, reikia rimtai apsvarstyti vandens įpurškimo privalumus ir trūkumus [36, 37].

1.5. Sieros oksidų emisijų mažinimas panaudojant kaolino ir kalkių miltelius

Kaolinas ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_8\text{Si}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) sudarytas iš kaolinito ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot(\text{OH})_4$) ir gali būti naudojamas kaip kuro priedas, sugaunantis daleles ir sudarantis kalio (K) junginius. Kaolinas yra palyginti nebrangus, tiekiamas rinkai kokybiškas. Papildymas kaolinu gali būti įdomus žemės ūkio biomasės panaudojimo būdas. Parenkant optimalų kaolino kiekį reikėtų atsižvelgti į chemines ir fizikines biomasės savybes ir atsižvelgti į mažiausią maišymo santykį.

R. Mackas ir kt. [19] atliko tyrimus nedidelio tūrio biomasės katilė (30 kW). Eksperimentui naudotos medienos ir biomasės granulės, pagamintos iš ūkio žaliavų (saulėgrąžų lukštų). Žaliavos smulkintos, džiovintos, iš dalies sumaišytos su smulkinta mediena ir granuliuotos. Kaolino milteliai buvo dedami į saulėgrąžų lukštų kurą kuriame sudarė 2,8 % visos masės. Pastebėta, jog kaolinas mažina CO emisijas. Deginant saulėgrąžų lukštų granules, papildytas kaolinu, pastebimas anglies monoksido CO kiekio sumažėjimas apie 69 %. Šį kaolino sukeltą CO išmetimo sumažėjimą nurodė ir kiti mokslininkai. Vienas iš stebimo CO sumažėjimo paaiškinimų galėtų būti katalizinis kaolino efektas, kuris taip pat naudojamas kaip katalizatorius CO_2 fotokatalitinei redukcijai. Deginant biomasę su kaolino priedais pelenai tampa sukepe, tačiau vis dar labai aktyvos ir pralaidžios formos, kuri kaip spėjama, skatina neekliudomą deguonies patekimą per medžio anglis. Todėl galima manyti, kad CO sluoksnių formavimuisi yra užkertamas kelias.

Tačiau užfiksuotas ir neigiamas kaolino poveikis NO_x išmetimams, pastebėtas iki 21 % padidėjimas. Sereika ir kt. [21] išanalizavo, jog įdėjus kaolino priedų į kurą sukeliama CO koncentracijos sumažėjimas, o tai lemia NO_x padidėjimą. Neigiamas kaolino įtakos NO_x emisijoms poveikis yra pagrįstas vienalytėmis NO vartojančiomis reakcijomis (žr. 1.5.1 – 1.5.4 reakcijas) [18,19].



Svarbu paminėti, jog kaolinio įterpimas mažina chloro ir sieros kiekį pelenuose, dėl to didelė Cl ir S organinė dalis išsiskiria kaip HCl ir SO_2 , ypač kurui, kurio abiejų elementų masės dalis yra didelė. Be to, padidėjęs HCl ir SO_2 išsiskyrimas gali padidinti korozijos aukštoje temperatūroje riziką, į kurią reikia atsižvelgti kūrenant saulėgrąžų lukštų granules. Todėl mažos apimties pakurose, priedų naudojimas atrodo perspektyvesnis problemiškam medienos kurui, turinčiam nedidelį chloro ir sieros kiekį, pavyzdžiui, tuopų kurui [19].

Panašiu poveikiu pasižymi ir kalkių $\text{Ca}(\text{OH})_2$ milteliai. Verdančio sluoksnio katiluose kalkakmenis įpurškiamas siekiant padidinti SO_2 surinkimo efektyvumą. Kai temperatūra pakyla iki 900 °C, vyksta klinčių (CaCO_3) disociacija į anglies dioksidą (CO_2) ir kalcio oksidą (CaO), o pastarasis jungiasi su SO_2 ir sudaro kalcio sulfatą (CaSO_4). Nepaisant to, kalcio oksidas (CaO), susidaręs iš kalkakmenio deginimo, laikomas N-junginių reakcijų katalizatoriumi, didinančiu NO išmetimą [11].

Xiwei Ke ir kt. [12], atliko eksperimentų rinkinį 90 kW galios verdančio sluoksnio katile ir kaip kurą naudojo antracitą. Įrodyta, jog CaO ir kiti junginiai, kurių sudėtyje yra kalcio, mažina CO kiekį, dėl šios priežasties didėja NO koncentracija. Nors kalkakmenio įpurškimo vieta ir Ca / S molinis santykis turi akivaizdų poveikį NOx išmetimui, daugeliu atvejų ši tendencija nesikeičia. Be to, kalkakmenio kiekio sumažėjimas gali žymiai susilpninti neigiamą poveikį NOx išmetimui, nepakenkdamas efektyviam sieros pašalinimui. De Diego ir kt. [22,13] nustatė, kad didinant kalkakmenio kiekį degimo sluoksnyje, sumažinama SO₂ koncentracija, tačiau dvigubai padidėja NO emisija, o N₂O sumažėja. Panašų rezultatą pasiekė Zijlma ir kt. [12], išanalizavę CaO įtaką NH₃ oksidacijai į NO. Jie taip pat užfiksavo staigų NH₃ oksidacijos sumažėjimą, kai CaO buvo sulfatuotas. Miccio ir kt. [13, 12] ištyrė, kad didžiausią įtaką NO susidarymui verdančio sluoksnio degimo metu turi degimo sluoksnio temperatūra, kalkakmenio kiekis ir deguonies perteklius.

Deginant siringą kurą CaO daugiausiai veikia sieros oksidų susidarymą. Reakcijų metu CaO aktyviai reaguoja su S ir sudaro sulfidą (CaS) ir CaSO₄, taip sumažindamas organinį sieros kiekį, kuris gali transformuotis į SO₂ ir SO₃ degimo metu. Ca(OH)₂ sumažina bendrą išmetamų teršalų kiekį, vadinasi, padidėjęs NO kiekis yra daug mažesnis už sumažintą SO₂ ir šarminių metalų elementų kiekį. SO₂ ir HCl šalinimo efektyvumas esant Ca / S moliniam santykiui 2,0 gali padidėti iki 85 ir 91 % [15,16].

Taip pat buvo išanalizuota Ca(OH)₂ dalelių dydžio įtaką SO₂ šalinimui per keraminio katalizinio filtro vamzdelį. Bandytas atliktas esant dujų temperatūrai 320 °C. SO₂ ir HCl pašalinimui naudojamas kalcio hidroksido [Ca(OH)₂] sorbentas, tuo tarpu NOx paverčiamas į NH₃ ir O₂ į N₂ ir H₂O, praleidžiant pro katalizinio filtro elementus. Sorbentų įšvirkštimas prieš keraminio katalizinio filtro vamzdelį ir keraminio filtro vamzdelio filtravimas paviršiuje gali užkirsti kelią galimam katalizatoriaus užteršimui kietosiomis dalelėmis ar rūgštinėmis dujomis. SO₂ pasklidimas dalelėse yra labai svarbus visai reakcijai, ypač mažoms sudėtingos struktūros poroms. Pašalinimo technologija gali veiksmingai sumažinti amonio bisulfato (NH₄HSO₄) susidarymą, sumažindama SO₂ ir SO₃ kiekį. Tuo pačiu metu, kai dūmtakio dujos praeina pro keraminio katalizinio filtro vamzdelį, NH₄HSO₄ pašalinamas kartu su dalelėmis, taip išvengiant neigiamo NH₄HSO₄ poveikio įrangai.

Dėl dehidratacijos reakcijos ant Ca(OH)₂ dalelių paviršiaus, SO₂ lengviau prie jų patenka ir pradeda reaguoti. Kaip dehidratacijos reakcijos produktas, kalcio oksidas (CaO) reaguoja su SO₂, sudarydamas kalcio karbonatą (CaSO₃), o CaSO₃ toliau oksiduojamas deguonimi iki CaSO₄. Kadangi išmetamosiose dujose yra tam tikras CO₂ kiekis, Ca (OH)₂ ir CaO tuo pačiu metu reaguoja su CO₂, sudarydami CaCO₃ sluoksnį. CaCO₃ sluoksnis kenkia SO₂ pašalinimui, nes susidaręs CaCO₃ daugiau nereaguoja su SO₂, be to, trukdo Ca (OH)₂ ir CaO reaguoti su SO₂. Kalcio hidroksidas [Ca (OH)₂] yra veiksmingas sorbentas, neutralizuojantis išmetamųjų dujų komponentus, tokius kaip HCl ir SO₂ [18].

2. TYRIMO DARBO PRIEMONĖS IR METODIKA

2.1. Tyrimo objektas ir atlikti eksperimentai

Bandymai buvo atliekami Kauno technologijos universiteto, kuro degimo laboratorijoje, biokuro degimo stende. Tyrimo objektu pasirinktos: medžio ir saulėgrąžų lukštų granulės, baldinės plokštės su ABS (akrilnitrilbutadienstirolas) atraižos. Šios kuro rūšys skiriasi degimo temperatūra, lakiųjų medžiagų išeiğa, peliningumu, drėgnumu, frakcija, koloringumu ir kitomis charakteristikomis.



2.1.1 pav. Eksperimentinis kuras

Medžio granulės naudojamas kaip švarus kuras degimo režimo optimizavimui ir pradiniams rezultatams gauti. Kitas eksperimentas atliekamas deginant baldinės plokštės su ABS (akrilnitrilbutadienstirolas (C_8H_8) $x \cdot (C_4H_6)$ $y \cdot (C_3H_3N)$) atliekomis, kurios susidaro baldų gamybos įmonėse. Lakuotos baldinės plokštės atraižos yra pasirinktos azoto oksidų analizei, dėl didelio azoto kiekio kure. Lietuvoje yra daug įmonių, kurios pagamina didelius kiekius tokių atliekų ir susiduria su problema, jog tokios atliekos negali būti naudojamos energijos gamybai dėl degimo proceso metu išsiskiriančių teršalų koncentracijos.

Sieros oksidų analizei naudojamos pramoninės atliekos – saulėgrąžų lukštų granulės. Eksperimentinio kuro sudėtis pateikiama lentelėje Nr. 2.1.1

2.1.1 lentelė. Tiriamojo kuro elementinė sudėtis

Medžiaga	Medžio granulės, %	Medienos plokštė su ABS, %	Saulėgrąžų lukštų granulės, %
Bendra siera (S)	0,05	-	0,07
Bendras chloras (Cl)	0,02	-	0,08
Azotas (N)	0,04	3,14	0,06

Atlikti eksperimentai:

- ✓ Medžio granuliu degimas;
- ✓ Baldinės plokštės su ABS degimas;
- ✓ Baldinės plokštės su ABS degimas įpurškiant vandens, amoniako į baigiamojo degimo zoną;

- ✓ Saulėgražų lukštų granulių degimas, recirkuliacijos laipsnio keitimas, kai O₂ pirminiame ore 21,0 %, 19,2 %, 16,7 %, 13, 5%;
- ✓ Saulėgražų lukštų granulių degimas įpurškiant Ca(OH)₂ ir H₂Al₂O₈Si₂.H₂O miltelius į baigiamojo degimo zoną.

2.2. Eksperimentinis tyrimų stendas

Norint ištirti iš biokuro išsiskiriančius teršalus, eksperimentiniams tyrimams buvo pasirinktas Kauno technologijos universiteto, kuro degimo laboratorijoje esantis stendas. Tyrimo stendas yra pramoninio biokuro katilo maketas (Pav. Nr. 2.2.1)



2.2.1 pav. Biokuro katilo modelis – deginimo stendas „Enerstena“

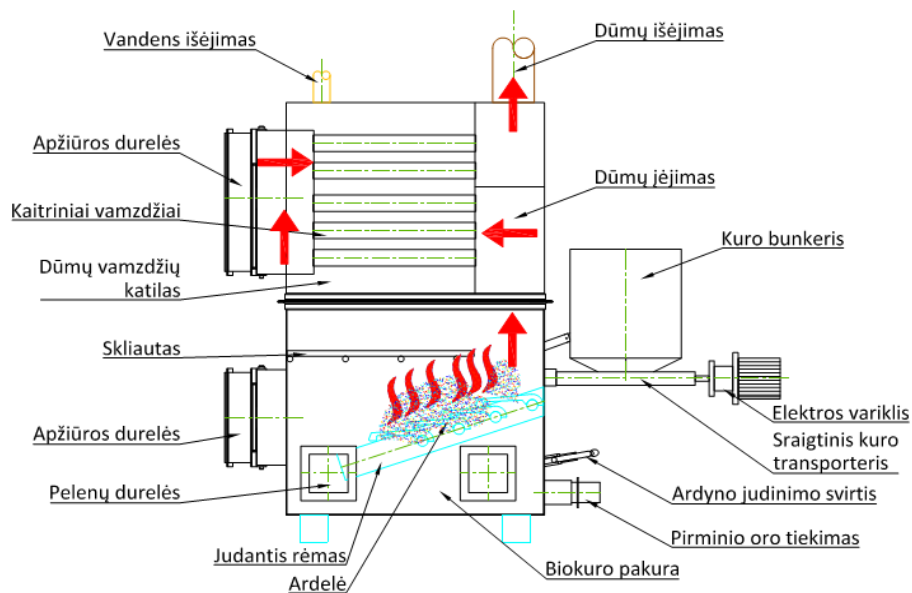
Vanduo šildomas vertikaliu dūmų vamzdžių katilu. Pagrindiniai techniniai rodikliai:

- Maksimali galia, kai apkovimas 100 % – 40 kW;
- Maksimali galia, kai apkovimas 30 % – 12 kW;
- Projektinis darbinis slėgis – 4 bar;
- Projektinė darbinė temperatūra – 110 °C;
- Minimali vandens temperatūra prieš katilą – 70 °C;
- Katilo naudingumo koeficientas – ≥ 88 %;
- Dūmų temperatūra už katilo – 140 °C.

Šis biokuro stendas skirtas įvairioms biokuro rūšims deginti: skiedroms, smulkintų kirtimų atliekoms, žievėms, dumbliui, įvairiausioms granulėms (Pav. Nr. 2.2.2). Tačiau deginamo kuro dydis nuturėtų viršyti 2 – 3 cm. Todėl lakuotos baldinės medienos plokštės atliekos buvo smulkinamos ir sijojamos. Kuras į pakurą paduodamas iš kuro bunkerio naudojant sraigtinį kuro transporterį ir yra stumiamas ant laiptuoto

mechaniškai judamo ardyno, kurio paviršiuje vyksta degimo procesas. Pelenai krenta į pakuros apačioje įrengtas angas ir periodiškai turi būti išvalomi.

Visas biokuro degimui naudojamas oras yra tiekiamas pro du skirtingus kanalus ir pagal tai klasifikuojamas į pirminį ir antrinį. Pirminis oras, reikalingas kuro sudegimui ir ardyno aušinimui, paduodamas į degimo zoną po ardynu. Pagrindinė paskirtis sumaišyti ir sudeginti dujas bei lakiuosius komponentus, išsiskyrusius iš biomasės. O antrinis oras į pakurą (iš laboratorijos aplinkos 20 °C) paduodamas į degimo zoną virš ardyno per specialias angas, kur sušyla, o tuo pačiu aušina pakuros korpusą. Jo paskirtis – tinkamai sumaišyti ir sudeginti dujas bei lakiuosius komponentus, išsiskyrusius iš biomasės. Kokybiškam kuro sudegimui pirminio ir antrinio oro srautas turi būti tinkamai sureguliuotas. Šalia katilo sumontuota valdymo spinta, skirta reguliuoti pirminio oro padavimą, trauką bei ardelių judėjimą.



2.2.2 pav. Pakuros ir katilo principinis vaizdas su veikimo principu

Laboratorinis degimo stendas patobulintas recirkuliacinių dūmų tiekimo į katilą sistema. Nedidelis buitinis dujinis katilas „Chaffoteux“ (šiluminė galia 23,7 kW), skirtas karšto vandens ruošimui atliko REC dūmų generavimo funkciją. Prie šio katilo dūmų išmetimo angos pajungiamas vamzdis, kuris pasirinktinai gali būti nuvedamas į laboratorinio degimo stendo pirminio arba antrinio oro tiekimo angas. REC dūmų kontūre įmontuojama:

1. Rankinė sklendė, skirta paduodamų REC dūmų kiekio keitimui bei atkirtimui ir nuvedimui į lauką;
2. Trišakis su rankine sklende, skirtas oro maišymui su REC dūmais;
3. Anga, skirta dūmų analizatoriaus zondui įkišti.

