



POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych

OPTYMALIZACJA WTÓRNYCH METOD ODAZOTOWANIA SPALIN W KOTŁACH RUSZTOWYCH

Praca doktorska Mgr inż. Przemysław Garbacz

Promotor: Dr hab. inż. Robert Wejkowski, prof. Pol. Śl.

Gliwice, 2023

Składam podziękowania Promotorowi dr hab. inż. Robertowi Wejkowskiemu, prof. PŚ, a także pracownikom Katedry Maszyn i Urządzeń Energetycznych, którzy przyczynili się do realizacji niniejszej pracy doktorskiej oraz Natalii Pawelec, bez której powstanie tej pracy byłoby o wiele trudniejsze.

Badania realizowane w pracy doktorskiej zostały wykonane w ramach projektów finansowanych ze źródeł zewnętrznych oraz własnych Politechniki Śląskiej:

- Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus; (www.ccf.polsl.pl) finansowanego przez TEAM-TECH Core Facility Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.
- 2. Badania przemysłowe i prace rozwojowe w celu rozwoju technologii FJBS dla opracowania kompleksowej technologii redukcji tlenków azotu i kontroli ulotu amoniaku FJBS+ współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach działania 1.1 Projekty B+R przedsiębiorstw Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020. Badania realizowane przez N-ERGIA Sp. z o.o. w ramach umowy licencyjnej z Politechniką Śląską i finansowaniu w ramach umowy POIR.01.01.01-00-0406/17 z Narodowym Centrum Badań i Rozwoju.
- BKM-604/RIE5/2021(08/050/BKM_21/0242) pn. Modelowanie zjawisk korozyjnych zachodzących w kotle WP70 realizowanego na Politechnice Śląskiej w Gliwicach.

SPIS TREŚCI

S	TRESZCZENIE	9				
SUMMARY						
1	WPROWADZENIE	11				
	1.1 Normy emisyjne	11				
	1.2 Tlenki azotu. Powstawanie i wpływ na środowisko	13				
	1.3 Metody ograniczania emisji NO _X	18				
	1.3.1 Metody pierwotne odazotowania	18				
	1.3.2 Metody wtórne odazotowania	21				
	1.3.3 Parametry wpływające na efektywność metody SNCR i SCR	29				
	1.3.4 Dodatki do reagentów SNCR	31				
	1.3.5 Rozwiązania komercyjne SNCR	33				
2	SFORMUŁOWANIE PROBLEMU, CEL, ZAKRES I TEZY pracy	36				
	2.1 Sformułowanie problemu	36				
	2.2 Cel i zakres pracy	38				
	2.3 Tezy rozprawy	39				
3	OBIEKT BADAŃ	40				
	3.1 Kocioł WR-25 i wpływ jego geometrii na emisję NO _X oraz możliwości zabud	lowy				
	technologii odazotowania	40				
	3.1.1 Kocioł WR-25	40				
	3.1.2 Wpływ sylwetki kotła na emisje NO _X i możliwość zabudowy SNCR oraz SC	R 41				
	3.1.1 Badania wstępne	42				
	3.2 Technologia FJBS	44				
4	MODEL NUMERYCZNY	47				
	4.1 Metodyka w odwzorowaniu procesu spalania na ruszcie mechaniczny	m i				
	odazotowania spalin w kotle rusztowym bazując na literaturze	47				
	4.1.1 Metoda objętości skończonych	47				
	4.1.2 Równania zachowania stanu	48				
	4.1.3 Modele turbulencji	49				
	4.1.4 Modele interakcji chemicznej	51				
	4.1.5 Model radiacyjnej wymiany ciepła	52				
	4.1.6 Model sledzenia cząstek dyskretnych	52				
	4.1.7 Konwersja paliwa na ruszcie i walidacja z pomiarami	53				
	4.1.8 Model numeryczny strumienicy	61				
	4.1.9 Symulacja odazotowania FJBS	74				
	4.2 Wyniki modelowania	76				
	4.2.1 Wpływ ciśnienia zasilania FJBS na rozkład temperatur w komorze paleniskow 76	vej				
	4.2.2 Symulacja odazotowania z wykorzystaniem 4-tego poziomu systemu FJBS	78				
5	BADANIA OBIEKTOWE	82				
	5.1 Testy obiektowe systemu FJBS dla zakresu mocy 25-29,5 MWt	82				
	5.2 Zabudowa technologii FJBS z układem automatyzacji na kotle WR-25	90				
	5.3 Wyniki ruchów FJBS	95				
	5.4 Metoda hybrydowa FJBS +	.100				
6	WTÓRNE PRACE OPTYMALIZACYJNE	. 108				
	6.1 Implementacja dodatkowych punktów iniekcji na poziomie 4-tym FJBS	.108				
	6.2 Pole temperaturowe kotła wyznaczone w oparciu o dane z ruchu	.109				
	6.3 Porównanie technologii FJBS z klasycznym SNCR	.115				
7	ZAGROŻENIE ZWIĄZANE Z KOROZJĄ POWIERZCHNI OGRZEWALNYCH	.117				
8	PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	.133				

SPIS TABEL	
SPIS ILUSTRACJI	
LITERATURA	

STRESZCZENIE

W niniejszej pracy doktorskiej podjęto tematykę oczyszczania spalin kotłowych z tlenków azotu (NO_X) w kotłach rusztowych. W pierwszej części omówiono problematykę powstawania NO_X, ich wpływ na środowisko oraz regulowane prawnie standardy emisji. Zwrócono uwagę na stosowane powszechnie metody ograniczające powstawanie NO_X oraz skuteczne metody redukujące stężenia powstałe w wyniku spalania. W dalszym etapie przedstawiono problematykę związaną z ograniczaniem emisji w zależności od konstrukcji jednostki energetycznej. Przedstawiono kocioł rusztowy WR-25 który to, wyposażony w instalację odazotowania Furnace Jet Boiler System (FJBS) bazującą na powietrzu sprężonym jako medium zasilające urządzenia dozujące, stanowił obiekt badań eksperymentalnych i numerycznych, celem dostosowania jego emisji do wymogów unijnych.

W części eksperymentalnej wykonano badania laboratoryjne urządzenia dozującego systemu FJBS – eżektora, stanowiące pomiary rozpływu powietrza wypływającego z urządzenia. Wykonano model numeryczny urządzenia wtryskowego, który zwalidowany o pomiary stanowiskowe, został użyty do badań parametrów mających wpływ na pracę urządzenia, również w parametrach operacyjnych komory paleniskowej. Kierując się trudnościami w utrzymaniu limitów emisji NO_X podczas pracy z obciążeniem maksymalnym, w oparciu o dane otrzymane z obiektu, analizę paliwa oraz pomiary temperatury w komorze paleniskowej kotła WR-25 wykonano model spalania na ruszcie kotła. Wynikiem obliczeń otrzymano rozkład temperatur i lokalizację wtrysku reagenta w postaci roztworu mocznika dla rozpatrywanych zakresów mocy. W kolejnym etapie przeprowadzono testy obiektowe instalacji, gdzie dowiedziono korzystne efekty implementacji dodatkowego poziomu wtrysku. Długookresowe testy dowiodły o dużej zmienności rozkładu pola temperatur w komorze paleniskowej przy szczytowych obciążeniach kotła, wymagając na metodzie odazotowania wysoką jej elastyczność. Zwrócono uwagę na silnie nieliniową zależność wzrostu temperatury w komorze paleniskowej od mocy kotła powyżej 25 MWt. Łącząc dane z testów oraz pomiarów temperatury wykonano obliczenia pola temperatur w komorze paleniskowej. Przedstawiono porównawczą analizę ekonomiczną zastosowania systemu FJBS zestawiając go z technologią opartą o dozowanie reagenta przy użyciu wody demineralizowanej. Dodatkowo przedstawiono wyniki analiz i obliczeń numerycznych zagrożenia korozji powierzchni ogrzewalnych w wyniku nieprawidłowego funkcjonowania technologii SNCR na przykładzie kotła WP70.