2.3. Matavimai ir rezultatų apdorojimas

Labai svarbu, jog eksperimentiniai tyrimų rezultatai būtų aiškūs ir tikslūs. Todėl dūmų išmetimai iš katilo matuojami infraraudonųjų spindulių spektrometru „GASMET“. Išeinančių iš katilo degimo produktų temperatūros, dujinių išmetimų koncentracijos, deguonies kiekis – yra stebimi nuolatos. Eksperimento metu registruotos temperatūros skirtingose kūryklos degimo zonosė pirminėje ir antrinėje. Temperatūra pirminėje degimo zonoje matuojama virš degančio kuro sluoksnio (po skliautu) su skaitmeniniu termometru (DELTA OHM HD 2328.0). Temperatūra antrinėje degimo zonoje matuojama už antrinio oro tiekimo vietos (virš skliauto). Temperatūrų matavimai atlikti I tikslumo klasės, K tipo, termoporomis (TTP-K-BT-I-P60-1-SO-500-1500) su mineraline izoliacija. Rezultatai fiksuoti duomenų registratoriumi PicoLogo TC-08 ir atitinkama programine įranga. Paklaida $\pm 0,2$ °C. Temperatūrų registravimo periodiškumas: 1 sekundė.

Dujinių išmetimų kiekis matuojamas tiesiame $\varnothing 150$ mm nerūdijančio plieno, termoizoliuotame kanale. Matavimo zondai įstatomi į specialiai padarytas angas statmenai dūmų judėjimo kryptčiai. Atstumas už matavimo vietos yra didesnis nei penkių kanalo skersmenų ilgis. Tokiu būdu stengiamasi išvengti dūmų tekėjimą trikdančių veiksmų, sukeliančių srauto turbulenciją ir galinčių iškreipti matavimų rezultatus [1].



2.3.1 pav. Dujinių išmetimų matavimo vietos

Emisijų koncentracijos matuojamos Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometru „Gasmel DX4000. „Gasmel“ analizatorius paprastai naudojamas atliekant dujinių išmetimo stebėjimą, kai reikia tiksliai stebėti kelis dujų junginius karštose ir drėgnose dujose. Gali matuoti iki 50 skirtingų dujinių elementų. Korozijai atsparaus mėginio elementas įkaitinamas iki 180 °C, užtikrinant, kad mėginys išliktų dujinėje fazėje net esant didelėms H₂O arba dujų, įtakojančių koroziją, koncentracijoms.

„Gasmel™ DX4000“ aprūpinta lengvai naudojama programine įranga „Calcmel™“, kuri gali parodyti koncentracijos rezultatus ppm arba tūrio procentais. Paklaidos mažos, todėl nevertinamos.

Techniniai parametrai:

- Reakcijos laikas paprastai < 120 s, priklausomai nuo dujų srauto ir matavimo laiko;
- Darbinė temperatūra: 5 – 30 °C;
- Linijinis nuokrypis: < 2 % matavimo diapazono;
- Maitinimas: 100 – 115 arba 230 V / 50 – 60 Hz;
- Energijos sąnaudos: vidutiniškai 150 W, daugiausia 300 W;
- Spektometro nuskaitymo dažnis: 10 nuskaitymų per sekundę;
- Nulinio taško kalibravimas: 24 valandos, kalibravimas azotu.



2.3.2 pav. „Gasmel™ DX4000“ analizatoriaus standas

2.3.1. Tyrimo rezultatų apdorojimas

Analizatorius emisijų koncentracijas pateikia ppm, todėl koncentracijos perskaičiuotos į miligramus kubiniame metre normaliomis sąlygomis (2.3.1.1 formulė). Priimtos sąlygos: temperatūra 0 °C, atmosferinis slėgis.

$$C_{i\dot{s}} \left(\frac{mg}{Nm^3} \right) = C_{i\dot{s}}(ppm) \times \frac{M_x}{V_M} \quad (2.3.1.1)$$

čia:

$C_{i\dot{s}}(mg/Nm^3)$ – išmetamo teršalo koncentracija, perskaičiuota į miligramus kubiniame metre, esant normalinėms sąlygoms (mg/Nm^3);

$C_{i\check{s}(ppm)}$ – išmetamo teršalo išmatuota koncentracija (ppm);

M_x – atitinkamo cheminio junginio molinė masė (g/mol);

V_M – molinis dujų tūris (22,4 l/mol).

Emisijų rezultatai pateikti perskaičiuotus prie standartinio O₂ kiekio – 6 % (vidutinio dydžio kietąjį kurą deginantiesiems įrenginiams). Atskiro išmetamo teršalo išmatuotos koncentracijos perskaičiavimui, esant standartinei O₂ koncentracijai, naudojama 2.3.1.2 formulė:

$$C_{st} = C_{i\check{s}(ppm)} \cdot \frac{21 - O_{2(st)}}{21 - O_{2i\check{s}}} \quad (2.3.1.2)$$

čia:

C_{st} – atskiro išmetamo teršalo koncentracija (mg/Nm³), perskaičiuota, esant standartinei deguonies koncentracijai;

$C_{i\check{s}(ppm)}$ – atskiro išmetamo teršalo išmatuota koncentracija (mg/Nm³);

21 – Atmosferoje esantis deguonies kiekis procentais (mg/Nm³);

O_{2st} – standartinė deguonies koncentracija (tūrio procentais);

$O_{2i\check{s}}$ – išmatuota deguonies koncentracija (tūrio procentais).

Taip perskaičiuotus rezultatus yra anuliuojamas degimo produktų atskiedimas oru. Tokiu atveju yra sumažinama oro pertekliaus įtaka matavimų rezultatams, kurie yra tikslesnis ir lengviau įvertinami [1].

3. EKSPERIMENTINIAI BANDYMAI IR REZULTATŲ ANALIZĖ

Pirmiausiai pasirošiamas stendas, katilo kuro bunkeris užpildomas medienos granulėmis. Paskirstomas kuro sluoksnis ant ardyno ir rankiniu būdu uždegamas. Įjungiamas valdymo pultas ir nustatomas pirminio ir antrinis oro kiekis, trauka, ardyno judėjimas. Įjungiamas cirkuliacinis siurblys, orinis kaloriferis ir plokštelinis vandens šilumokaitis. Palaikomas degimas pakuroje 3 valandas, tokiu būdu pereiname į degimo režimą (oro perteklius turi sumažėti iki 8 %, o CO iki 500 ppm). Po to, pradedamas eksperimentas. Fiksuojami du skirtingi degimo režimai: pilnas degimo režimas, esant padidintam oro pertekliui ir nepilnas degimas, esant mažam oro pertekliui.

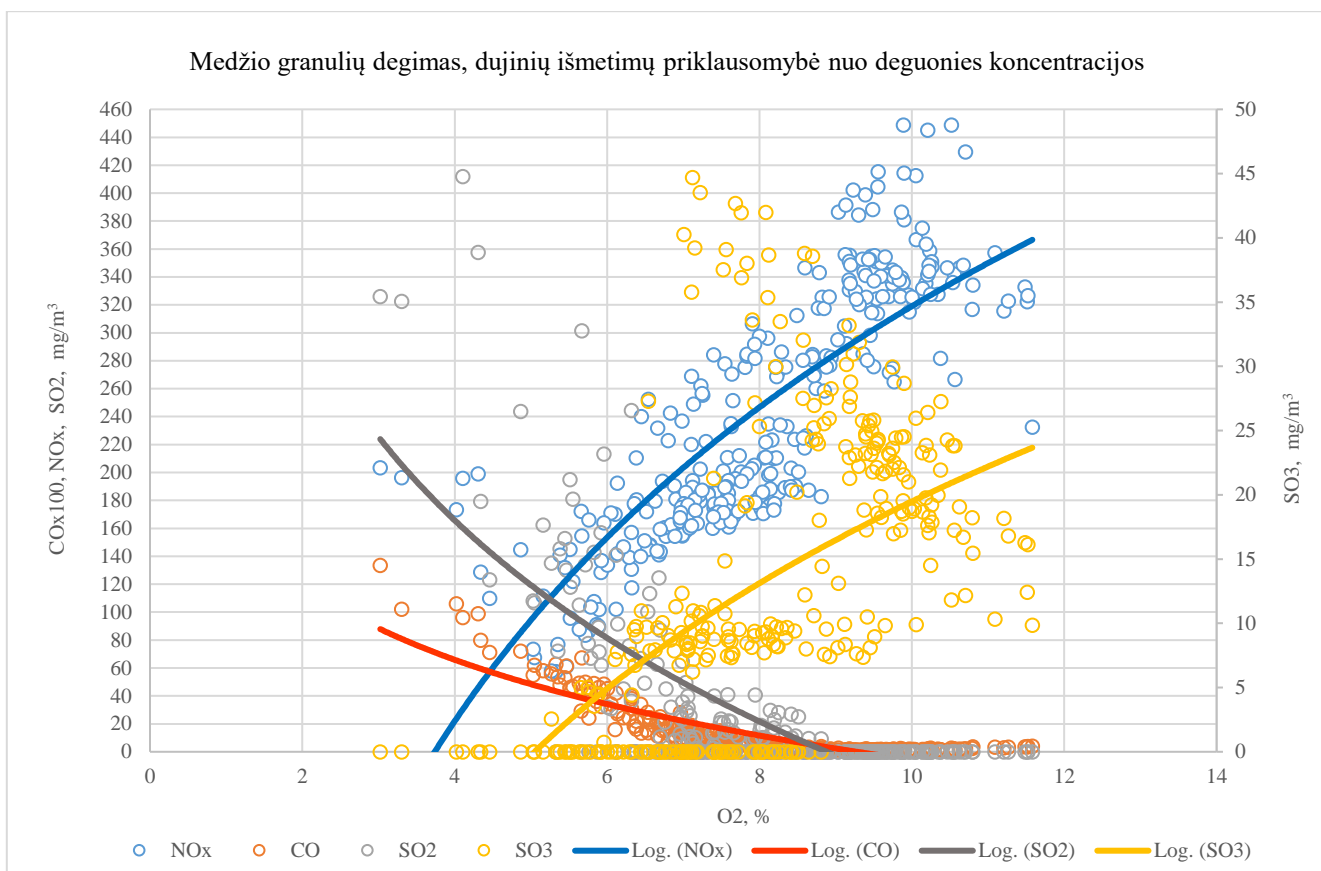
Degimo režimas parenkamas reguliuojant pirminio ir antrinio oro kiekį. Norint gauti eksperimentinius rezultatus esant pilnam degimo režimui yra nustatomas dvigubai didesnis antrinio oro kiekis. Dujinių išmetimų matavimas pradedamas praėjus apie 30 – 40 min. po tiriamojo kuro ėminio pakeitimo kuro bunkeryje. Atlikus matavimą keičiamas degimo režimas ir pasiekus nusistovėjusias sąlygas (O_2 ir CO koncentracijos nusistovi, nesikeičia) pradedami nauji matavimai. Tiriamasis kuras yra pakeičiamas kitu ir eiga yra kartojama. Bandymo metu naudojamas kuras – medienos ir saulėgrąžų lukštų granulės, lakuotos baldinės medienos plokštės atliekos. Visų eksperimentų metu yra fiksuojamos temperatūros pirminėje ir antrinėje degimo zonoje, galia bei dujiniai išmetimai. Taip pat analizuojama amoniako NH_3 , vandens H_2O , kaolino $H_2Al_2O_8Si_2.H_2O$ ir kalkių $Ca(OH)_2$ miltelių bei degimo produktų recirkuliacijos įtaka dujiniams išmetimams. Reagentai $H_2Al_2O_8Si_2.H_2O$ ir $(CaOH)_2$ buvo įpurškiami į antrą degimo zoną iš vieno šono žemiau skliauto, o amoniakas ir vanduo paduodami virš skliauto.

3.1. Deguonies koncentracijos degimo produktuose įtaka sieros ir azoto oksidų susidarymui

Eksperimento tikslas buvo ištirti kokie dujiniai teršalai išsiskiria deginant medžio ir saulėgrąžų lukštų granules, baldinės medienos plokštės atliekas ir kokią įtaką deguonies perteklius daro jų susidarymui. Didelis dėmesys skiriamas NO_x oksidams, kurie susideda iš degimo metu susidariusio NO ir labai mažos dalies NO_2 . Kadangi NO_2 reikšmės yra labai mažos, vidutiniškai siekia 2 mg/m^3 grafikuose yra nerodomos. Taip pat nagrinėjami SO_x oksidai, kurių didžiąją dalį sudaro SO_2 ir SO_3 .

3.1.1 Medžio granulių degimas

Bandymo metu, deginant medienos granules buvo matuojamas azoto ir sieros oksidų koncentracijos dūmuose. Šio eksperimento tikslas – nustatyti bazines azoto ir sieros oksidų reikšmes ir išanalizuoti kokią įtaką O_2 kiekis daro sieros ir azoto oksidų emisijoms. Grafiškai atvaizduota azoto oksidų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos (Pav. 3.1.1.1).



3.1.1.1 pav. Azoto ir sieros oksidų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos degimo metu, medžio granulių degimas

Įsitikinta, jog azoto oksidų koncentracija dūmuose priklauso nuo laisvojo deguonies kiekio degimo zonoje. Didėjant deguonies kiekiui stipriai sumažėja anglies monoksido CO kiekis, dėl to aktyvėja ir azoto oksidų susidarymas degimo metu. Anglis yra aktyvesnis elementas, todėl nukonkuruoja azotą ir prisijungia deguonies molekulę sudarydamas CO, dėl to NOx sumažėja, kai yra didesnis CO kiekis, (blogas degimo režimas). Esant deguonies trūkumui degimo metu vidutinė NOx ir CO koncentracija – 155 ir 2892 mg/m³, o pilno degimo režimo metu 329 ir 313 mg/m³.

Taip pat didelis dėmesys skirtas sieros oksido SO₂ ir sieros trioksido SO₃ susidarymui. Gautos sieros oksidų koncentracijos yra nedidelės: esant geram degimo režimui SO₂ – 3 mg/m³, SO₃ – 19 mg/m³, esant blogam degimo režimui SO₂ – 80 mg/m³, SO₃ – 7 mg/m³. Biomaseje yra gausu šarminių metalų, ypač Ca, K ir Na, kurie veiksmingai sugauna susidariusį SO₂ ir SO₃, sudarydami sulfatus. Teoriškai priimta laikyti, jog SO₂ koncentracija priklauso tik nuo sieros kiekio kure. Tačiau atliktas eksperimentas parodė, jog didėjant deguonies kiekiui ir mažėjant CO koncentracijai SO₂ mažėja (Pav. Nr. 3.1.1.1). Tačiau matuoti duomenys pasiskirstę netolygiai, pastebimi dideli svyravimai.

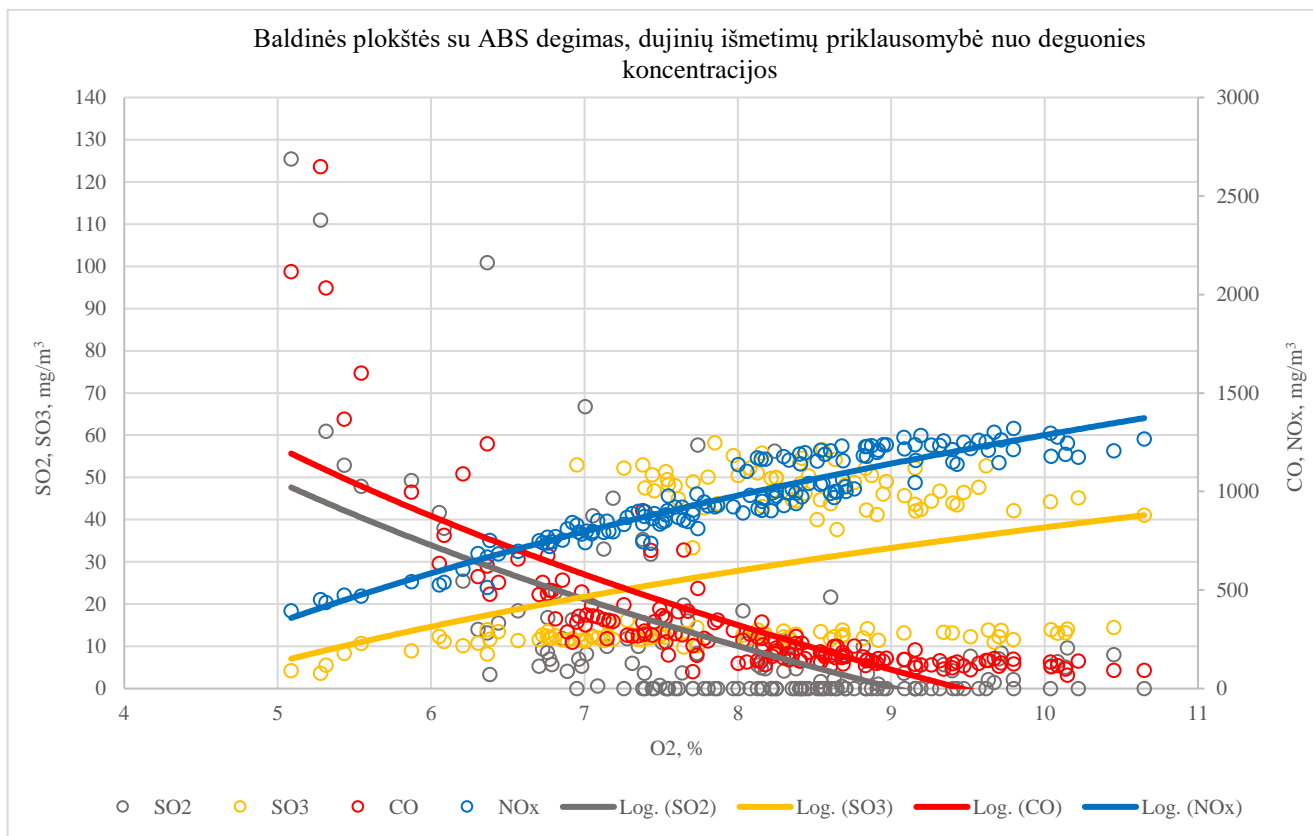
Priešingai, SO₃ koncentracija auga didėjant O₂ kiekiui (Pav. Nr. 3.1.1.1). Tai galima paaiškinti, taip pat kaip ir azoto oksidų susidarymo atveju, esant mažam deguonies kiekiui permažai oro SO₂ oksiduoti į SO₃. Duomenų išsibarstymas išlieka. Norint išlaikyti optimalias dujinių išmetimų azoto ir sieros oksidų reikšmes reikėtų išlaikyti deguonies koncentracija apie 6,5 %. Tokiu atveju, oro pertekliaus koeficientas yra pakankamas visam kurui sudeginti ir išvengiama pakuros peraušinimo. Pasirenkat optimalų

deguonies kiekį išlaikomos sieros ir azoto oksidų emisijų normos vidutinės galios įrenginiams (ES) 2015/2193 [1].

3.1.2 Lakuotos baldinės plokštės degimas

Lakuotos baldinės plokštės atliekos elementinėje sudėtyje turi didesnį kiekį azoto nei medžio granulės, dėl šios priežasties pastebėtas azoto oksidų padidėjimas, darome prielaidą, jog tokius rezultatus lėmė „kuro“ azoto oksidų susidarymas. Kuo daugiau azoto (N) deginamajame kure, tuo didesnė ir azoto oksidų koncentracija dūmuose. Iš pateikto grafiko (Pav. Nr. 3.1.2.1) matome intensyvesnę azoto oksidų koncentracijos augimą esant aukštam deguonies kiekiui. Pilno degimo metu vidutinė dujinių emisijų reikšmė siekia apie 970 mg/m^3 , nepilno degimo metu apie 408 mg/m^3 . Tokio tipo kurą be azoto oksidų mažinimo priemonių deginti negalima, nes leistina azoto norma viršijama daugiau nei 3 kartus. Tolimesniame 3.3 skyriuje bus pateikti eksperimentų rezultatai, naudojant NOx mažinimo metodus.

Eksperimentas parodė, jog deginant baldinės plokštės medienos atliekas esant pilnam degimo režimui SO₂ ir SO₃ emisijos siekia apie 10 ir 28 mg/m^3 , esant blogam degimo režimui 80 ir 7 mg/m^3 . SO₂ koncentracija sumažėjo apie tris kartus, o SO₃ emisijos vidutiniškai išaugo apie 3 kartus lyginant su medžio granulėmis (Pav. Nr. 3.1.1.1 ir Pav. Nr. 3.1.2.1). Emisijų reikalavimai išlaikomi.

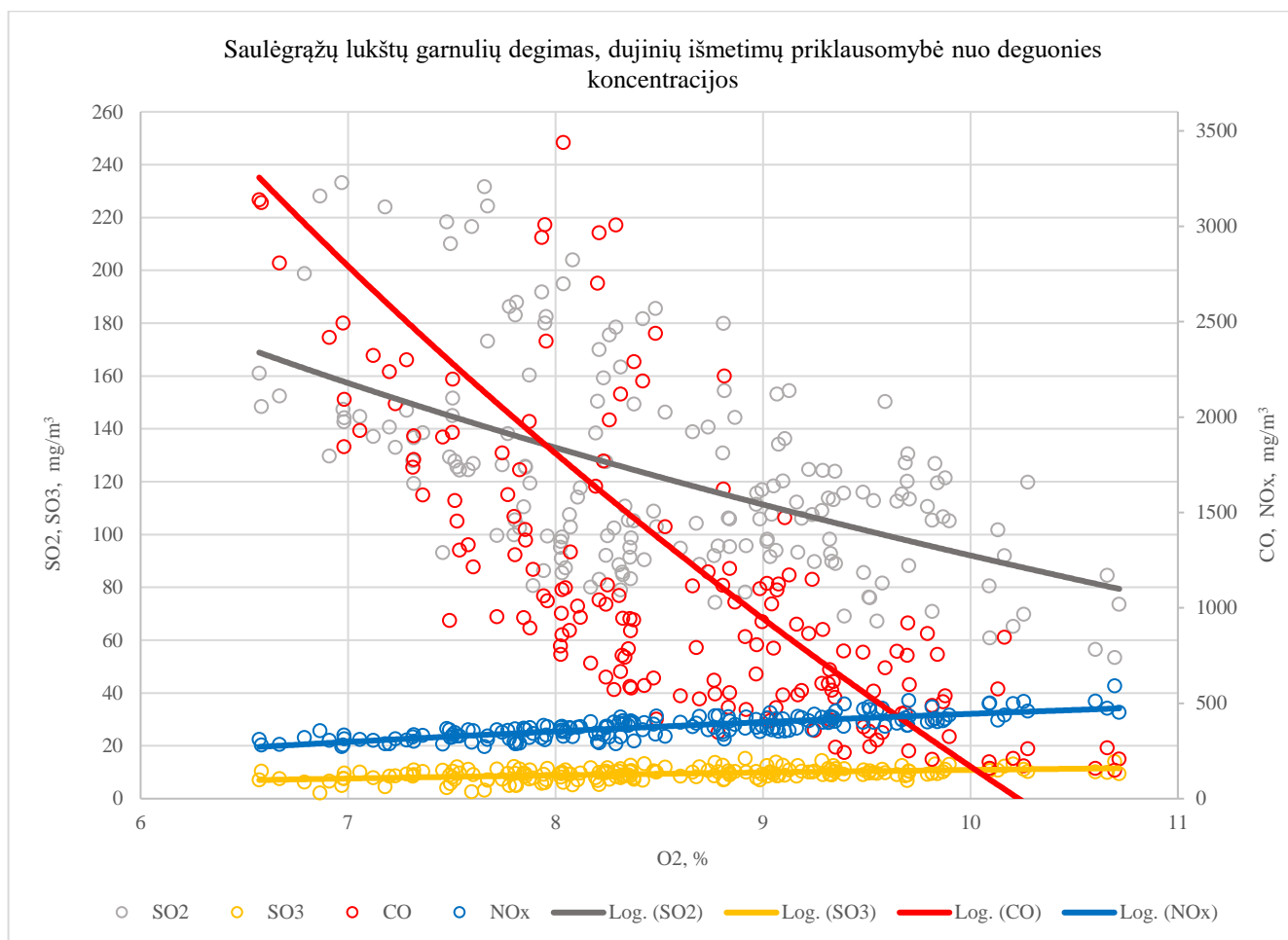


3.1.2.1 pav. Dujinių išmetimų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos degimo metu, lakuotos baldinės plokštės su ABS degimas

3.1.3 Saulėgražų lukštų degimas

Dar vienas tyrimas atliktas deginant saulėgražų lukštų granules. Azoto oksidų priklausomybė nuo deguonies kiekio pateikiama grafike (Pav. Nr. 3.1.3.1). Deginant saulėgražų lukštų granules azoto oksidų koncentracijos dūmuose yra šiek tiek aukštesnė nei naudojant medžio granules, esant geram degimo režimui vidutinė emisijų koncentracija 371 mg/m^3 .

Bandymo metu tirtas didžiausią sieros kiekį turintis kuras – saulėgražų lukštų granulės. Dėl šios priežasties matome didžiausias sieros dvideginio SO_2 koncentracijas (vidutinė reikšmė 120 mg/m^3). SO_3 koncentracija užfiksuota nedidelė, vidutinė reikšmė – apie 9 mg/m^3 . Nustatoma optimali dujinių išmetimų reikšmė, kai deguonies koncentracija apie 7 %.



3.1.3.1 pav. Dujinių išmetimų priklausomybė nuo deguonies koncentracijos degimo metu, deginant saulėgražų lukštų granules

Apibendrinimas

Degimo metu užfiksuotos didžiausios dujinių teršalų reikšmės išsiskiriančios deginant medžio ir saulėgražų lukštų granules bei baldinės medienos plokštės atliekas yra NO_x , SO_2 , SO_3 ir CO . Matome, jog deginant skirtingos rūšies kurą deguonies įtaka azoto ir sieros oksidų susidarymui išlieka panaši, tačiau teršalų koncentracijų reikšmės priklauso nuo elementinėje sudėtyje esančio S, N kiekio. Vidutinės

galios įrenginiuose deginant medžio granules galime nenaudoti dujinių emisijų mažinimo priemonių, tačiau naudojant degimui lakuotos baldinės plokštės atliekas ar saulėgražų lukštų granules emisijų reikalavimai yra neišlaikomi.

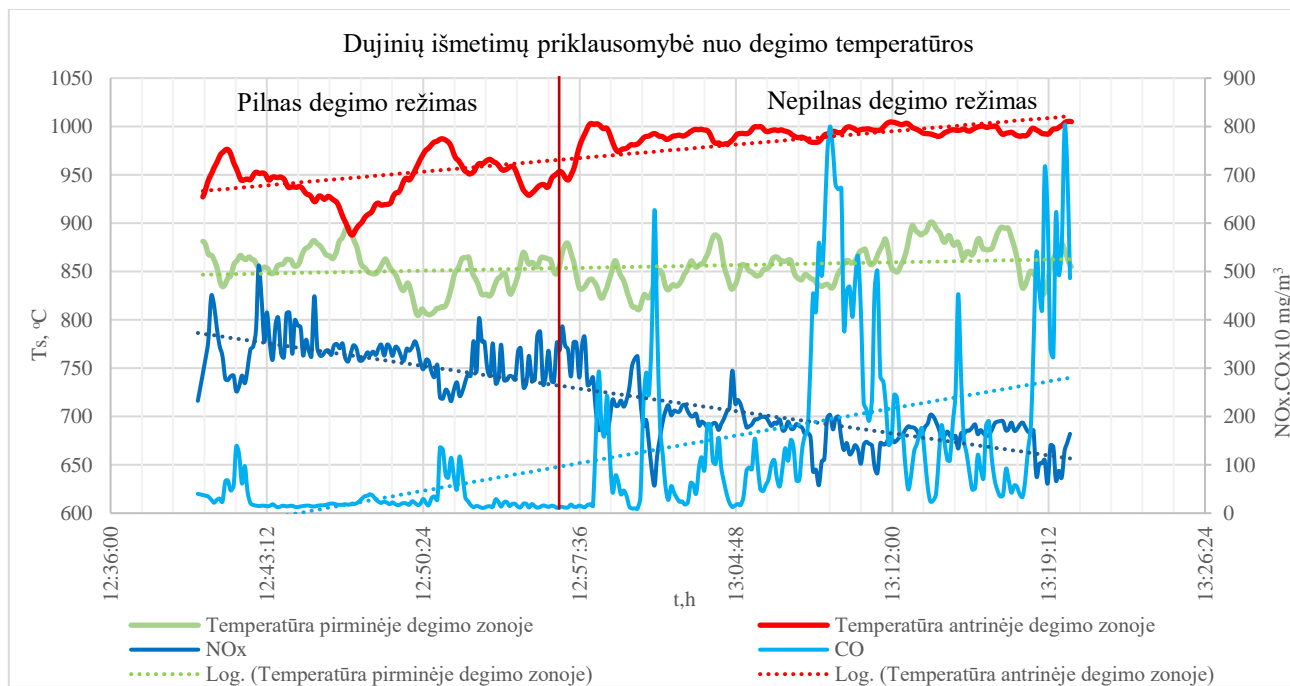
3.2. Degimo temperatūros įtaka sieros ir azoto oksidų susidarymui

Eksperimento tikslas – ištirti kokią įtaką azoto ir sieros oksidų susidarymui turi degimo temperatūra. Temperatūra degimo zonoje neviršijama 1200 °C. Toks temperatūros diapazonas leidžia ištirti tik „kuro NOx“ susidarymą, nes šios temperatūros nepakanka „terminiam NOx“ susidaryti. Šiame temperatūros diapazone „terminiam NOx“ yra tokia maža, kad ji neturi jokios praktinės vertės.

Kiekvieno eksperimento metu išmatuotos temperatūrų reikšmės kuro sluoksnyje (pirminė temperatūra) ir baigiamoje degimo zonoje (antrinė temperatūra). Rezultatai apdorojami ir atvaizduojami laikinėse diagramose (pav. 3.2.1.1, 3.2.1.2, 3.2.1.3, 3.2.2.1, 3.2.2.2, 3.2.2.3, 3.2.3.1, 3.2.3.2, 3.2.3.3).

3.2.1. Medžio granuliu degimas

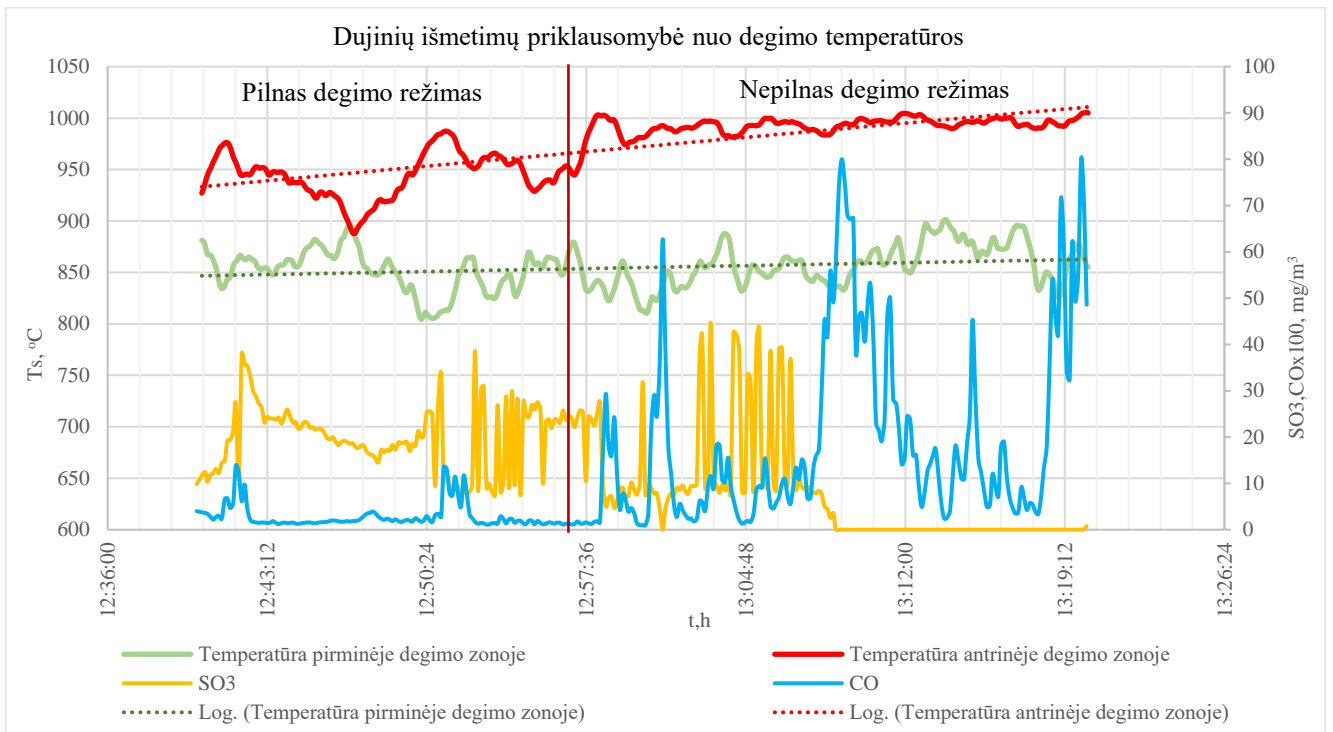
Deginant medžio granules pastebėta, jog degimo temperatūra turi įtakos azoto oksidų susidarymui (Pav. Nr. 3.2.1.1). Iš laikinės diagramos pastebėjome, jog NO_x, CO, SO₂ emisijos keičiasi šuoliškai, tai susiję su ardelių judėjimu. Kada sujuda ardelės, atsiveria naujas kuro sluoksnis ir išsiskiria daug lakiųjų degiųjų dujų. Tuo metu labai padidėja CO ir dėl to mažėja NO_x. Matome, jog CO padidėjimo pikai sutampa su NO_x sumažėjimu. Tuo metu, kadangi pilnam degimui trūksta oro, krenta pirminė degimo temperatūra.