Ostatecznie przedstawiono problematykę związaną z nieprawidłowo funkcjonującym systemem SNCR i potencjalnego ryzyka korozji z tym związanym, w oparciu o pomiary i analizy wykonane na kotle WP-70.

SUMMARY

This doctoral thesis deals with the subject of boiler flue gas treatment of nitrogen oxides (NO_X) in stoker fired boilers. The first part discusses the issue of NO_X formation, its impact on the environment and legally regulated emission standards. Attention was paid to the methods commonly used to reduce the formation of NO_X and effective methods to reduce the concentrations produced by combustion. In a further step, the issues related to emission reduction depending on the design of the power unit are presented. A WR-25 grate boiler is presented, which, equipped with a Furnace Jet Boiler System (FJBS) denitrification system based on compressed air as the motive medium for dosing equipment, was the object of experimental and numerical studies to adapt a boiler's emissions to EU requirements.

In the experimental part, laboratory tests were carried out on the injection device an ejector representing measurements of the air distribution flowing out of the device. A numerical model of the injection device was made, which, validated by bench measurements, was used to study the parameters affecting the operation of the device, including in the operating parameters of the combustion chamber. Guided by the difficulty of maintaining NO_X emission limits during maximum load operation, a boiler grate combustion model was made based on data obtained from the facility, fuel analysis and temperature measurements in the combustion chamber of the WR-25 boiler. The result of the calculations was the temperature distribution and the location of the injection of the reactant in the form of urea solution for the considered power ranges. In the next stage, field tests of the plant were carried out, where the beneficial effects of implementing an additional injection level were proven. Long-term tests proved the high variability of the temperature field distribution in the combustion chamber at peak boiler loads, requiring high flexibility on the denitrification method. Attention was drawn to the strongly nonlinear dependence of the temperature rise in the combustion chamber on boiler power above 25 MWt. Combining data from tests and temperature measurements, calculations of the temperature field in the combustion chamber were made. A comparative economic analysis of the application of the FJBS system is presented, juxtaposing it with the technology based on dosing the reactant with demineralized water. In addition, the results of analysis and numerical calculations of the risk of corrosion of heated surfaces because of malfunctioning of SNCR technology on the example of WP70 boiler are presented.

Finally, the problems associated with a malfunctioning SNCR system, and the potential corrosion risk associated with it were presented, based on measurements and analysis performed on the WP-70 boiler.

1 WPROWADZENIE

1.1 Normy emisyjne

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. [1], w sprawie emisji przemysłowych została transponowana do prawa krajowego w ustawie Prawo ochrony środowiska, wprowadzając wymagania dotyczące ochrony środowiska poprzez stosowanie standardów emisji SO_x, NO_x oraz pyłu z obiektów energetycznego spalania przy wykorzystaniu najlepszych dostępnych technik BAT. Od stycznia 2016 roku nowym standardom emisyjnym zaczęły podlegać istniejące i nowe obiekty energetyczne. Zawarte w dyrektywie zasady łaczenia wprowadziły m.in. wymóg dotrzymania standardów emisyjnych na obiektach, których moc po zsumowaniu przekracza 50 MWt w przypadku podłączenia pod wspólny komin lub występowaniu takiej technicznej możliwości (łączeniu podlegają źródła o mocy nie mniejszej niż 15 MW). Limity emisji podlegają stałemu przeglądowi w ramach dokumentów referencyjnych BREF, czego wynikiem jest przyjęcie konkluzji BAT w ramach decyzji Komisji Europejskiej. Limity emisyjne podlegają więc sukcesywnemu obniżaniu w związku z rozwojem technik ograniczania emisji. Wprowadzane są również rozszerzenia poziomów emisji do powietrza o nowe składniki spalin. Aktualnie limitowane są pył, SO_X, NO_X, HCl, HF i Hg oraz inne jak, dioksyny, furany i metale ciężkie, dla których występuje pomiar okresowy. Tlenki azotu stanowią jedne z pierwszych gazów podlegających limitom, a ich najnowsze standardy emisji do powietrza ze spalania wegla kamiennego i brunatnego zostały zawarte w BAT z dnia 30 listopada 2021 r. i przedstawiono w Tab. 1.1:

	BAT-AEL (mg/mn ³)			
Całkowita nominalna moc cieplna dostarczona w paliwie obiektu	Średnia roczna		Średnia dobowa lub średnia z okresu pobierania próbek	
energetycznego sparania (WW)	Nowy zespół	Istniejący	Nowy zespół	Istniejący
	urządzeń	obiekt (1)	urządzeń	obiekt (²)(³)
< 100	100-150	100-270	155-200	165-330
100 - 300	50-100	100-180	80-130	155-210
≥ 300, kocioł FBC opalany węglem kamiennym lub brunatnym oraz kocioł pyłowy opalany węglem brunatnym	50-85	< 85-150 (⁴)(⁵)	80-125	140-165 (⁶)
≥ 300, kocioł pyłowy opalany węglem kamiennym	65-85	65-150	80-125	85-165 (7)

Tab. 1.1 Poziomy emisji NO_X do powietrza ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego

(¹) Te BAT-AEL nie mają zastosowania do obiektów użytkowanych < 1 500 godz./rok.

(²) W przypadku obiektów z kotłami pyłowymi opalanymi węglem kamiennym oddanych do użytkowania nie później niż w dniu 1 lipca 1987 r., które są użytkowane < 1 500 godz./rok i w odniesieniu do których SCR lub SNCR nie mają zastosowania, górna granica zakresu wynosi 340 mg/mn³.

^{(&}lt;sup>3</sup>) W odniesieniu do obiektów użytkowanych < 500 godz./rok poziomy te mają charakter wskaźnikowy.

⁽⁴⁾ Dolna granica zakresu jest uważana za osiągalną przy zastosowaniu SCR.

- (⁵) Górna granica zakresu wynosi 175 mg/m³ dla kotłów FBC oddanych do użytkowania nie później niż w dniu 7 stycznia 2014 r. oraz kotłów pyłowych opalanych węglem brunatnym.
- (6) Górna granica zakresu wynosi 220 mg/m³ dla kotłów FBC oddanych do użytkowania nie później niż w dniu 7 stycznia 2014 r. oraz kotłów pyłowych opalanych węglem brunatnym.
- $(^{7})$ W przypadku obiektów oddanych do użytkowania nie później niż w dniu 7 stycznia 2014 **r.** górna granica zakresu wynosi 200 mg/m_n³ dla obiektów użytkowanych \geq 1 500 godz./rok i 220 mg/m_n³ dla obiektów użytkowanych < 1 500 godz./rok.