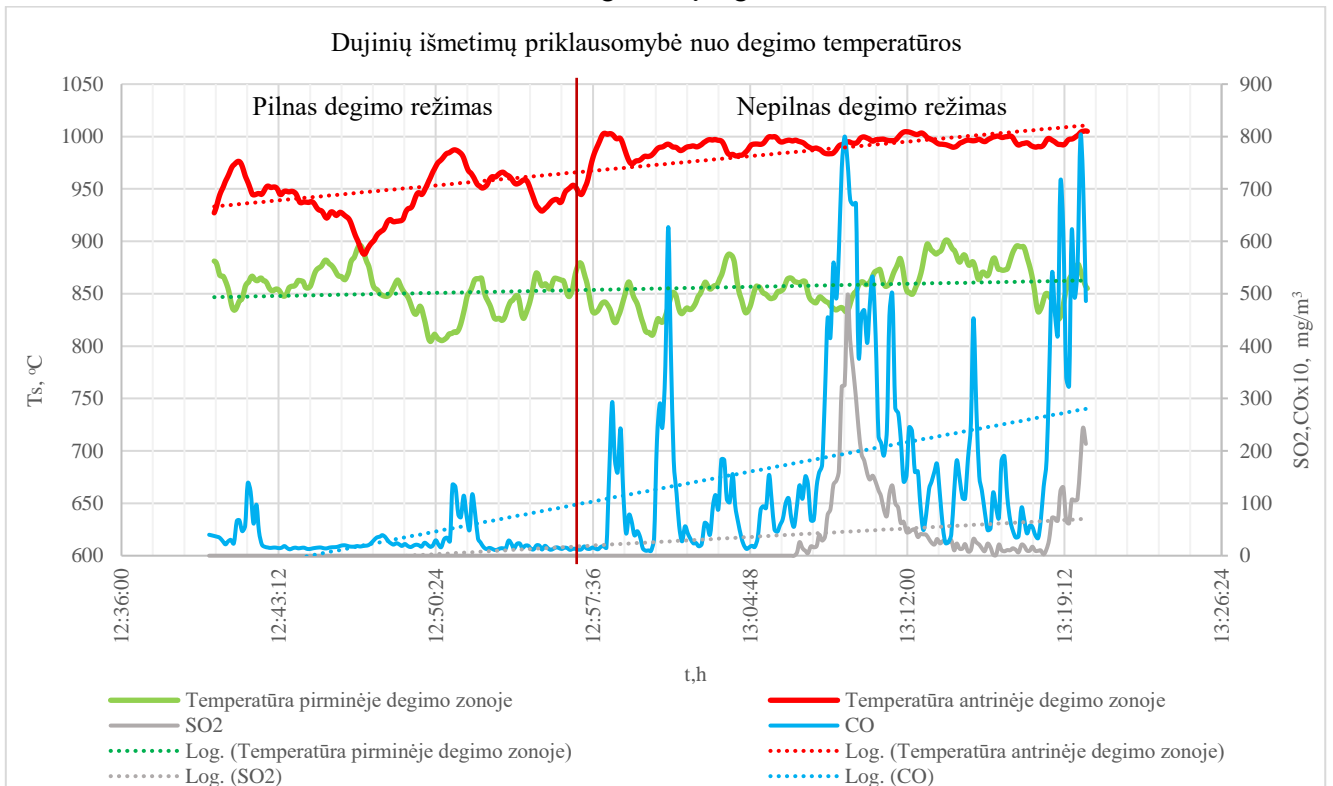
3.2.1.1 pav. Azoto oksidų NO_x kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros, deginant medžio granules

Taip pat analizuojama sieros oksidų priklausomybė nuo degimo temperatūros. Kadangi iš kuro išsiskiria didelis lakiųjų medžiagų kiekis, kartu su jais išsiskiria ir sieros turinčios lakiosios medžiagos, kurios tolimesnėje eigoje yra oksiduojamos į SO₂. Matome, jog didėjant degimo temperatūrai SO₃ koncentracija šiek tiek sumažėja, tačiau pastebimi dideli svyravimai. Panašu jog CO padidėjimo pikai

sutampa su SO₃ sumažėjimais. Priešingai SO₂ padidėjimai sutampa su CO pikais. Pasikeitimų priežastis yra CO kitimas. Tačiau šį reiškinį sunku paaiškinti, reikia gilesnio tyrimo.



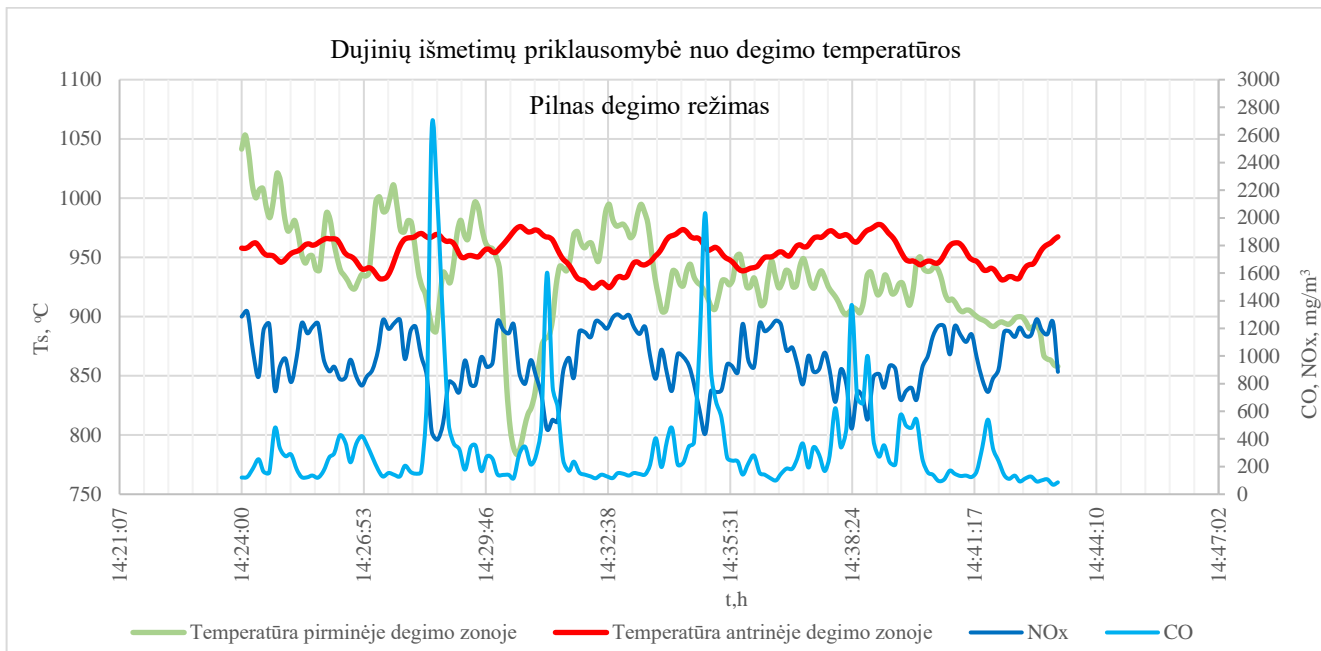
3.2.1.2 pav. Sieros trioksido SO₃ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros, medžio granulių degimas



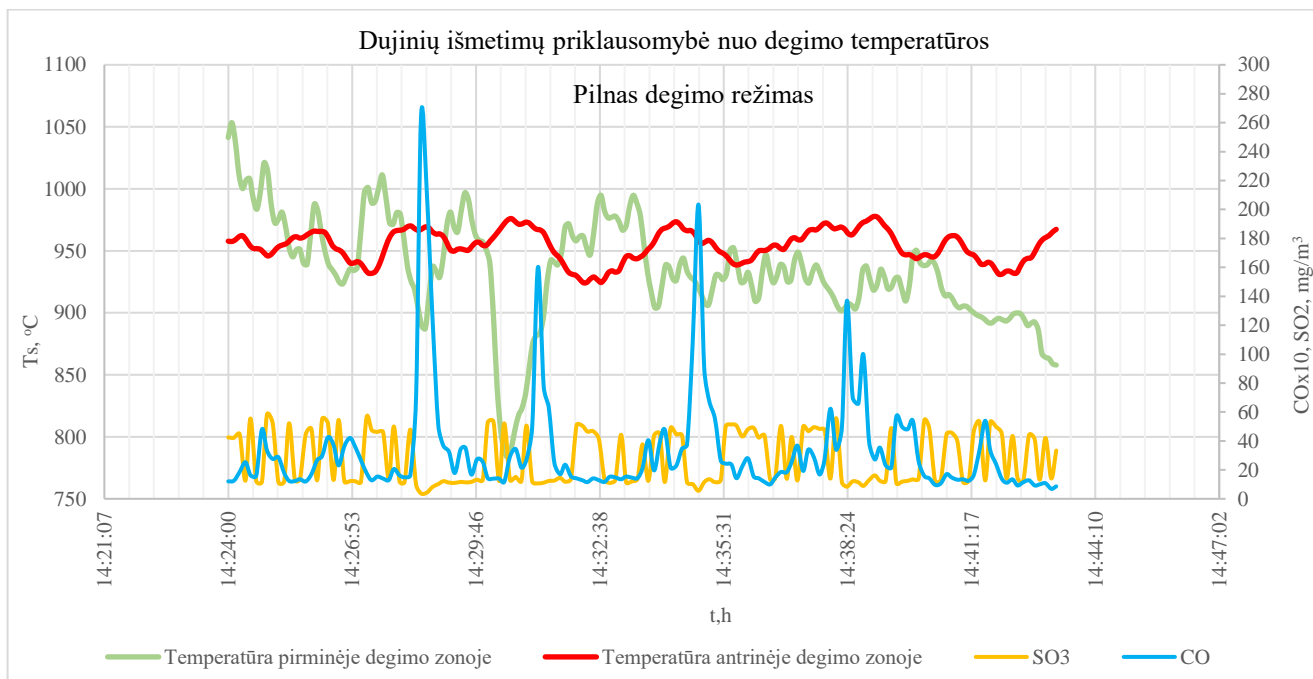
3.2.1.3 pav. Sieros dioksido SO₂ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros, medžio granulių degimas

3.2.2. Baldinės plokštės degimas

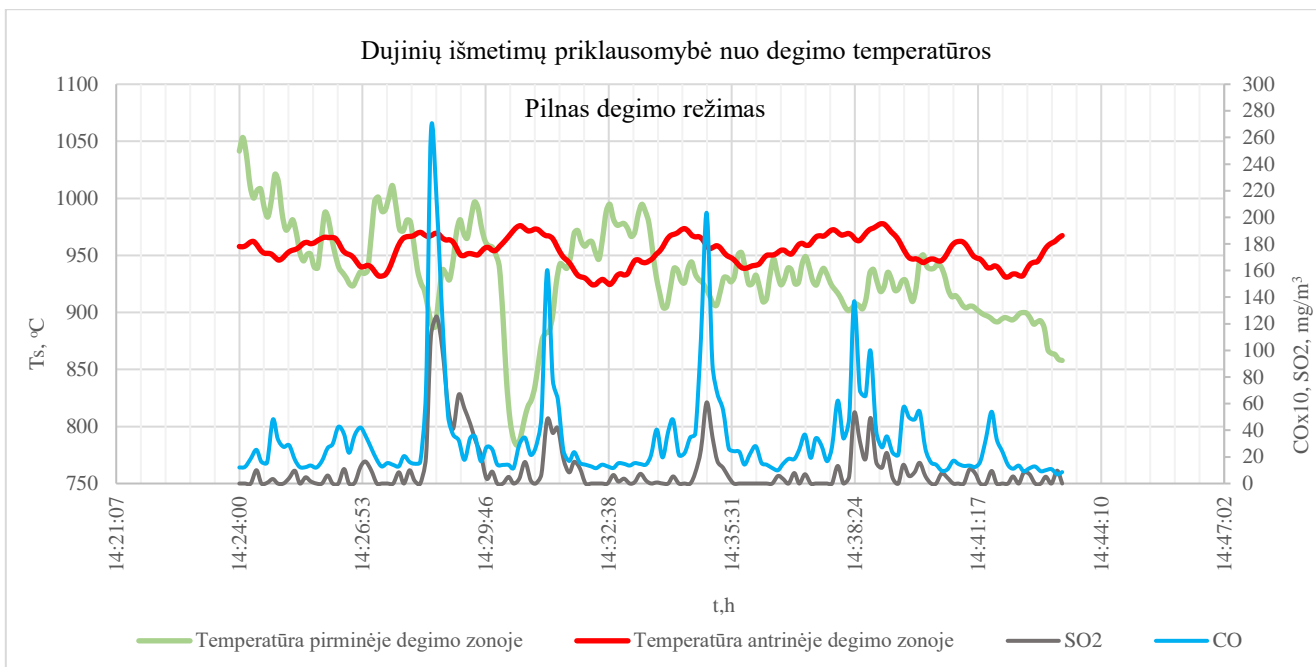
Kitas eksperimentas atliktas pakeičiant kurą į atliekinės baldinės medienos plokštę ir stebėtos tos pačios priklausomybės (Pav. Nr. 3.2.2.1, Pav. 3.2.2.2, Pav. 3.2.2.2). Matome, jog emisijų koncentracijų priklausomybė nuo temperatūros išlieka panaši, tačiau gauti rezultatai stabilesni nei deginant medžio granules.