Wprowadzona z dniem 25 listopada 2015 r. dyrektywa w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania (dyrektywa MCP), wprowadza poziomy emisji dla obiektów o nominalnej mocy cieplnej nie mniejszej niż 1 MW i większej niż 50 MW [2]. Dyrektywa ta posiada w swoich załącznikach limity dla istniejących i nowych obiektów spalania, dla których poziom emisji NO_X został ustalony na 650 mg/m³_n dla istniejących oraz 300 mg/m³ dla nowych obiektów bazujących na paliwach stałych. Najnowsza polska implementacja dyrektywy MCP została przedstawiona w Rozporządzeniu Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów [3]. Rozporządzenie zawiera uzależnienie standardów emisyjnych w zależności od szeregu czynników jak termin wydania pozwolenia na budowę, termin oddania do użytkowania oraz wprowadzenie istotnych zmian w instalacji. Rozporządzenie w niektórych swoich zapisach posiada bardziej restrykcyjne poziomy emisji aniżeli dyrektywa MCP. Dla większości istniejących średnich obiektów energetycznego spalania na paliwa stałe obowiązuje i obowiązywać będzie po 2025 r. limit 400 mgNO_X/m $_n^3$. Znakomita część z tych kotłów to jednostki rusztowe o konstrukcji podpartej klasycznej lub płomienicowo płomieniówkowej z paleniskami mechanicznymi. Jednostki te w celu sprostania limitom emisji wymagają najczęściej modyfikacji lub unowocześnienia procesu spalania w szczególności poprzez wprowadzenie strefowego rozdziału powietrza pod ruszt, rozdział strugi powietrza na powietrze pierwotne i wtórne czy recyrkulacje spalin. Jednostki rusztowe, które podlegają zasadom łączenia tj. z uwagi na obecność większej liczby bliźniaczych kotłów, podłączonych pod wspólny emitor, posiadają limit emisji tożsamy z standardem dla obiektów energetycznych o mocy dostarczonej w paliwie np. powyżej 100 MW. Przy zakładanej bazowej emisji na poziomie 380 mgNO_X/m³ wymagane jest zastosowanie metody o min. 52% skuteczności redukcji, na co nie pozwala wyłączne zastosowanie metod pierwotnych. Metody wtórne w kotłach rusztowych dotychczas nie były wymagane, a ich stosowanie stanowi o konieczności zweryfikowania metodyki używanej dotychczas w dużych jednostkach kotłowych przy jednoczesnym zwróceniu uwagi na możliwości wykorzystania metod SNCR bazujących na powietrzy sprężonym, które ograniczają spadek sprawności jaki ma miejsce przy dozowaniu reagenta wraz z wodą demineralizowaną.

1.2 Tlenki azotu. Powstawanie i wpływ na środowisko

W trakcie procesu spalania w kotłach na paliwa stałe, w wyniku szeregu reakcji chemicznych związków zawierających tlen i azot, tworzy się mieszanina tlenków azotu, gdzie dominującym składnikiem jest tlenek azotu (NO), stanowiący około 90-95% wszystkich NO_X. Pozostałe związki to dwutlenek azotu (NO₂) oraz w niewielkich ilościach azotek N₂O. Termin NO_X odnosi się do sumy NO i NO₂ obecnych w spalinach, wyrażonej w jednostkach NO₂. Przyczyną tego jest utlenianie NO w kontakcie z ozonem (O₃) w warstwie stratosferycznej, co prowadzi do powstania NO₂ i degradacji ozonowej warstwy [4]. Kolejnym mechanizmem, któremu podlega NO w atmosferze jest utlenianie w obecności rodnika – nadtlenku wodoru (HO₂) zgodnie z reakcją (1.1):

$$NO + HO_2 \to NO_2 + OH \tag{1.1}$$

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$$
 (1.2)

Dalszy kontakt NO₂ z rodnikiem OH prowadzi do powstania kwasu azotowego, co jest zgodne z reakcją (1.2). Ten kwas, razem z kwasem siarkowym, odgrywa istotną rolę w tworzeniu opadów kwaśnych deszczu. Dotychczasowe badania jednoznacznie potwierdzają wpływ emisji NO_x na jakość życia i degradację środowiska, dlatego ważne jest ograniczanie emisji, które w dużej mierze pochodzi z antropogenicznych źródeł, takich jak procesy spalania w sektorze energetycznym i transportowym [5]. W miarę odchodzenia krajów europejskich od energetyki bazującej na paliwach kopalnych udział transportu w produkcji NO stanowi aktualnie dominujące źródło.

W trakcie spalania można wyróżnić trzy podstawowe, wzajemnie powiązane mechanizmy powstawania NO_X [6]:

- powstawanie tlenków z azotu związanego w paliwie (paliwowe NO_X),
- utlenianie azotu zawartego w powietrzu dostarczanym do procesu (termiczne NO_{X)},
- formowanie NO w obecności rodników węglowodorowych (szybkie NO_X).

Mechanizmy te posiadają specyficzny sposób formacji oraz odmienne wielkości tworzenia tlenków azotu jakie powstają w zależności od temperatury reakcji.

Mechanizm paliwowy NO_X

Za powstawanie tlenków azotu (NO_X) związanych z procesem spalania paliw odpowiadają pośrednie związki azotu, które występują w postaci części lotnych składników zawartych w paliwie (od 60 do 90% paliwowych NO_X), oraz w znacznie mniejszym stopniu azot związany w postaci stałej. Podczas interakcji rodników węglowodorowych z cząsteczkami N₂ w

obszarach o wysokim stężeniu paliwa, powstaje cyjanowodór (HCN) oraz w mniejszych ilościach amoniak (NH₃). Cyjanowodór ulega rozpadowi do prostszych związków aminowych (NH_i): NH₃, NH₂, NH i N, oraz cyjanków: CN, CNO, w płomieniu. Powstałe związki podlegają utlenianiu w obecności rodników tlenowych do NO lub są redukowane do N₂ w obecności rodników NH_i. Uproszczony schemat konwersji paliwowych NO_x przedstawiono na Rys. 1.1.



Rys. 1.1 Schemat formowania NO z azotu zawartego w paliwie

Proces utleniania i redukcji wykazuje niewielką zależność od temperatury, a stopień przekształcenia w tlenki azotu (NO lub N₂) w dużej mierze zależy od warunków stechiometrycznych w obszarze spalania. Przy warunkach podstechiometrycznych, niedomiaru tlenu (λ <1), dominuje redukcja do N₂, podczas gdy przy warunkach nadstechiometrycznych zachodzi utlenianie do NO. Wykorzystanie tej zależności stanowi podstawę pierwotnego ograniczania emisji NO_X. Ponadto, na konwersję wpływa również stosunek O/N obecny w paliwie. Zastosowanie paliw o niskiej zawartości azotu oraz o niższym stopniu konwersji azotu do tlenków azotu pozwala również ograniczyć powstawanie NO_X w procesie spalania [7].