3.2.2.1 pav. Azoto oksidų NOx kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros, baldinės plokštės degimas



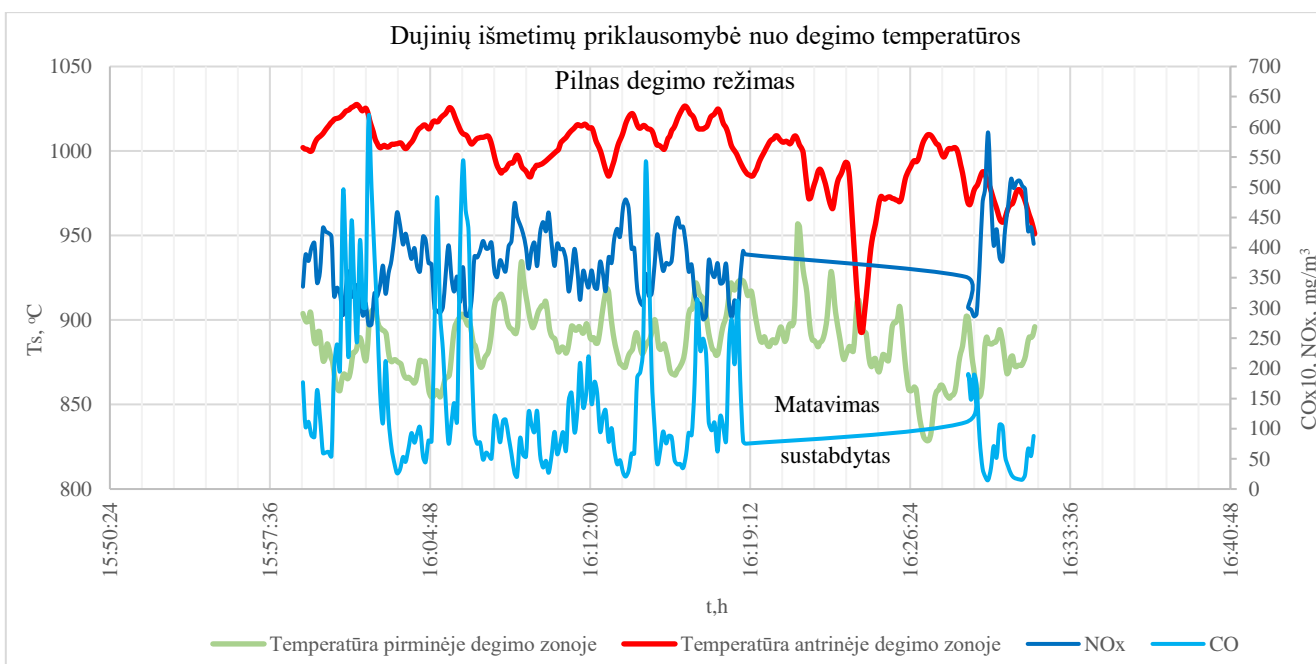
3.2.2.2 pav. Sieros trioksido SO3 kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros, baldinės plokštės degimas



3.2.2.3 pav. Sieros dioksido SO₂ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo zonų temperatūros, baldinės plokštės degimas

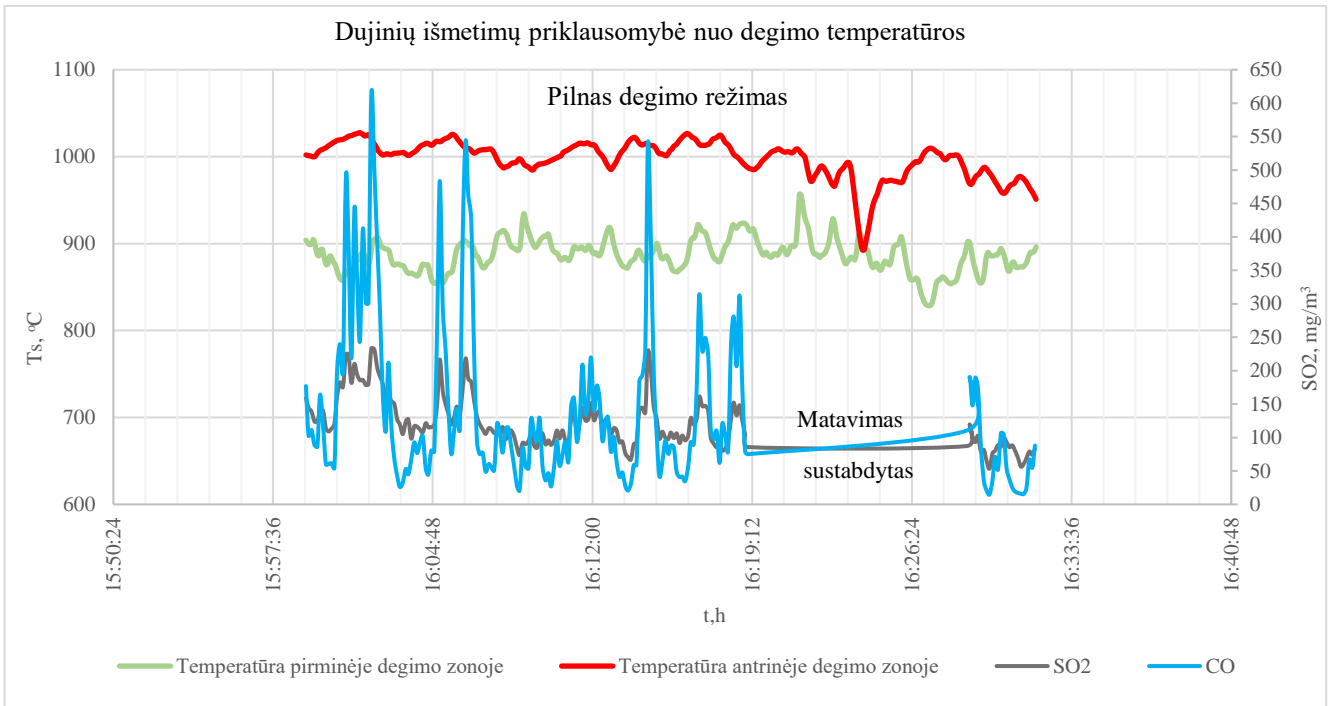
3.2.3. Saulėgražų lukštų degimas

Atliktas dar vienas eksperimentas su saulėgražų lukštų granulėmis ir analizuota azoto ir sieros oksidų priklausomybė nuo degimo temperatūros. Iš pateiktos diagramos (Pav. Nr. 3.2.3.1) matome, jog azoto oksidų priklausomybė nuo degimo temperatūros panaši kaip ir deginant kitos rūšies kurą. Svarbu paminėti, jog laiko momentu nuo 16:20 iki 16:26, pelenai šalinami iš bunkerio matavimas sustabdytas.

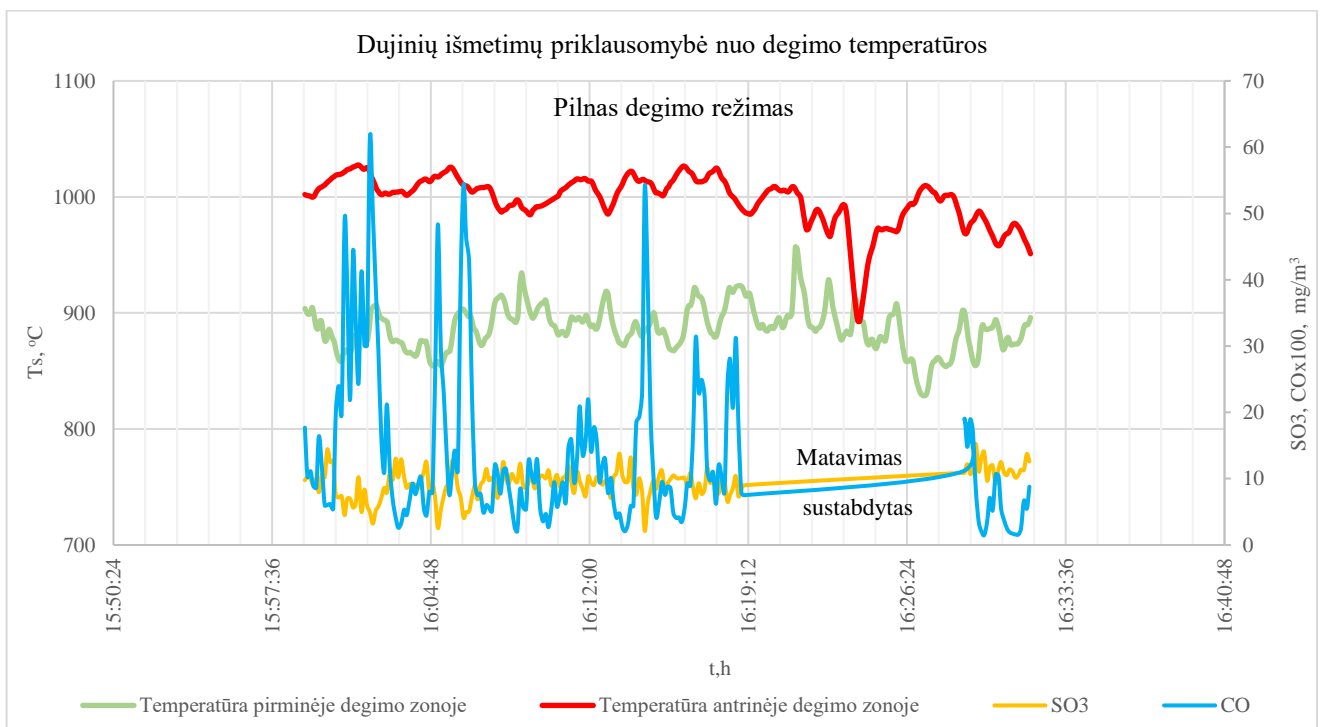


3.2.3.1 pav. Azoto oksidų NO_x kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo temperatūros, saulėgražų lukštų degimas

SO₂ ir SO₃ priklausomybė nuo temperatūros išlieka panaši kaip ir deginant medžio granules bei baldinės plokštės atraižas. Kadangi bandymo metu tirtas didžiausią sieros kiekį turintis kuras, užfiksuotos sieros dvideginio SO₂ koncentracijos reikšmės yra didžiausios.



3.2.3.2 pav. Sieros dioksido SO₂ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo temperatūros, saulėgražų lukštų degimas



3.2.3.3 pav. Sieros trioksido SO₃ kitimas nuo pirminės ir antrinės degimo temperatūros, saulėgražų lukštų degimas

Apibendrinimas

Deginant medžio ir saulėgrąžų lukštų granules bei baldinės medienos atraižas azoto ir sieros oksidų susidarymui degimo temperatūra didelės įtakos nedarė, nes viso režimo metu neviršijo 1200 °C. Iš laikinių diagramų pastebėjome, jog pikiniai teršalų koncentracijos padidėjimai sutampa su ardelių judėjimu, dėl smulkios kuro frakcijos. Kai ardelės pajuda pirmyn papildomai paduodamas kuras, atsidengia oro sluoksnis ir suintensyvėja degimas, todėl SO₂, SO₃, NO_x generuojasi stipriau. Nestabiliausias azoto ir sieros oksidų susidarymas užfiksuotas deginant medžio granules.

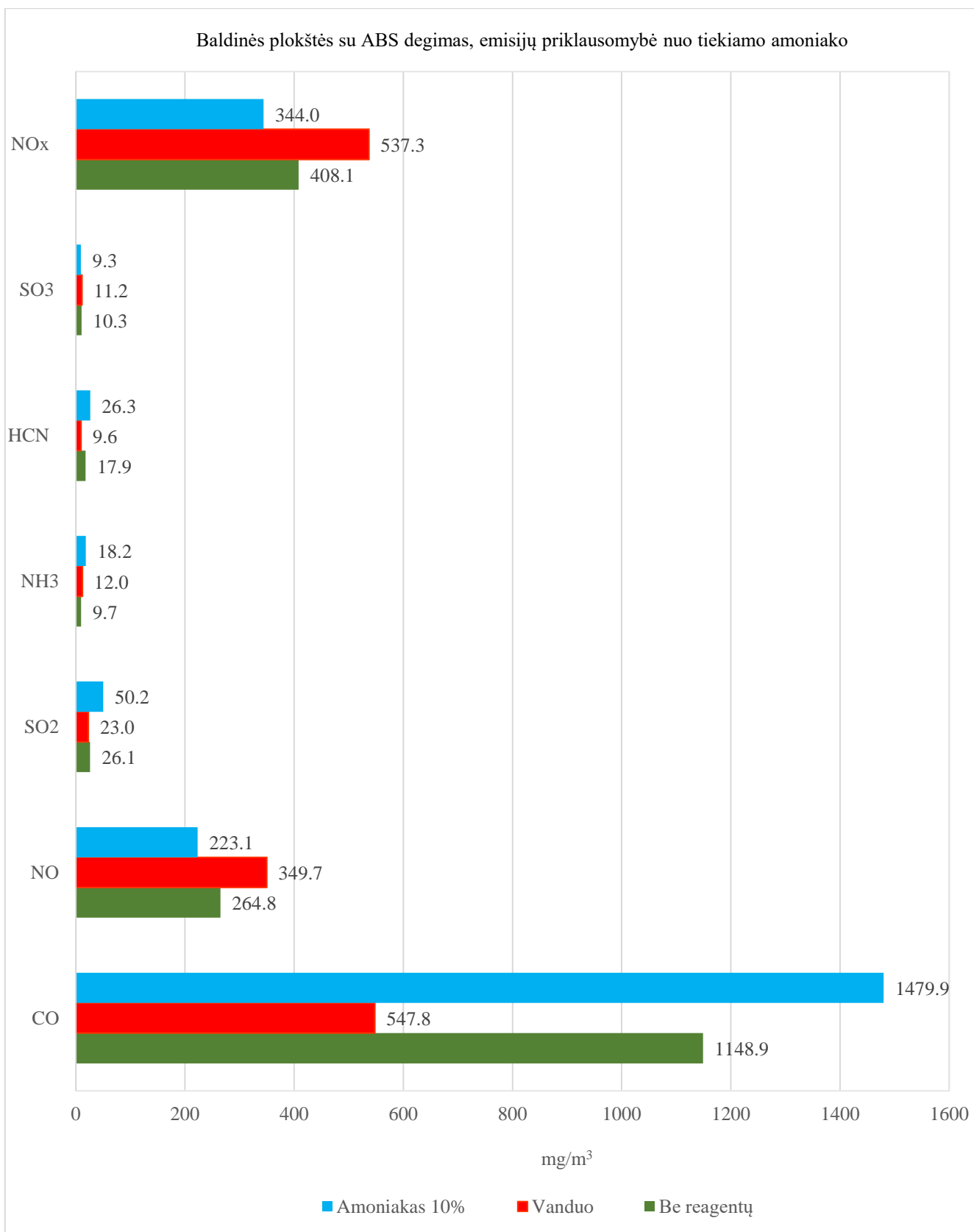
3.3. Amoniakos ir vandens įtaka dujinių medžiagų koncentracijai

Eksperimentai atlikti siekiant nustatyti ar amoniakas ir vanduo daro įtaką azoto ir sieros oksidų susidarymui. Bandymui naudotas kuras, turintis didelį azoto kiekį, baldinės plokštės atliekos. Amoniakas (NH₃) ir vanduo (H₂O) buvo tiekiami antrinėje degimo zonoje, virš skliauto, per šoninėje angoje įkištą vamzdelį. Rezultatai atvaizduojami vidutinių reikšmių ir laikinėje diagramoje (Pav. Nr. 3.3.1, Pav. Nr. 3.3.2).