<u>Mechanizm termiczny</u>

Sekwencja formacji NO_x w procesie termicznym jak sama nazwa wskazuje charakteryzuje się silną zależnością od temperatury i została opracowana przez Zeldowicza [8]. Jest to spowodowane endotermicznym charakterem zachodzących w nim reakcji. Na termiczny mechanizm składają się reakcje (1.3)-(1.8). Powstawanie NO zakłada wiązanie rodnika tlenu oraz azotu w parze reakcji z odpowiednio cząsteczką azotu oraz tlenu ((1.3)-((1.5). Do aktywacji reakcji (1.3) potrzebna jest duża ilość energii w związku z jej stabilnością oraz brakiem dysocjacji, z tego powodu ma ona szczególne znaczenie powyżej 2000 K.

$$0 + N_2 \to NO + N \tag{1.3}$$

$$N + O_2 \to NO + O \tag{1.4}$$

$$N + OH \to NO + H \tag{1.5}$$

Reakcja tlenu z azotem pierwiastkowym posiada niską energię aktywacji i zachodzi w temperaturze 300-3000 K. Mechanizm proponowany przez Zeldowicza zapewnia odpowiednie wyniki dla mieszanek ubogich, stechiometrycznych oraz nieznacznie bogatych w temperaturach powyżej 2000 K. Przy spalaniu mieszanek ubogich w niższych temperaturach odpowiednie odwzorowanie powstawania NO zapewniają reakcje [9]:

$$N_2 + 0 + M \leftrightarrow N_2 0 + M \tag{1.6}$$

$$N_2 0 + 0 \leftrightarrow N0 + N0 \tag{1.7}$$

$$N_2 0 + 0 \leftrightarrow N_2 + 0_2 \tag{1.8}$$

Sekwencja reakcji (1.6)-(1.7) zakłada, że tlenek azotu (NO) powstaje poprzez pośredni związek, czyli podtlenek azotu (N₂O). Szybkość tej reakcji jest znacznie wyższa niż w przypadku mechanizmu termicznego Zeldowicza i odgrywa dominującą rolę przy temperaturach poniżej 1800 K. Dlatego ma kluczowe znaczenie w tworzeniu NO podczas spalania paliw stałych. Reakcje (1.7) i (1.8) zachodzą równolegle.

Przy założeniu osiągnięcia stanu ustalonego stężeń atomów azotu oraz równowagi chemicznej reakcji dysocjacji cząsteczek tlenu, maksymalną szybkość powstawania NO można przedstawić jako:

$$\frac{d[NO]}{d\tau} = 2k_i \cdot [O][N_2] \tag{1.9}$$

Gdzie k_i stanowi szybkość reakcji według Arrheniusa [10]:

$$k_i = AT^b \exp[-\frac{E}{RT}] \tag{1.10}$$

gdzie: i - numer reakcji,

T - temperatura bezwzględna, K,

- E energia aktywacji, J·mol⁻¹,
- R uniwersalna stała gazowa, J·mol⁻¹·K⁻¹.

Analizując zależności (1.9) i (1.10), można zauważyć, że szybkość powstawania tlenków azotu jest wykładniczo zależna od temperatury spalin. Natomiast stężenie NO w spalinach jest określone przez maksymalną temperaturę płomienia, stężenie tlenu na danym obszarze oraz czas reakcji w strefie wysokich temperatur. Te czynniki stanowią wskazówki do ograniczania powstawania NO_x w mechanizmie termicznym.

Mechanizm szybki

Oprócz dwóch głównych metod istnieje również mechanizm nazywany szybkim, który charakteryzuje się znacznie mniejszą intensywnością generacji tlenków azotu (NO_X), często

zaniedbywalną (jednak jego znaczenie wzrasta podczas spalania gazu ziemnego). Mechanizm ten polega na wiązaniu azotu cząsteczkowego w tlenki azotu w obecności węglowodorów, co zostało po raz pierwszy udowodnione przez C.P. Fenimore'a [11]. Do czynienia z mechanizmem powstawania szybkich NO dochodzi w wyniku reakcji łańcuchowej, gdy stężenie rodników CH_i w strefie spalania osiąga wartości wyższe niż równowagowe. Pośrednio powstały HCN bierze udział we wspomnianej reakcji łańcuchowej (1.11)-(1.13) i w dalszym formowaniu NO, zgodnie z równaniami (1.14)-(1.16).

$$HCN + O \to NCO + H \tag{1.11}$$

$$HCN + OH \to CN + H_2O \tag{1.12}$$

$$CN + OH \to NCO + H \tag{1.13}$$

Powstały w wyniku rozpadu HCN rodnik NCO uczestniczy w utlenianiu do NO:

$$NCO + OH \to NO + CO + H \tag{1.14}$$

$$NCO + O_2 \to NO + CO_2 \tag{1.15}$$

$$NCO + NO \to N_2O + CO \tag{1.16}$$

Emisje generowane w ten sposób zyskują na istotności dopiero w obszarach temperatur powyżej 2000 °C.

Powstawanie N2O i jego istotność

Dwutlenek azotu (NO₂) jest gazem o silnym potencjale niszczącym warstwę ozonową, większym niż freony i halony. Ze względu na to emisja tego gazu z antropogenicznych źródeł została uznana za istotną do monitorowania w przypadku występowania znaczących stężeń. Źródła spalające węgiel kamienny lub brunatny w kotłach z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym oraz spalające stałą biomasę lub torf w technologii fluidalnej są poddawane corocznym pomiarom stężenia tego gazu, co ma na celu kontrolę jego emisji. Formacja N₂O przy spalaniu węgla kamiennego zachodzi podczas procesu odgazowania. Mogące powstać podczas jednej z dróg reakcji rodniki NCO· wchodzące w homogeniczną reakcję z NO tworzą podtlenek azotu (1.17).

$$NCO + NO \to N_2O + CO \tag{1.17}$$

Równanie stałej szybkości reakcji (1.18) zostało dobrze dopasowane w pełnym zakresie danych temperaturowych reakcji przez Mertens et al. [12] i przedstawia się następująco:

$$k_1 = 1.4 \times 10^{18} T^{-1.73} \exp[-384/T] \tag{1.18}$$

Wartość stałej reakcji maleje wraz ze wzrostem temperatury, a podtlenek azotu w temperaturach powyżej 900 °C ulega dekompozycji wobec reakcji z tlenem (1.19):

$$N_2 0 + 0 \to 2N0 \tag{1.19}$$

To wskazuje na przyczynę zwiększonej emisji N₂O z kotłów wykorzystujących technologię fluidalnego spalania, gdzie temperatura procesu zazwyczaj nie przekracza 850 °C. Ponadto, powstały tlenek azotu może reagować z produktem wapniowego odsiarczania spalin, takim jak siarczan wapnia (CaSO₃), i w wyniku reakcji utleniania generować dodatkowe ilości N₂O [7]. Fakt zależności procesu od temperatury powoduje, że emisje podtlenku azotu z jednostek o technologii rusztowej i pyłowej nie są brane pod uwagę w normach. Wzrost emisji N₂O może również wystąpić przy zastosowaniu SNCR w procesie termicznego rozkładu reagenta chemicznego, jakim jest mocznik.

<u>Kluczowe parametry wpływające na emisję NO_X</u>

Mechanizm termiczny zaczyna zyskiwać na znaczeniu dopiero powyżej temperatury 1200 °C i dominuje nad mechanizmem paliwowym w obszarze temperatur powyżej 1500 °C. Tlenki azotu powstające w sekwencji szybkiej mają najniższy udział spośród wszystkich mechanizmów i wykazują stosunkowo małą zależność od temperatury. Zależność pomiędzy ilością powstających tlenków azotu a temperaturą procesu spalania węgla przedstawiono na Rys. 1.2:



Rys. 1.2 Zależność koncentracji formowania NO_X w zależności od temperatury dla poszczególnych mechanizmów przy spalaniu węgla [6]

W oparciu o przedstawione powyżej dominujące mechanizmy tworzenia NO można założyć najistotniejsze parametry mające wpływ na ogólny strumień objętościowy tlenku azotu [13]:

- zawartość azotu w paliwie oraz jego charakterystyka,

- maksymalna temperatura płomienia,
- koncentracja tlenu w rdzeniu płomienia,
- czas przebywania produktów spalania w poszczególnych strefach stechiometrycznych.

1.3 Metody ograniczania emisji NO_X

Niezależnie od konstrukcji kotły na paliwa stałe emitują do środowiska szkodliwe substancje stałe i gazowe. Płomień z palnika na pył węglowy posiada standardowo wyższą temperaturę niż płomień znad rusztu w kotle rusztowym i zdecydowanie wyższą niż proces spalania w kotle fluidalnym. Tworzy to znaczne różnice w pierwotnej emisji NO_X do otoczenia z każdej z tych jednostek, przede wszystkim w związku z odmienną intensywnością termicznego mechanizmu NO_X. Sposób przekształcania energii chemicznej paliwa ma więc kluczowy wpływ na emisję tlenków azotu z obiektu i związane z tym zapotrzebowanie na zabudowę instalacji ochrony środowiska.

Paleniska rusztowe znajdują się mniej więcej pomiędzy technologią pyłową a fluidalną, jeżeli pod uwagę weźmiemy emisję NO_X. Paliwo stałe wprowadzane na ruszt pod wpływem radiacyjnego strumienia ciepła dostarczanego przez refleksyjność sklepienia zapłonowego podlega wstępnemu podgrzaniu, następnie odparowuje z niego wilgoć i przy dalszym ogrzewaniu rozpoczyna uwalnianie części lotnych, których utlenianie tworzy płomień nad paleniskiem. W zależności od sposobu podawania i rozdziału powietrza pod ruszt, temperatura płomienia nie przekracza 1400 °C, tym samym limitując znaczenie mechanizmu termicznego tworzenia NO_X. W oparciu o ten fakt emisja tlenków azotu z jednostek rusztowych wyposażonych w rozdział powietrza pierwotnego rzadko przekracza NOx400 mg/m³_n. Sprowadza to rolę kontroli emisji do sterowania w szczególności, rozdziałem powietrza pierwotnego i wtórnego dla jednostek podlegających MCP i połączeniem metod pierwotnych (bazujące na zmianach w procesie spalania) i wtórnych (bazujące na działaniach na spalinach) w jednostkach o bardziej rygorystycznych limitach, podlegających LCP. Zastosowanie palników niskoemisyjnych oraz metod ograniczania NO_X w kotłach pyłowych zostało szeroko opisane przez autora [7] i zostanie tutaj pominięte. Poniższy opis dotyczy metod wykorzystywanych w kotłach rusztowych, z zaznaczeniem, że metody w znacznej większości pokrywają się niezależnie od technologii spalania.

1.3.1 Metody pierwotne odazotowania

Ograniczanie emisji metodami pierwotnymi opiera się na kontrolowanym rozdziale powietrza i/lub paliwa biorącego udział w procesie spalania. Często stosuje się również recyrkulację spalin do komory paleniskowej. Głównym celem metod pierwotnych jest ograniczenie powstawania tlenków azotu (NO_X) na etapie spalania. Istnieją dwa główne mechanizmy stosowane w celu redukcji generacji NO_X:

- Kontrola temperatury płomienia,
- Tworzenie lokalnych stref redukcyjnych, bogatych w rodniki CH_i i NH_i.

Zarówno stopniowanie powietrza jak i jego połączenie ze stopniowaniem paliwa wykorzystuje te same mechanizmy.

<u>Stopniowanie powietrza</u> stosuje się niezależnie od sylwetki komory paleniskowej, a jego działanie opiera się na stworzeniu stref o odmiennych stechiometriach spalania. Równania (1.20)-(1.23) przedstawiają ścieżkę redukcji emisji NO do azotu molekularnego w oparciu o metody pierwotne:

$$2NO + 2C_nH_m + \left(2n + \frac{m}{2} - 1\right)O_2 \to N_2 + 2nCO_2 + mH_2O$$
(1.20)

$$NO + NH_2 \rightarrow N_2 + H_2O \tag{1.21}$$

$$2NO + C \to CO_2 + N_2 \tag{1.22}$$

$$2NO + 2C \rightarrow 2CO + N_2 \tag{1.23}$$

Na Rys. 1.3 przedstawiono metodologię minimalizowania generacji tlenków azotu (NO_X) opartą na rozdziale powietrza. Pierwszym krokiem jest dostarczenie powietrza i paliwa w warunkach niedoboru tlenu, co tworzy atmosferę redukcyjną o współczynniku λ wynoszącym 0,6-0,8. Taka sytuacja prowadzi do powstania rodników CH_i i NH_i, które mają zdolność redukcji wcześniej utworzonych tlenków azotu do N₂. Spalanie w warunkach niedoboru tlenu prowadzi jednak do nadmiernego emitowania CO i sadzy, które są następnie spalane w kolejnym etapie pod wpływem dostarczonego powietrza dopalającego [14].



Rys. 1.3 Schemat procesu stopniowania powietrza

Wpływ na efektywność metody ma temperatura w strefie redukcji (1000 – 1400 °C) oraz czas przebywania w atmosferze redukcyjnej, który wynosi min. 1-2 s dla kotłów starszej konstrukcji i niejednokrotnie nawet 6 s dla komór o smukłej konstrukcji wieżowej. Istotnym parametrem wpływającym na skuteczność jest również zawartość części lotnych w paliwie, których wysokie stężenie wpływa pozytywnie na efektywność metody. Powoduje to ograniczenia w stosowaniu metody dla paliw o niskiej zawartości części lotnych.

<u>Stopniowanie powietrza i paliwa</u> prowadzi się dodając paliwo (gaz ziemny, lekki olej, strugi pyłu węglowego o różnej koncentracji) będące źródłem rodników redukujących, bezpośrednio za pierwszym etapem spalania prowadzonego w warunkach niewielkiego nadmiaru stechiometrycznego ($\lambda = 1,05-1,2$). Redukcja NO_X zachodzi za strefą podstawowego spalania, a pozostałe produkty spalania są dopalane przez dostarczenie powietrza dopalającego, zgodnie ze schematem Rys. 1.4.



Rys. 1.4 Schemat procesu stopniowania paliwa i powietrza

Sprawność metody podobnie jak stopniowanie powietrza, warunkowana jest temperaturą strefy oraz czasem przebywania. Połącznie metod wywołuje analogiczne do stopniowania powietrza skutki dla eksploatacji jednostki kotłowej. Istotną rolę pełni rodzaj zastosowanego paliwa dodatkowego. Wprowadzenie paliwa dodatkowego wypełnia założenia metody dopalania (reburningu) substancji szkodliwych w płomieniu powstałym poprzez jego dodanie.

<u>Recyrkulacja spalin</u>

Kierując się mechanizmem termicznym oraz paliwowym powstawania NO_x, poprzez zmniejszenie koncentracji tlenu w obszarze powstawania tlenków azotu oraz obniżenie lokalnych temperatur w strefie spalania, dochodzi do zmniejszenia emisji NO_x. Przytoczony efekt można osiągnąć zawracając część chłodnych spalin do komory paleniskowej (np. jako domieszkę powietrza pierwotnego). Metoda posiada niską sprawność (rzędu kilku %) w stosunku do pozostałych wariantów i funkcjonuje zdecydowanie lepiej w małych komorach paleniskowych, o dużym obciążeniu cieplnym komory, gdzie schłodzenie spalin recyrkulowanym gazem, domieszanym do dysz OFA, daje lepsze efekty (sprawność powyżej 10%). Na efektywność wyróżnionych metod szczególnie wpływa geometria komory paleniskowej oraz rodzaj stosowanego paliwa (zawartość N w paliwie). Obniżenie temperatury powietrza pierwotnego również pozytywnie wpływa na zmniejszenie powstających NO_x [15].