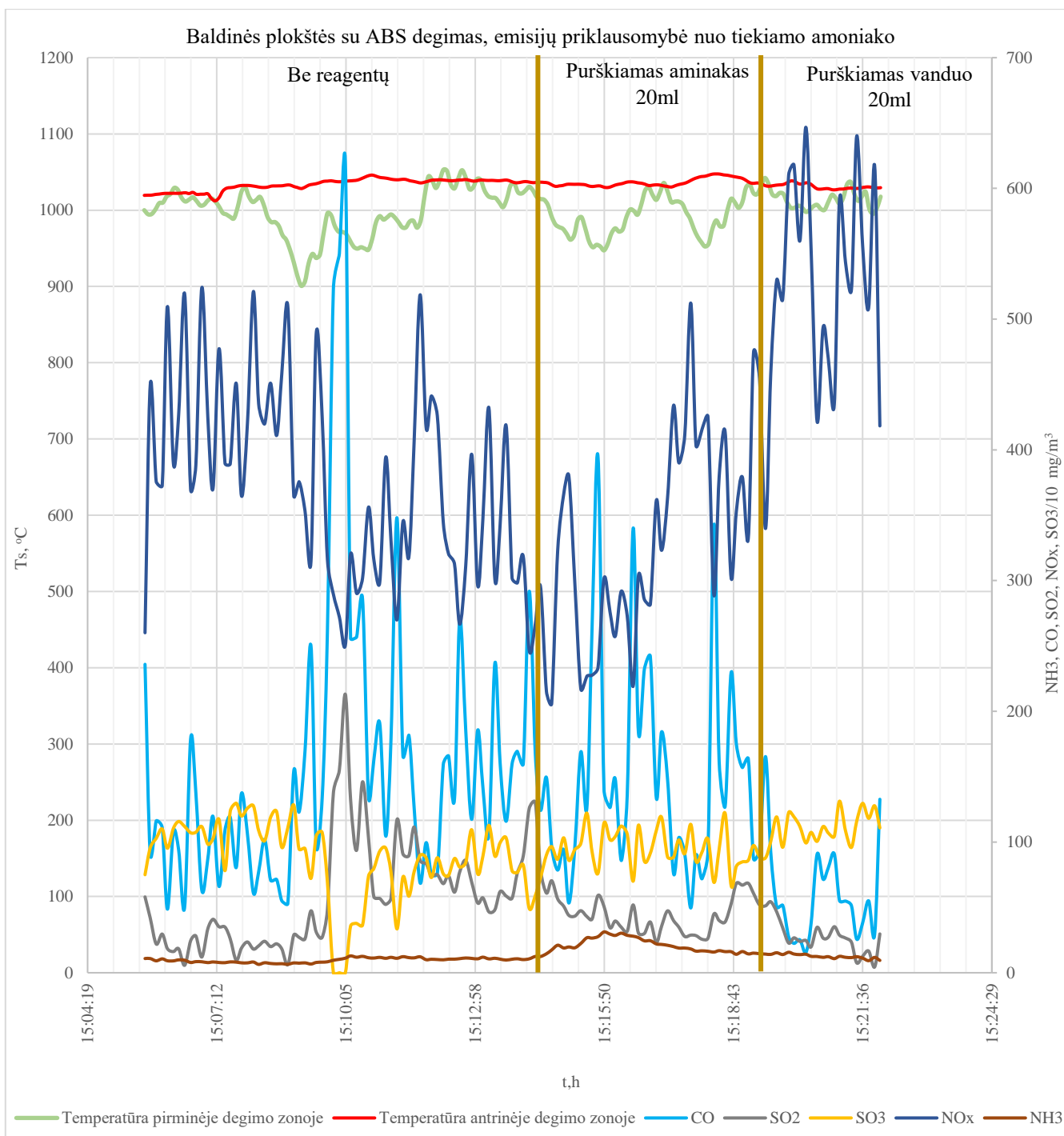
Iš pradžių, įpurškta 20 ml amoniako tirpalo (amoniako koncentracija tirpale – 10 %) į baigiamojo degimo zoną. Tiekiant amoniaką buvo prisuktas antrinis oras, todėl gauti rezultatai nestabilūs. Pastebėta, jog 20 ml amoniako įpurškimas į antrinę degimo zoną įtakuoja anglies monoksido CO augimą ir azoto oksidų koncentracijos sumažėjimą. Azoto oksidų koncentracijos vidutinė reikšmė sumažėja apie 16 % nuo 408 mg/m³ iki 344 mg/m³ (Pav. Nr. 3.3.1). Tokį nedidelį sumažėjimą galėjo įtakoti netolygus amoniako pasiskirstymas sraute. Amoniakas galėjo oksiduotis iki NO ir tapti išmetamo NO_x dalimi.

SO₃ išmetimams amoniakas didelės įtakos nedarė – sumažėjo apie 10 %, nuo 10,3 mg/m³ iki 9,3 mg/m³, o sieros dioksido (SO₂) kiekis padidėjo apie 52 %, nuo 26,1 iki 50,2 mg/m³. Tačiau iš laikinės diagramos (Pav. Nr. 3.3.2) pastebėjome, kad įpurškus amoniako SO₂ koncentracija sumažėja ir tik eksperimento pabaigoje pradeda didėti, spėjama dėl per mažo įpurškto amoniako kiekio. Vidutinių reikšmių diagrama iškreipia SO₂ išmetimų rezultatus dėl didelių emisijų svyravimų.

Kita eksperimento dalis – vandens 20 ml įpurškimas į antrąją degimo zoną. Vandens padavimas iššaukė azoto oksidų koncentracijos padidėjimą apie 32 %, nuo 408 iki 537 mg/m³. Galėjo lemti degimo intensyvumas. Tai patvirtina CO koncentracijos sumažėjimas apie 48 %, nuo 1149 – 548 mg/m³, dėl vandens įpurškimo. Temperatūra antrinėje degimo zonoje šiek tiek sumažėjo, svyravo nuo 1028 °C iki 1039 °C, bet įtakos turėjo nedaryti. Įpurškus vandens SO₂ kiekis šiek tiek sumažėjo apie 10 %, o SO₃ padidėjo apie 9 %, tai susiję su CO koncentracijos sumažėjimu. Šiuos rezultatus patvirtina ir laikinė diagrama (Pav. Nr. 3.3.2).



3.3.1 pav. Baldinės plokštės su ABS degimo emisijų priklausomybė nuo tiekiamo amoniako ir vandens į II degimo zoną, vidutinių reikšmių diagrama



3.3.2 pav. Baldinės plokštės su ABS degimo emisijų priklausomybė nuo tiekiamo amoniako ir vandens į II degimo zoną, laikinė diagrama

Apibendrinimas

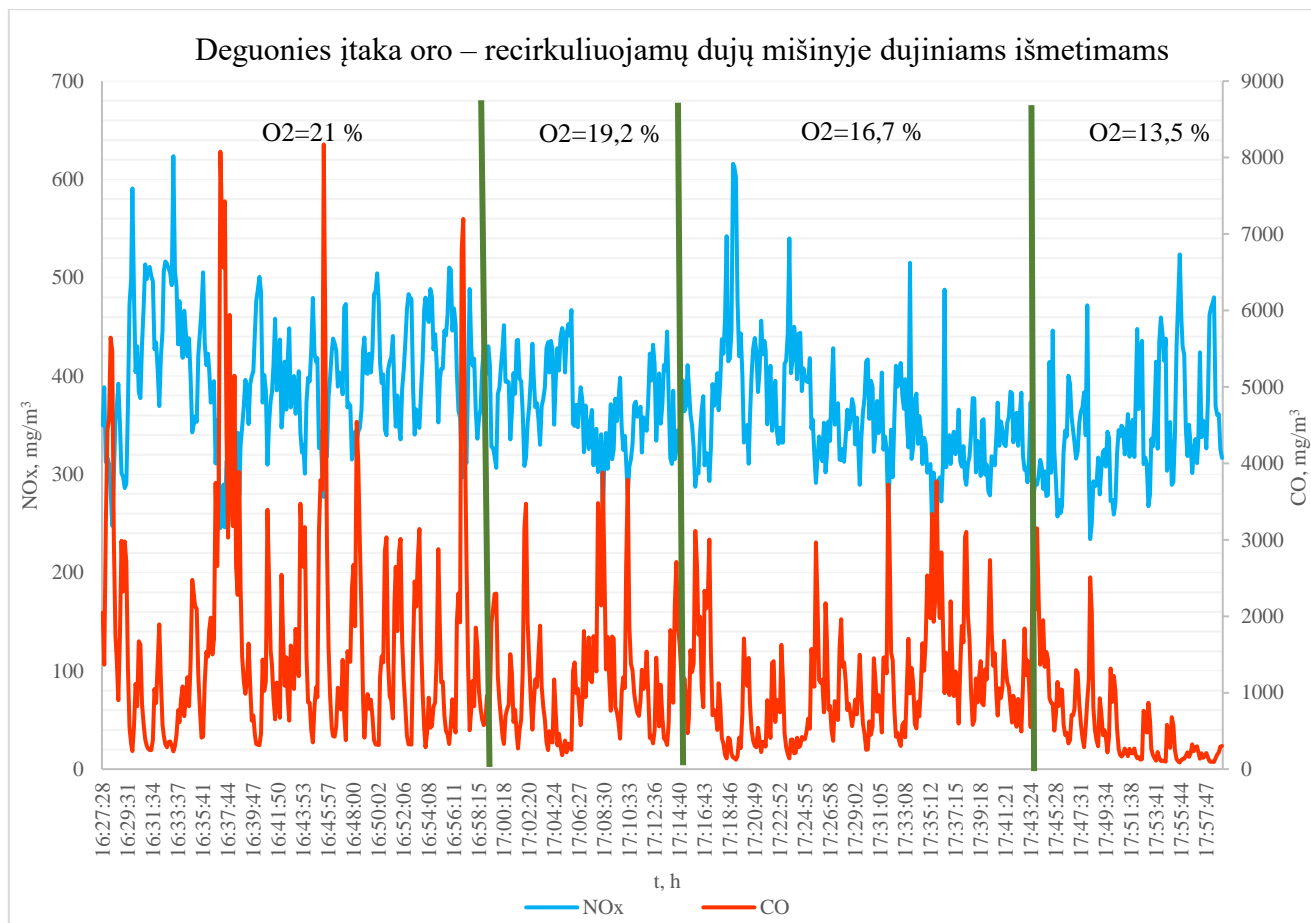
Tirtu atveju matome, jog amoniako ar vandens 20 ml įpurškimas į antrą degimo zoną nepadare reikiamo poveikio azoto oksidų koncentracijoms $> 300 \text{ mg/m}^3$. Norint tenkinti azoto oksidų emisijų reikalavimus vidutinės galios įrenginiams reikėtų išlaikyti degimo temperatūrą $800 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ir pakeisti amoniako įpurškimo vietą ar metodą, kad išvengtume netolygaus amoniako pasiskirstymo. Priešingai vanduo

paskatina NO_x susidarymą. Sieros oksidų koncentracijos deginant lakuotą baldinę plokštę užfiksuotos nedidelės, todėl nors amoniakas ir vanduo didina sieros oksidų išmetimus, normos yra išlaikomos.

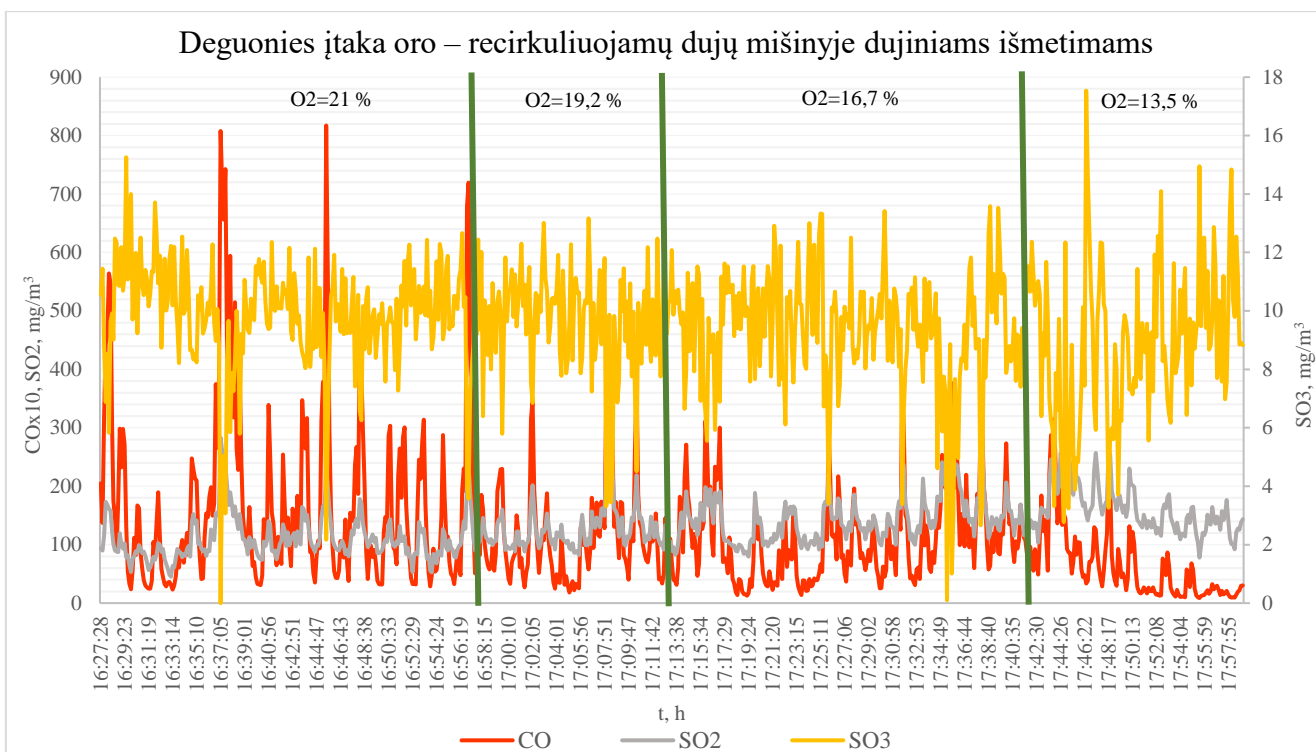
3.4. Išorinės dūmų recirkuliacijos įtaka azoto ir sieros junginių susidarymui

Darytas tyrimas, kurio tikslas išsiaiškinti kokią įtaką dūmų recirkuliacija daro dujiniams išmetimams. Eksperimentui naudotas kuras – saulėgražų lukštų granulės. Tyrimai buvo atliekami naudojant recirkuliacinį dūmų kontūrą, aprašytą 2.2 skyriuje. Dalis išmetamųjų dūmų paimama iš dūmtakio už katilo ir tiekama atgal į pakurą. Bandymo metu rankinės sklendės padėtis buvo reguliuojama išgauti užsiduotą deguonies koncentraciją oro-recirkuliuojamų dūmų mišinyje O₂ – 13,5 %, O₂ – 16,7 %, O₂ – 19,2 %, O₂ – 21 %. Rezultatai atvaizduojami diagramose (Pav. Nr. 3.4.1, Pav. Nr. 3.4.2, Pav. Nr. 3.4.3).

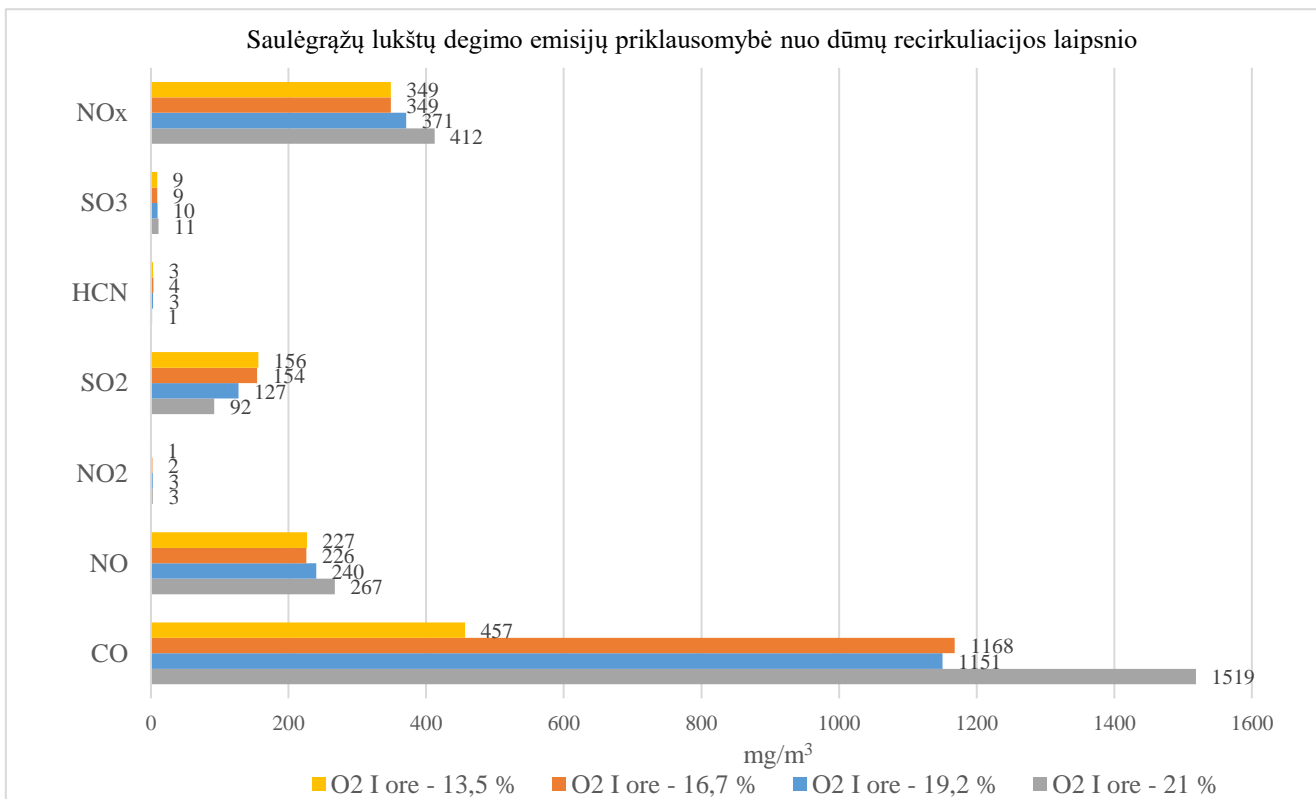
Matome, kad deguonies koncentracija recirkuliuojamuose dūmuose daro poveikį azotų oksidų susidarymui – NO_x sumažėja apie 15 %. Tokiu būdu sumažėjus deguonies kiekiui, atšaldomas fakelas ir pristabdomas kuro azoto oksidavimas. Matome, jog mažėjant deguonies kiekiui nuo 21 iki 16,7 % oro-recirkuliuojamų dūmų mišinyje azoto oksidų koncentracija šiek tiek sumažėja, o esant 16,7 % ir 13,5 % nebekinta. Pastebimi labai dideli SO₃ koncentracijos svyravimai, bet recirkuliacijos laipsnio keitimas praktiškai įtakos nedarė. Priešingai, SO₂ koncentracija išaugo apie 59 %.