Metody pierwotne tj. optymalizacja procesu spalania, rozdział powietrza, recyrkulacja spalin, głównie obniżając temperaturę płomienia mogą uzyskać łączną skuteczność 35-50%.

1.3.2 Metody wtórne odazotowania

Niejednokrotnie metody pierwotne nie są wystarczające, aby zapewnić emisję NO_X obiektu na poziomie wymaganym prawnie (<NO_X200). Tutaj zastosowanie znajdują metody wtórne, oparte o iniekcje do spalin reagenta chemicznego o selektywnym charakterze reakcji redukcji NO_X. Selektywność wynika z wyższej reaktywności rodników NH_i zawartych w substancji wobec NO niż O₂. Powszechnie wyróżniane są dwa typy metod selektywnej redukcji:

- Selektywna redukcja katalityczna (SCR),
- Selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR).

Metody te bazują na reagentach z rodnikami grup aminowych, których nośnikami w szczególności są amoniak lub mocznik. Zakładając w reakcji redukcji udział bezwodnika amoniaku proces zachodzi wobec równań odwracalnych [16]:

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \leftrightarrow 4N_2 + 6H_2O \tag{1.24}$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$$
 (1.25)

Stosując roztwór wodny amoniaku (woda amoniakalna), amoniak odparowuje przed wodą w związku z niższą od niej temperaturą wrzenia. Stosując wodny roztwór mocznika sytuacja jest dokładnie odwrotna, a ogólne reakcje redukcji przedstawiają się następująco:

$$4NO + 2CO(NH_2)_2 + 2H_2O + O_2 \leftrightarrow 4N_2 + 6H_2O + 2CO_2$$
(1.26)

$$6NO_2 + 2CO(NH_2)_2 + 4H_2O \leftrightarrow 7N_2 + 12H_2O + 4CO_2 \tag{1.27}$$

Równania (1.24)-(1.25) są równaniami ogólnymi redukcji tlenków azotu. W związku z ponad 90% zwartością NO w NO_X równania te mają najistotniejszą rolę w redukcji NO_X. Rozpad NH₃ do formy rodników NH₂[•], reaktywnych z NO i NO₂, zachodzi w obecności rodników OH[•]. Powstała grupa aminowa pozwala na uzyskanie neutralnego N₂ oraz H₂O [17].

$$NH_3 + OH \to NH_2 + H_2O \tag{1.28}$$

$$NH_2 + NO \rightarrow N_2 + H_2O \tag{1.29}$$

Mocznik w formie wodnego roztworu znacznie częściej wykorzystywany jest w instalacjach stosujących metodę niekatalityczną. Stosując metodę SCR preferowany jest amoniak, w związku z wysokim potencjałem korozji posiadanym przez pośrednie produkty rozpadu mocznika (kwas izocyjanowy).

<u>Selektywna redukcja katalityczna</u>

W metodzie w spaliny z reguły wprowadzany zostaje amoniak w postaci gazowej (stosowane są roztwory wody amoniakalnej ze wstępnym odparowaniem roztworu) [18. Powstała mieszanina w obecności wypełnienia katalitycznego w ściśle określonej, uzależnionej od rodzaju katalizatora, temperaturze podlega redukcji zawartych w niej NO i NO₂ do N₂ zgodnie z reakcjami (1.24) i (1.25). Materiał katalityczny ma za zadanie zapewniać, obniżenie energii aktywacji reakcji redukującej NO, stabilność pracy, wysoką reaktywność w szerokim zakresie temperatur, odporność na zatruwanie warstwy aktywnej katalitycznie oraz niski stopień konwersji SO₂ do SO₃. Powszechnie stosowanym rodzajem katalizatorem w energetyce zawodowej jest tlenek wanadu (V₂O₅) zdeponowany na tlenku tytanu (TiO₂) w wypełnieniach o strukturze plastra miodu lub blach o materiale naniesionym na metalową siatkę [19]. Rys. 1.5 prezentuje dwa typy najczęściej stosowanych wypełnień katalitycznych.



Rys. 1.5 Struktura wypełnień katalitycznych a) typu plastra miodu (honeycomb) b) blaszany [20]

Spośród innych katalizatorów (WO3 i V₂O₅ WO3) wyróżnia się on najwyższą reaktywnością w zakresie 300-400 °C. Kataliza procesu redukcji może zachodzić w nieznacznie szerszym oknie temperaturowym, natomiast wyjście poza wspomniane granice może wiązać się z kondensacją wodorosiarczanu amonu (ammonium bisulfate – ABS) poniżej dolnej granicy oraz wzrostem utleniania SO₂ do SO₃ powyżej górnej granicy zakresu. Pojawienie się ABS wpływa negatywnie na sprawność katalizatora, powodując przewężenie jego kanałów i ograniczając dostęp spalin do powierzchni katalitycznej. Z tego powodu temperatura w obszarze SCR jest często monitorowana pomiarem ciągłym i sterowana do ok. 350 °C celem zminimalizowania wystąpienia zjawisk negatywnych. W warunkach odpylonych (za elektrofiltrem/filtrem workowym) katalizator może funkcjonować od 4 do 5 lat. Jego żywotność znacznie spada (<3 lat) jeżeli zostaje użyty w warunkach zapylonych (erozja, zarastanie kanałów). Dla długotrwałej aktywności katalizatora zagrożenie stanowi również zatruwanie powierzchni katalitycznej poprzez tworzenie na oraz wewnątrz niej nieaktywnych katalityczneg (V, W) w reakcji z szeregiem substancji, jak metale alkaliczne (K, Na,) ale

również Li, As i popiołem lotnym. Sekwencja potencjału poszczególnych substancji do dezaktywacji katalizatora przebiega według: As > K > Na > Li > popiół lotny. Intensywność dezaktywacji wynika również z grupy funkcyjnej tworzonej z metalami: $OH > Cl > NO_3 > SO_4$ [21], [22]. Zatruwanie katalizatora przesuwa również sprawną pracę katalizatora w stronę wyższych temperatur.

Wkład katalityczny wraz z reagentem stanowią główne elementy odpowiedzialne za redukcję NO_X, są jednak jedynie częścią układu technologicznego SCR. Schemat przepływowy metody SCR w układzie High-dust przedstawiono na Rys. 1.6.. Jest to ustawienie reaktora, które jest najczęściej stosowane ze względu na brak konieczności podgrzewania spalin oraz wysokotemperaturowego odpylania spalin.



Rys. 1.6 Układ przepływowy High-dust SCR na podstawie [17]

Człon High-dust dotyczy lokalizacji reaktora SCR w układzie technologicznym bloku energetycznego w warunkach zapylonych. Rozróżniane są trzy warianty systemów SCR:

High-dust przedstawiony na Rys. 1.7, w którym reaktor znajduje się w dogodnych warunkach temperaturowych przed odpylaczem. Wyzwanie stanowi duże zapylenie spalin i związana z nim intensyfikacja procesów erozji oraz zarastania i zatruwania katalizatora. Z punktu widzenia retrofitu obiektów (modernizacji starych jednostek kotłowych) zabudowa reaktora SCR stanowi utrudnienie, gdyż sam reaktor wymaga znacznego miejsca

na zabudowę, a duże zapylenie i obecność substancji szkodzących katalizatorowi często powodują, że stosowane są dodatkowe warstwy wstępne (wymieniane częściej niż pozostałe warstwy reaktora).



Rys. 1.7 Układ High-dust [20]

Zabudowa reaktora niejednokrotnie wiąże się ze zmianami w układzie przepływowym kotła, przesunięciami podgrzewaczy wody i zmian w kanałach spalin, dodatkowo zwiększając zapotrzebowanie na miejsce.

 Low-dust (Rys. 1.8) jest układem, w którym występują dogodne warunku temperaturowe oraz wysoka czystość gazu pod względem zawartości części stałych. Reaktor zlokalizowany jest za odpylaczem i przed układem odsiarczania spalin [23]. Układ wymaga jednak wysokotemperaturowego odpylania spalin (worki ceramiczne, wysokotemperaturowy elektrofiltr).



Rys. 1.8 Układ Low-dust [20]

 Tail-end zapewnia najdogodniejsze warunki prowadzenia procesu pod względem trwałości wypełnienia reaktora oraz miejsca do jego zabudowy (Rys. 1.9). Wymaga on jednak podniesienia temperatury spalin oczyszczonych w skruberze przed SCR. Do podgrzewu spalin wykorzystywane są gorące spaliny z by-passu lub ciepło dostarczone przez dodatkowo zainstalowany palnik (najczęściej gazowy lub olejowy) [24]. W układzie Tailend występuje niezależność warunków temperaturowych reaktora od parametrów pracy kotła.



Rys. 1.9 Układ Tail-end [20]

Rozwiązania systemowe SCR są stosowane zależnie od charakterystyki obiektu i osiągają najwyższe skuteczności usuwania NO_X (powyżej 90%). Spośród wymienionych najczęściej stosowany jest system High-dust, który pomimo istotnych zmian w konstrukcji kanałów i trudnych warunków eksploatacji wypełnienia katalitycznego stanowi najlepsze rozwiązanie inwestycyjne w perspektywie długoterminowej. Pozytywny bilans ekonomiczny wynika z braku konieczności zabudowy dodatkowego wymiennika ciepła i/lub dodatkowej konsumpcji paliwa do palnika gazowego występującego w układzie Tail-end. Umiejscowienie reaktora zaraz przed kominem może mieć uzasadnienie w przypadku dostępu obiektu do taniego paliwa gazowego (odpadowego). Układ ten daje również możliwość podłączenia wielu jednostek kotłowych pod reaktor, oszczędzając powierzchnię zakładu i nakłady finansowe na obsługę i serwis. Układ Low-dust wymaga przeniesienia lokalizacji odbioru ciepła ze spalin (w jednostkach istniejących) za reaktor SCR lub bezpośredniego zaprojektowania jednostki nowej w myśl lokalizacji reaktora.

<u>Selektywna redukcja niekatalityczna</u>

Metoda obejmująca wtrysk reagenta do spalin bez obecności katalizatora nosi miano Selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) i wymaga wyższych temperatur obszaru iniekcji reagenta, aby efektywnie redukować NO_x. Wymagany przedział temperatur nazwano oknem temperaturowym metody SNCR. Przedział ten nieznacznie różni się w zależności od użytego reagenta. Na Rys. 1.10 przedstawiono skuteczność metody SNCR w zależności od temperatury przy wykorzystaniu mocznika i amoniaku odpowiednio [25]. Rys. 1.11 wskazuje dodatkowo na zależność metody od czasu kontaktu reagenta z zanieczyszczeniami.



Rys. 1.10 Porównanie krzywych zależności skuteczności metody SNCR opartej o wtrysk mocznika od temperatury [25]



Rys. 1.11 Porównanie krzywych zależności skuteczności metody SNCR opartej o wtrysk amoniaku od temperatury [25]

Przed wprowadzeniem regulacji prawnych dotyczących limitu prześlizgu NH₃ do spalin $<10 \text{ mg/m}_n^3$, okno temperaturowe reakcji można było zakładać w granicach 750-1150 °C. Jeżeli pod uwagę weźmiemy pracę instalacji w obszarze wysokiej skuteczności (>50%) przy

utrzymaniu niskiego ulotu NH₃ do spalin (zależność pokazana na Rys. 1.12), zakres dozowania reagenta znacznie się zawęża i wynosi 960-1150 °C z punktem optymalnym dla SNCR w ok. 1010 °C według autora [26]. Autorzy [7] wskazują na przedział 920-1095 °C ($\Delta t = 175$ °C). Zakres użytecznej dla dozowania reagenta temperatury gazu jest więc wąski i wynosi 175-190 °C. Podążanie za odpowiednimi warunkami temperaturowymi dozowania reagenta stanowi główne wyzwanie dla technologii odazotowania spalin i jest ono pierwotnym warunkiem zastosowania metody SNCR w kotle czy piecu przemysłowym. Czas kontaktu reagenta ze spalinami w oknie temperaturowym, jak również stopień pokrycia spalin reagentem oraz wielkość kropel reagenta to pozostałe, istotne dla skutecznej pracy instalacji, ale również bezpieczeństwa eksploatacji obiektu energetycznego parametry [27].





Rys. 1.12 Skuteczność odazotowania w funkcji temperatury [26]

Zgodnie z Rys. 1.12 przekroczenie lub zbliżenie się do dolnej granicy okna temperaturowego prowadzi do wzmożonej emisji NH_3 w spalinach. Poza górną granicą NH_3 dostarczane do komory utlenia się tworząc dodatkową emisję NO_X.

Reagent w większości systemów wprowadzany jest do komory paleniskowej kotła ze wstępnym rozcieńczeniem przez wodę demineralizowaną (Rys. 1.13). Pozwala to na regulację stężenia reagenta w zależności od potrzeb oraz wprowadzanie wody chłodzącej spaliny do komory paleniskowej. Ścieżka reagenta zaczyna się na stacji rozładowczej, gdzie mocznik tłoczony jest do zbiornika, z którego pompą cyrkulacyjną mocznik wprowadzany jest w obieg. Z obiegu reagent pobierany jest przez pompy dozujące i następnie po wymieszaniu z wodą demineralizowana, mieszanka trafia na moduły dystrybucji. Po wyborze przez układ zgodnego z algorytmem dozowania miejsca wtrysku, roztwór jest atomizowany w dyszach zamontowanych w lancach przy użyciu powietrza sprężonego. Lance nie wykorzystywane w procesie odazotowania są chłodzone powietrzem, aby uniknąć ich szlakowania lub termicznego odkształcania materiału lanc.

Lokalizacja wtrysków reagenta jest ustalana w oparciu o wstępne badania kotła, obejmujące pomiary pól temperatur oraz rozpływu spalin w komorze paleniskowej. Posiadając te dane przeprowadzane są prace projektowe mające na celu określenie parametrów wtrysku reagenta tj. ilość lanc, ilość poziomów wtrysku, wymagana atomizacja reagenta, jego prędkość wtrysku czy stężenie roztworu.



Rys. 1.13 Układ technologiczny SNCR na podstawie [17]

Istnieją również układy opierające się o wtrysk reagenta z powietrzem jako nośnikiem [47**Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.**]. Rozwiązaniem łączącym metodykę SNCR i SCR jest rozwiązanie hybrydowe, w którym amoniak wprowadzany do komory paleniskowej, pozostały jako prześlizg NH₃ po procesie SNCR wykorzystywany jest na wypełnieniu katalitycznym.