3.4.1 pav. Saulėgražų lukštų granulių degimo emisijų priklausomybė nuo recirkuliacijos, kai O₂ – 13,5 %, O₂ – 16,7 %, O₂ – 21 %



3.4.2 pav. Saulėgražų lukštų granulių degimo emisijų priklausomybė nuo recirkuliacijos, kai O₂ – 13,5 %, O₂ – 16,7 %, O₂ – 21 %



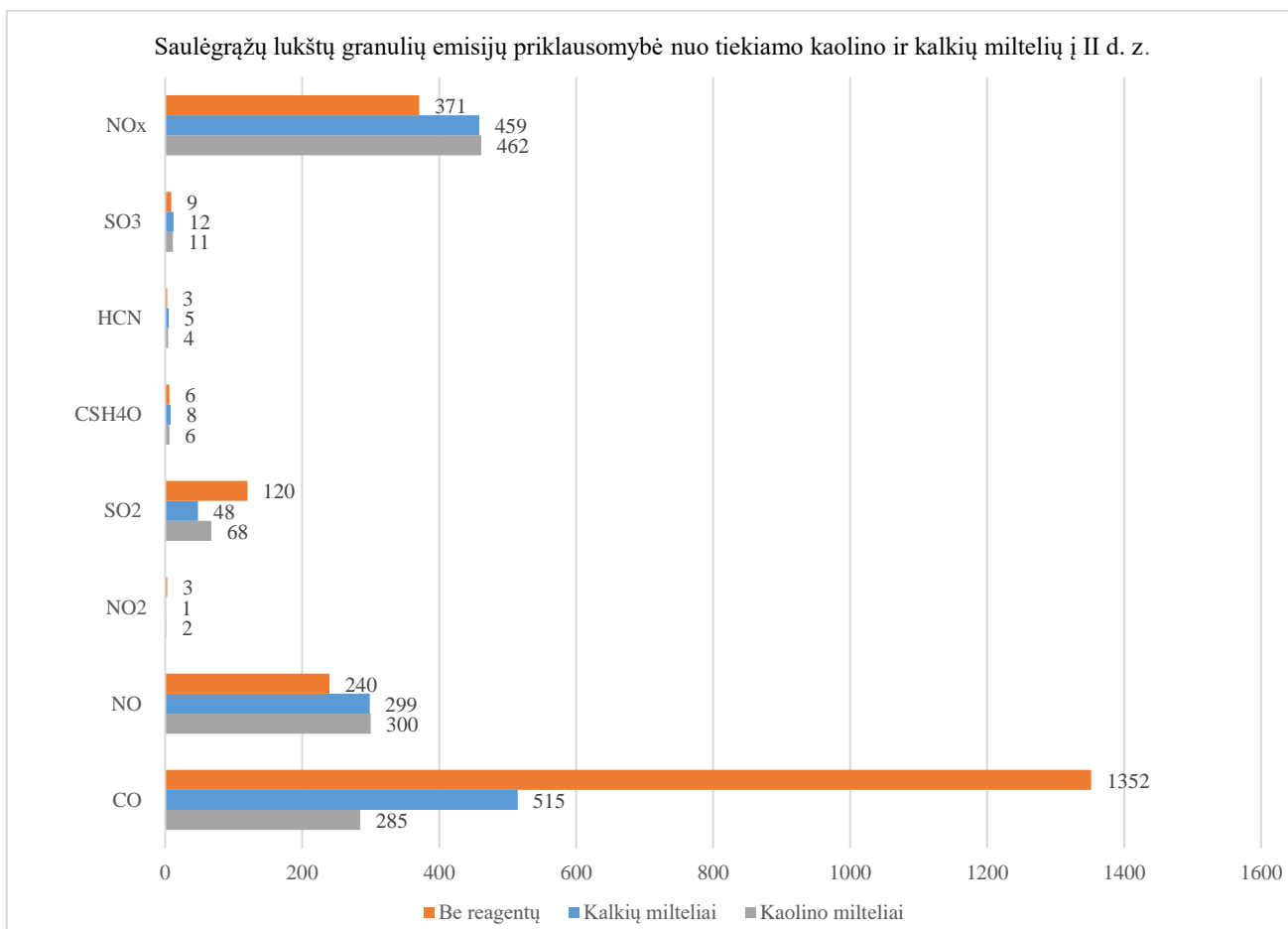
3.4.3 pav. Saulėgražų lukštų granulių degimo emisijų priklausomybė nuo recirkuliacijos, kai O₂ – 13,5 %, O₂ – 16,7 %, O₂ – 21 %

Apibendrinimas

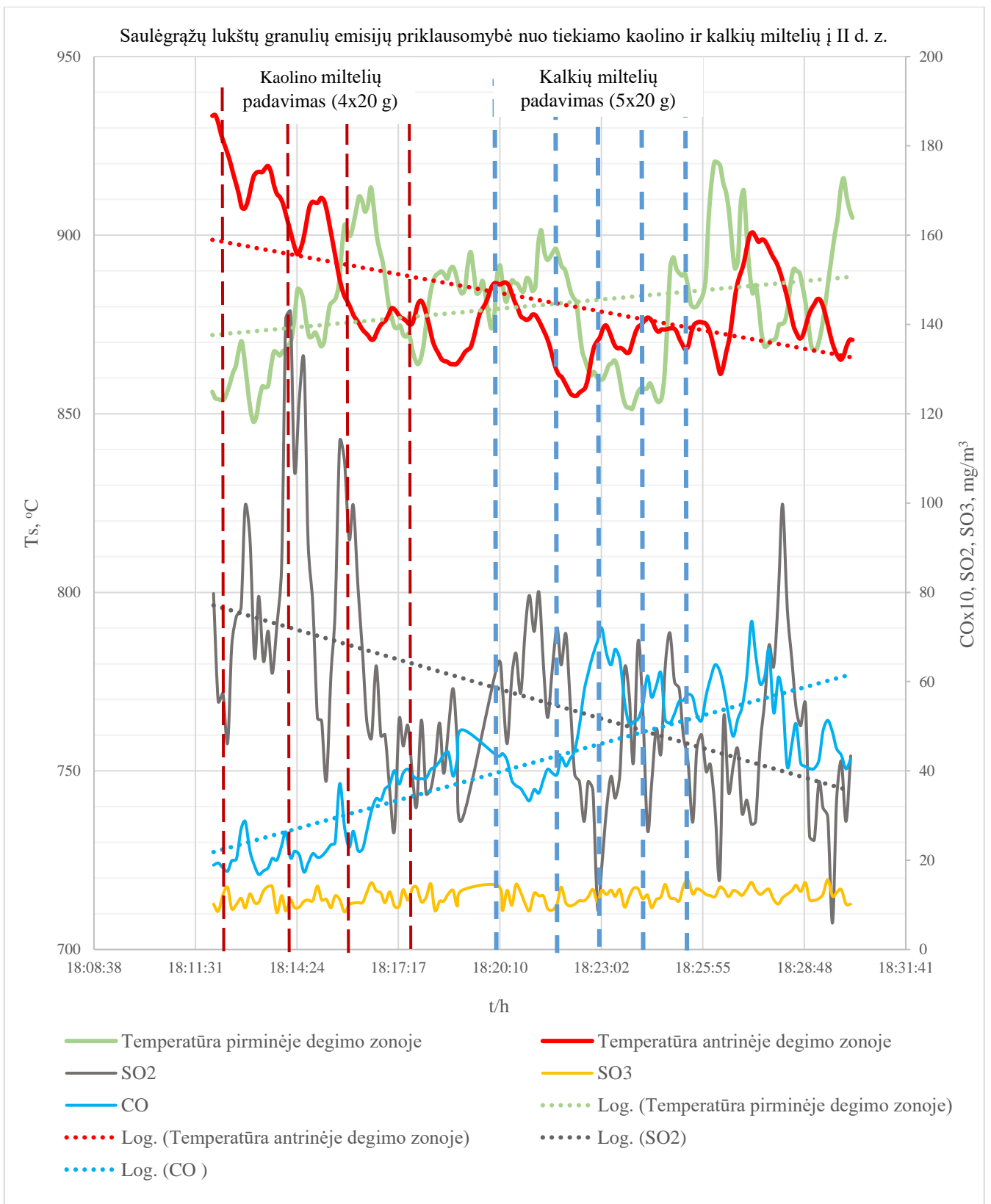
Deguonies koncentraciją oro-recirkuliuojamų dūmų mišinyje daro nepakankamą poveikį NO_x susidarymui. Dūmų recirkuliaciją reikėtų taikyti su kitais NO_x mažinimo metodais – sorbentų įpurškimu į degimo zoną, oro laipsniavimu. Šis metodas daro neigiamą poveikį sieros oksidų susidarymui. Taigi, naudojant išmetamųjų dujų recirkuliaciją, siekiant sumažinti NO_x išmetimus, reikia įrengti papildomą išmetamųjų dujų valymo įrenginį sieros oksidų mažinimui.

3.5. Sieros ir azoto oksidų mažinimas naudojant kalkių ir kaolino miltelius

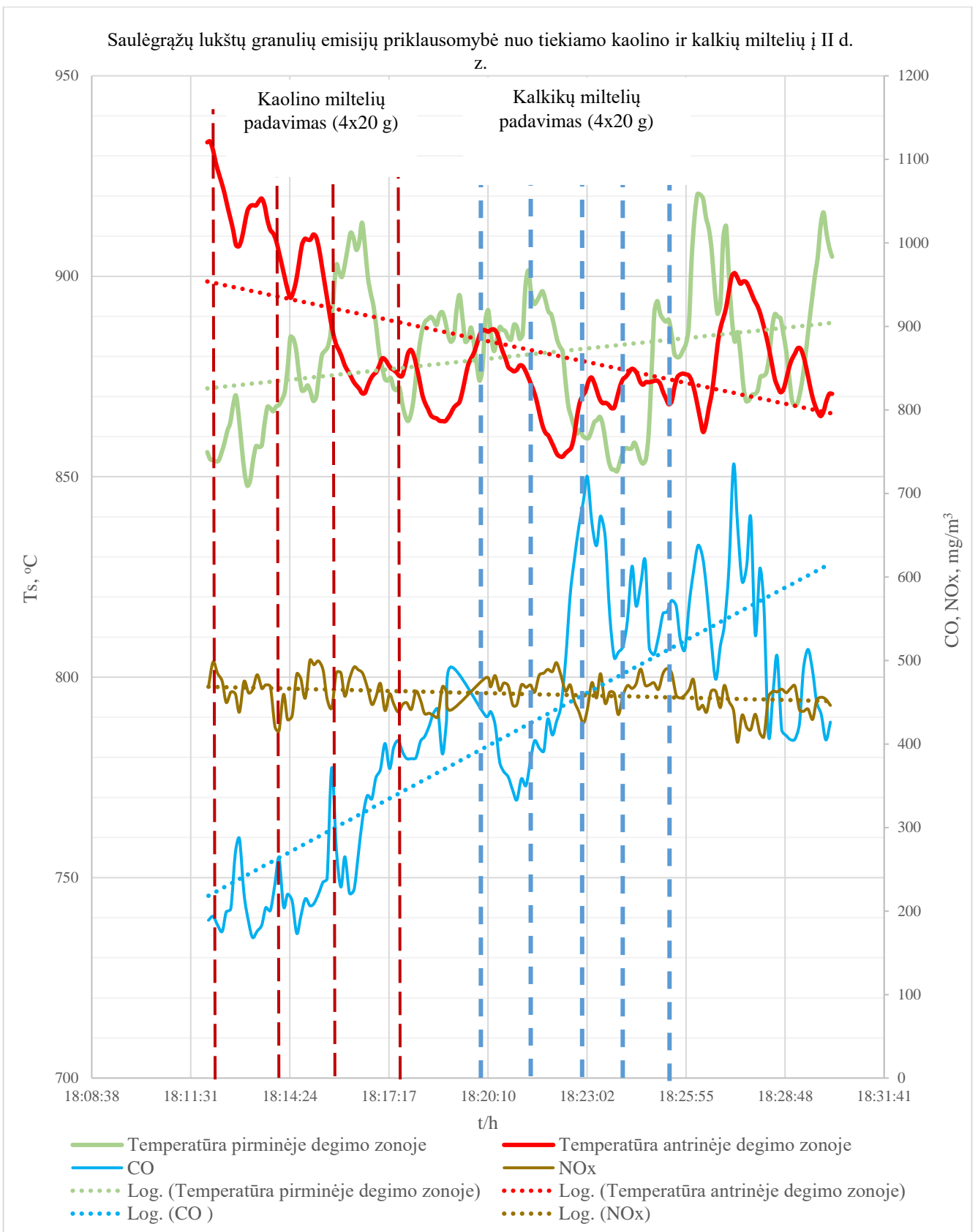
Vienas iš plačiausiai naudojamų sieros oksidų mažinimo priemonių – absorbentų įpurškimas į degimo zoną. Bandymui pasirinktas sieringas kuras – saulėgražų lukštų granulės. Pagrindinis eksperimento tikslas sumažinti sieros oksidų koncentraciją ir kartu išanalizuoti kokią įtaką kaolino ir kalkių miltelių įpurškimas daro azoto oksidų susidarymui. Kalkės ir kaolino milteliai buvo paduodami į katilą iš šono į antrinio oro atvamzdį žemiau skliauto. Bandymo metu gautos vidutinės reikšmės atvaizduojamos diagramoje (Pav. Nr. 3.5.1). Tikslėnei analizei, rezultatai atidėti laikinėse diagramose (Pav. Nr. 3.5.2 ir Pav. Nr. 3.5.3).



3.5.1 pav. Saulėgražų lukštų granulė degimas, emisijų priklausomybė nuo kalkių ir kaolino miltelių



3.5.2 pav. Saulėgražų lukštų degimas emisijų priklausomybė nuo tiekiamų kaolino ir kalkių miltelių į II degimo zoną



3.5.3 pav. Saulėgražų lukštų degimas emisijų priklausomybė nuo tiekiamų kaolino ir kalkių miltelių į II degimo zoną

Pirmoje eksperimento dalyje į antrąją degimo zoną įpurškšti kaolino milteliai ($H_2Al_2O_8Si_2.H_2O$). Kaolino milteliai buvo paduodami palaipsniui kas 2 minutes po 20 mg keturis kartus. Sieros dioksidas SO_2 pradėjo stipriai mažėti po 3 įpurškimo. Iš gautų rezultatų (Pav. Nr. 3.5.1) matome, kad kaolino milteliai daro poveikį – SO_2 sumažėja vidutiniškai apie 57 % nuo 120 iki 68 mg/m^3 , o SO_3 praktiškai nekito. Be to, pastebimas stiprus CO koncentracijos sumažėjimas apie 79 % nuo 1352 iki 285 mg/m^3 .

Kaolinas azoto oksidų susidarymui daro neigiamą poveikį, NO_x išmetimai padidėja apie 25 %, nuo 371 iki 462 mg/m^3 . Aiškiai matomi CO sumažėjimo ir NO_x padidėjimo sutapimai. Atlikę eksperimentą pastebėjome, jog kaolinas mažina CO kiekį. Papildomai didelį CO sumažėjimą galėjo įtakoti metodika. Įleidinėdami miltelius į II oro kanalo ertmę (kur yra didelis oro išretėjimas) laikėme šiek tiek pravirą angą, kad išgaudytume stabilesnį miltelių dozavimą į pakurą. Spėjama, kad taip į antrinio oro kanalus pateko per daug oro. Tai sukeldavo per didelį oro perteklių ir atšaldydavo pakurą. Tą rodo ir temperatūros sumažėjimas baigiamojo degimo zonoje (Pav. Nr. 3.5.2 ir Pav. Nr. 3.5.3).

Antroje eksperimento dalyje stebėta kokią įtaką sieros ir azoto oksidų susidarymui turi kalkių $Ca(OH)_2$ įpurškimas į antrąją degimo zoną. Kalkės buvo dozuojamos į katilą kas 1 – 2 minutes, penkis kartus po 20 mg. Bandyto metu pikinis SO_2 sumažėjimas pastebimas greičiau, jau po 2 įpurškimo. Sieros dioksidas sumažėja vidutiniškai 60 %, NO_x padidėja apie 24 % nuo 371 iki 459 mg/m^3 , o SO_3 praktiškai nekito. Rezultatus lėmė jau aprašyta eksperimento metodika ir didelis anglies monoksido sumažėjimas.

Svarbu paminėti, jog didesnę įtaką sieros ir azoto susidarymui turėjo CO koncentracijos sumažėjimas, kurį įtakėjo kaolino ir kalkių miltelių įpurškimas į antrąją degimo zoną. Taip pat matome, jog įpurškiant kaolino ir kalkių miltelius gautas NO padidėjimas, ir nežymus NO_2 sumažėjimas, tai patvirtina ir mokslininkų atlikti tyrimai aprašyti ankstesniame skyriuje 1.5.

Apibendrinimas

Sausų sorbentų – kaolino ir kalkių įpurškimas į pakurą yra efektyvus sieros oksidų mažinimo būdas. Didelę įtaką sieros ir azoto susidarymui turėjo CO koncentracijos sumažėjimas, kurį lėmė kaolino ir kalkių miltelių įpurškimas į antrąją degimo zoną. Tačiau, naudojant šį būdą reikia įsivertinti apie 25 % NO_x koncentracijos padidėjimą.

IŠVADOS

1. Atlikus literatūrinę analizę nustatyta, jog plačiai naudojami azoto oksidų mažinimo būdai – dūmų recirkuliacija bei amoniako ir vandens įpurškimas į baigiamojo degimo zoną. Vienas iš daugiausiai išanalizuotų ir efektyviausių metodų, mažinančių SO_2 koncentraciją yra sausų sorbentų – kaolino ir kalkių miltelių įpuškimas į degimo zoną, tačiau susiduriama su NO_x koncentracijos padidėjimo problema.
2. Atlikti eksperimentai patvirtino, jog didelę įtaką azoto ir sieros oksidų susidarymui turi S ir N koncentracija kure. Didžiausias azoto oksidų kiekis susidarė deginant baldinės plokštės atliekas (medžio granuliu degimas, NO_x emisijos – 329 mg/m^3 , baldinės plokštės degimas – 973 mg/m^3 , saulėgrąžų lukštų degimas – 371 mg/m^3) šiuos rezultatus dalinai lėmė didžiausias azoto kiekis kure $3,14 \%$ (medžio ir saulėgrąžų lukštų granulėse N kiekis $0,04$ ir $0,06 \%$). Tokios pačios tendencijos atsispindi ir sieros dioksido SO_2 susidaryme (saulėgrąžų lukštų granulės – sieros kiekis kure yra didžiausias $0,07\%$, vidutinės SO_2 emisijos 120 mg/m^3).
3. Bandymų metu nustatyta, jog mažėjant anglies monoksido koncentracijai aktyvėja azoto oksidų susidarymas ir priešingai, mažėja SO_2 . Norint išlaikyti optimalų degimo režimą O_2 koncentracija turėtų būti $5 - 7 \%$, priklausomai nuo kuro rūšies, ir palaikyti kuo aukštesnę degimo temperatūrą neviršijant $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ribos.
4. Deginant baldinės plokštės atraižas NO_x emisijų normos viršijamos 3 kartus. Įpurškus amoniako tirpalą pastebimas NO_x sumažėjimas siekė tik 16% . Mažą NO_x sumažėjimą lėmė netolygus amoniako pasiskirstymas. Vandens įpurškimas į antrinę degimo zoną sumažino CO koncentraciją dėl didesnio degimo intensyvumo, o tai įtakoją apie 31% NO_x padidėjimą. Sieros oksidų išmetimams amoniakas ir vanduo įtakos darė mažai.
5. Naudojant išorinę dūmų recirkuliaciją pasiekiamas 15% NO_x sumažėjimas, tačiau SO_2 koncentracija padidėja iki 59% . Šis būdas paprastas ir nebrangus, tačiau naudojant išmetamųjų dujų recirkuliaciją, siekiant sumažinti NO_x išmetimus, reikia papildomai įrengti sieros oksidų valymo sistemą.
6. Didžiausias SO_2 sumažėjimas (iki 60%) pasiektas dozuojant kaolino ir kalkių miltelius į antrąją degimo zoną. Kaolino ir kalkių milteliai sukėlė CO koncentracijos sumažėjimą, kuris iššaukė 25% NO_x padidėjimą. Kaolinas ir kalkės yra veiksmingi sorbentai, neutralizuojantis išmetamųjų dujų SO_2 komponentus.
7. Iš eksperimentinės analizės, deginant visų rūšių kurą, pastebėta, jog emisijų reikšmėms ir rezultatų nestabilumui didelę įtaką turi ardelių judėjimas. Gautos emisijų reikšmės svyruoja panašiu ritmu per visą laiko intervalą. Panašu, jog ciklai sutampa su ardelių judėjimu. Kai ardelės pajuda pirmyn papildomai paduodamas kuras, atsidengia oro sluoksnis ir suintensyvėja degimas, todėl SO_2 , NO_x generuojasi stipriau.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. EUROPOS PARLAMENTAS IR EUROPOS SĄJUNGOS TARYBA. *Europos parlamento ir tarybos direktyva 2015/2193: dėl tam tikrų teršalų, išmetamų į orą iš vidutinio dydžio kurą deginančių įrenginių, kiekio apribojimo* [interaktyvus]. Europos Sąjungos oficialusis leidinys, 2015, lapkričio 25 d. [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/>
2. EUROPOS PARLAMENTAS IR EUROPOS SĄJUNGOS TARYBA. *Europos parlamento ir tarybos direktyva 2010/75/ES: dėl pramoninių išmetamų teršalų* [interaktyvus]. Europos Sąjungos oficialusis leidinys, 2010, lapkričio 24 d. [žiūrėta 2020-01-05]. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/>
3. ŠVENČIANAS, P. *Biosfera apsauga šiluminėje energetikoje*. Kaunas: Technologija, 1994.
4. PEDIŠIUS, N., M. PRASPALIAUSKAS, M. VALANTINAVIČIUS, T. VONŽODAS, V. ZALECKAS, E. LEMANAS ir D. ČEPAUSKIENĖ. Biokuro savybių ir juo kūrenamų mažos bei vidutinės galios įrenginių efektyvumo ir taršos parametrų tyrimai. *Energetika*. 2016, **62** (4), 268-281. ISSN 0235-7208.
5. HUPA, M., O. KARLSTROM & E. VAINIO. *Biomass combustion technology development – It is all about chemical details* [interaktyvus]. 2016, [žiūrėta 2020-01-03]. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.152>
6. JUNGA, R., J. POSPOLITA, P. NIEMIEC & M. DUDEK. *The assessment of the fuel additive impact on moving grate boiler efficiency* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2020-01-11]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.12.001>
7. MACK, R., D. KUPTZ, C. SCHÖN & H. HARTMANN. *Combustion behavior and slagging tendencies of kaolin additivated agricultural pellets and of wood-straw pellet blends in a small-scale boiler* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2020-01-11]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.003>
8. SALZMANN R. & T. NUSSBAUMER. *Fuel Staging for NOX Reduction in Biomass. Combustion: Experiments and Modeling* [interaktyvus]. 2001 [žiūrėta 2020-01-11]. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0001383>
9. NUSSBAUMER, T. *Combustion and co – combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction* [interaktyvus]. 2003 [žiūrėta 2020-01-14]. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef030031q>
10. SRIVASTAVA, R.K., W. JOZEWICZ & C. SINGER. *SO2 scrubbing technologies* [interaktyvus]. 2001, [žiūrėta 2020-01-11]. Prieiga per: https://www.researchgate.net/publication/229969303_SO2_scrubbing_technologies_A_review
11. SRIVASTAVA, R.K. & W. JOZEWICZ. *Flue Gas Desulfurization* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2020-01-11]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464387>
12. KE, X., C. RUNXIA, Z. MAN, M. MIAO, J. LYU & H. YANG. *Application of ultra-low NOx emission control for CFB boilers based on theoretical analysis and industrial practices*. [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2020-01-20]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.001>
13. LUPIÁÑEZ, C., L.I. DÍEZ & L.M. ROMEO. *NO Emissions from anthracite oxy-firing in a fluidized-bed combustor: effect of the temperature, limestone, and O2* [interaktyvus]. 2013 [žiūrėta 2020-01-20]. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef4019228>
14. KHAN, Z., S. YUSUP, M. ASLAM, A. INAYAT, M. SHAHBAZ, S. RAZA NAQVI, R. FAROOQ & I. WATSON. *NO and SO2 emissions in palm kernel shell catalytic steam gasification with in – situ CO2*

- adsorption for hydrogen production in a pilot – scale fluidized bed gasification system* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2020-02-01]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117636>
15. QI, J., K. HAN, Q. WANG & J. GAO. *Carbonization of biomass: Effect of additives on alkali metals residue, SO₂ and NO emission of chars during combustion* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-02-01]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.109>
 16. TAN, Z., G. NIU, Q. Qi, M. ZHOU, B. WU & W. YAO. *Ultralow Emission of Dust, SO_x, HCl, and NO_x Using a Ceramic Catalytic Filter Tube* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2020-02-03]. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.9b04480>
 17. TIEN A. T. *Research of the Scrubber Systems to Clean Marine Diesel Engine Exhaust Gases on Ships* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-02-04]. Prieiga per: <https://www.semanticscholar.org/paper/Research-of-the-Scrubber-Systems-to-Clean-Marine-on-Tran/3ae28da8bdc9866cabe539337822ce0da5c5b63b>
 18. GEHRIG, M., M. WÖHLERA, S. PELZA, J. STEINBRINKA & H. THORWARTHA. *Kaolin as additive in wood pellet combustion with several mixtures of spruce and short – rotation – coppice willow and its influence on emissions and ashes* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2020-02-11]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.028>
 19. MACK, R., D. KUPTZ, C. SCHÖN & H. HARTMANN. *Combustion behavior and slagging tendencies of kaolin additivated agricultural pellets and of wood – straw pellet blends in a small – scale boiler* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2020-02-11]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.003>
 20. ZENG, T., N. WELLER, A. POLLEX & V. LENZ. *Blended biomass pellets as fuel for small scale combustion appliances: Influence on gaseous and total particulate matter emissions and applicability of fuel indices.* 2016 [žiūrėta 2020-02-14]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.047>
 21. SEREIKA, T., K. BUINEVICIUS, E. PUIDA IR A. JANCAUSKAS. *Biomass combustion research studying the impact factors of NO_x formation and reduction* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-01-11]. Prieiga per: https://agronomy.emu.ee/wp-content/uploads/2017/05/Vol15SP1_Sereika.pdf
 22. DE DIEGO, L. F., A. RUFAS, F. GARCIA-LABIANO, M. DE LAS OBRAS-LOSCERTALES, A. ABAD, P. GAYAAN & J. ADAANEZ. *Optimum temperature for sulphur retention in fluidised beds working under oxy-fuel combustion conditions* [interaktyvus]. 2013, [žiūrėta 2020-02-17]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.064>
 23. MLADENOVIC, M., M. PAPRIKA & A. MARINKOVIC. *Denitrification techniques for biomass combustion* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2020-02-17]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.054>
 24. HOUSHFAR, E., Ø. SKREIBERG, D. TODOROVIC, A., SKREIBERG, T. LOVAS, A. JOVOVIC & L. SORUM. *NO_x emission reduction by staged combustion in grate combustion of biomass fuels and, fuel mixtures* [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2020-02-18]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.044>
 25. KHODEI, H., F. GUZZOMI, D. PATINO, B. RASHIDIAN & G. H. YEOH. *Air staging strategies in biomass combustion – gaseous and particulate emission reduction potentials* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-02-18]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.11.007>
 26. SAIKAEW, T., P. SUPUDOMMAK, L. MEKASUT, P. PIUMSOMBOON & P. KUCHONTHARA. *Emission of NO_x and N₂O from co – combustion of coal and biomasses in CFB combustor* [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2020-02-18]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.014>

27. MAHMOUDI, S., J. BAEYENS & P.K. SEVILLE. *NO_x formation and selective non – catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass* [interaktyvus]. 2010 [žiūrėta 2020-02-28]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.04.013>
28. BASFAR, A.A., I. OSMA, N. KUNNUMMAL, S. AL-GHAMDI, A.G. CHMIELEWSKI, J. LICKI, A. PAWELEC, B. TYMINSKI & Z. ZIMEK. *Electron beam flue gas treatment (EBFGT) technology for simultaneous removal of SO₂ and NO_x from combustion of liquid fuels* [interaktyvus]. 2008 [žiūrėta 2020-02-28]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.09.005>
29. LICKI, J., A.G. CHMIELEWSKI, E. ILLER, Z. ZIMEK, J. MAZUREK & L. SOBOLEWSKI. *Electron-beam flue-gas treatment for multicomponent air – pollution control* [interaktyvus]. 2003 [žiūrėta 2020-02-28]. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(03\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(03)00027-8)
30. VON DER HEIDE, B. *Advanced SNCR technology for power plants* [interaktyvus]. 2011 [žiūrėta 2020-03-01]. Prieiga per: [https://www.ms-umwelt.de/wp-content/uploads/downloads/denox/en/Advanced SNCR Technology for Power Plants Power Gen Las Vegas 2011.pdf](https://www.ms-umwelt.de/wp-content/uploads/downloads/denox/en/Advanced_SNCR_Technology_for_Power_Plants_Power_Gen_Las_Vegas_2011.pdf)
31. LOCCI, C., L. VERVISCH, B. FARCY, P. DOMINGO & N. PERRET. *Selective Non – catalytic Reduction (SNCR) of Nitrogen Oxide Emissions: A Perspective from Numerical Modeling* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-03-03]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10494-017-9842-x>
32. MAHMOUDI, S., J. BAEYENS & J.P.K. SEVILLE. *NO_x formation and selective non – catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass* [interaktyvus]. 2010 [žiūrėta 2020-03-05]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.04.013>
33. SEREIKA, T, K. BUINEVICIUS, E. PUIDA & D. PABARČIUS. *NO_x Removal by NH₃ and flammable additives in the selective non - catalytic reduction process* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2020-01-11]. Prieiga per: <https://doi.org/10.5755/j01.mech.23.5.16331>
34. LI, P. & C. Chyang. *A comprehensive study on NO_x emission and fuel nitrogen conversion of solid biomass in bubbling fluidized beds under staged combustion* [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2020-03-02]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.02.007>
35. ZHU, C., S. LIU, H. LIU, J. YANG, X. LIU & G. XU. *NO_x emission characteristics of fluidized bed combustion in atmospheres rich in oxygen and water vapor for high-nitrogen fuel* [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2020-03-02]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.058>
36. LI, Y., H. ZHOU, N. LI, C. TAO, Z. LIU & K. CEN. *Experimental study of the combustion and NO emission behaviors during cofiring coal and biomass in O₂/N₂ and O₂/H₂O* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2020-03-04]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/apj.2198>
37. KARLSTRÖMA, O., H.WUB & P. GLARBORGB. *Influence of H₂O on NO formation during char oxidation of biomass* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2020-03-05]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.156>
38. NGUYEN, T.D.B., T.H. KANG, Y.I. LIM, W.H. EOM, S.J. KIM & K.S. YOO: *Application of urea - based SNCR, to amunicipal incinerator: On-site test and CFD simulation* [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2020-03-06]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.03.025>
39. QIN, S., R. SPORL & J. MAIER. *SO_x Mitigation Technologies for Combustion Systems* [interaktyvus]. 2015 [žiūrėta 2020-03-14]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/9781118991978.hces126>

40. LU, Z. & G. DAVID. *Increase in NO_x Emissions from Indian Thermal Power Plants during 1996 – 2010: Unit – Based Inventories and Multisatellite Observations* [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2020-01-04]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/es300831w>