1.3.3 Parametry wpływające na efektywność metody SNCR i SCR *Temperatura*

Według [25] parametrem warunkującym skuteczność SNCR jest temperatura obszaru w jaki dozowany jest reagent. Autor wskazuje na powyżej 80% zależność funkcji sprawności instalacji od pola temperaturowego, zarówno dla mocznika jak amoniaku jako substancji redukującej. Zależność od NSR i składu gazu wpływa w mniejszym stopniu na skuteczność metody (<20%). Optymalna temperatura procesu dla zastosowania reagenta w postaci amoniaku przyjmowana jest jako 950 °C, dla mocznika 1010 °C. Zbyt niska temperatura ogranicza skuteczność metody i może wiązać się ze wzrostem prześlizgu NH₃ do spalin, zaś zbyt wysoka temperatura przyczynić się może do utleniania reagenta do NO_X [28].

Czas reakcji

Czas reakcji reagenta ze spalinami ma znaczenie wtórne i ma istotną role dla zawężania lub rozszerzania się okna temperaturowego. Czas reakcji może wynosić od 0,001 do 10 sekund [29]. W temperaturze 850 °C konwersja zachodzi w przeciągu 0,5 s, w 950 °C już w 0,1 s [30] [31]. Przesuwanie się ku dłuższym czasom przebywania niż 0,5 s ma minimalny wpływ na wzrost skuteczności metody [32]. Czas reakcji 0,5 s jest odpowiednikiem 3 – 5 m drogi spalin w komorze paleniskowej. Relacja między czasem przebywania reagenta w oknie temperaturowym a skutecznością SNCR powoduje, że zastosowanie technologii w małych komorach paleniskowych, gdzie pole temperaturowe okna jest stosunkowo wąskie, wymaga precyzyjnego dozowania reagenta, tak aby czas reakcji był jak najkrótszy (optymalnie 950 – 1010 °C). Sposób dozowania (wielkość kropel), rozmieszczenie lanc i ich ilość warunkuje efektywność systemu SNCR.

Stopień wymieszania

Stopień wymieszania, będący bezpośrednio funkcją atomizacji reagenta, warunkuje szybkość reakcji oraz konsumpcje reagenta [33]. W układzie technologicznym instalacji SNCR za stopień wymieszania odpowiada zastosowany system atomizacji zabudowany w zbiornikach atomizujących lub bezpośrednio w lancach. Dobór stopnia wymieszania zachodzi poprzez kontrolę wielkości kropel, ich prędkości i kierunku oraz kąta podawania reagenta. Dozowanie reagenta o zbyt dużych kroplach zwiększa prawdopodobieństwo prześlizgu amoniaku do spalin, a nawet docierania reagenta do ścian przeciwległych powodując ryzyko korozji powierzchni ogrzewalnych. Zbyt duże krople odparowują zbyt długo, zbyt małe natomiast mogą prowadzić do znacznego zmniejszenia skuteczności metody w związku z ograniczoną możliwością penetracji i pokrycia spalin w korzystnym zakresie temperatur. Stopień

wymieszania to parametr silnie zależny od konstrukcji kotła oraz parametrów jego funkcjonowania. Dla dużych komór paleniskowych stosowna jest zwykle większa średnica kropel, a więc dłuższy czas odparowania i lepsza penetracja spalin w głąb, niż w komorach małych.

Dobór reagenta

Prócz nieznacznie różniącego się okna temperaturowego istotnym parametrem doboru reagenta jest jego sekwencja reakcji w atmosferze spalin. Roztwór wodny mocznika pozwala na dotarcie grup aminowych głębiej do komory spalania w związku z aktywacją procesu redukcji - równania (1.28) i (1.29), dopiero po odparowaniu wody i procesie rozpadu mocznika, który w uproszczony sposób przedstawiają równania (1.30) i (1.31).

$$CO(NH_2)_2 \to NH_3 + HNCO \tag{1.30}$$

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$$
 (1.31)

Wodny roztwór amoniaku charakteryzuje się szybszym uwalnianiem NH₃ podnosząc prawdopodobieństwo reakcji w obszarze niższych temperatur (okolice ścian kotła), a więc potencjalnie również emisję NH₃. Stwarza to dogodne warunki do zastosowania amoniaku w małych komorach paleniskowych lub przewężeniach - kanałach spalin o właściwych dla procesu warunkach temperaturowych (szczególnie SCR). Natomiast często determinuje to, poza aspektami ATEX, zastosowanie mocznika w dużych obiektach energetycznych.

Zmienne obciążenie kotła

Stosunek odległości między lancami może prowadzić do problemów eksploatacyjnych instalacji w przypadku, gdy są one rozmieszczone zbyt gęsto lub zbyt rzadko. Uzależnienie od zmiennego obciążenia kotła powoduje prawdopodobieństwo wystąpienia sytuacji, w której okno temperaturowe znajduje się pomiędzy punktami wtrysku (dysze rozmieszczone zbyt rzadko). W sytuacji obecności zbyt wielu lanc na jednym poziomie może dojść do nadmiernej emisji NH₃ w spalinach związanej z nachodzeniem na siebie strumieni reagenta [34].

Stężenie bazowe NO_X

W sytuacji wysokiego bazowego stężenia tlenków azotu, określanego jako podstawową emisję kotła, uzyskanie wysokich sprawności SNCR jest stosunkowo łatwiejsze. Ma to związek z uwarunkowaniami termodynamicznymi oraz szansą na spotkanie się cząstek reagenta i reaktanta. W układzie niskich stężeń wymagana temperatura reakcji jest niższa, co przesuwa wyższą skuteczność w obszar niskich temperatur.

Współczynnik nadmiaru stechiometrycznego reagenta

Współczynnik stechiometryczny przedstawia stosunek pomiędzy stosowaną ilością reagenta, a strumieniem reagenta wymaganym do stechiometrycznego przebiegu reakcji. Bazując na reakcjach ogólnych procesu redukcji NO_x stwierdzić można, że:

- na każdy mol NO wymagany jest 1 mol NH₃ oraz 0,5 mola CO(NH₂)₂,
- na każdy mol NO₂ wymagany jest 2 mol NH₃ i 1 mol CO(NH₂)₂.

W projektowaniu oraz rozwiązaniach praktycznych stosuje się nadmiar stechiometryczny. Złożoność procesu redukcji oraz kinetyki reakcji NO_X w spalinach powoduje, że stosowany jest NSR 1 ÷ 2,5. Kinetyka reakcji powoduje, że dozowanie reagenta powyżej NSR>2 skutkuje utratą liniowości wzrostu sprawności oczyszczania z NO_X. Dążenie do optymalizacji NSR (=1) stanowi ważny aspekt ekonomiczny stosowania instalacji [34].

1.3.4 Dodatki do reagentów SNCR

Jednostki, na których występują trudne warunki temperaturowe lub zachodzi szybka zmienność obciążenia mogą stanowić wyzwanie dla efektywnego prowadzenia metody SNCR. Głównym problemem jest sprostanie wymaganiom okna temperaturowego. Wielu badaczy przedstawiło wyniki testów, w których analizowano możliwość rozszerzenia lub przesunięcia okna temperaturowego poprzez zastosowanie dodatków do reagenta redukującego tlenki azotu. W [35] autorzy w trójstopniowym rektorze o skali laboratoryjnej przedstawili pozytywny wpływ domieszania do mocznika CO oraz węglowodorów: metanu (CH₄), fenolu (C₆H₅OH) i toluenu (C₇H₈) na obniżenie dolnej granicy zakresu i poszerzenie okna temperaturowego. Niewielkie przesunięcie okna temperaturowego w kierunku niższych temperatur w wyniku zastosowania etanolu i węglanem amonu kosztem spadku wydajności procesu przedstawiono w [36]. Mieszanina mocznika z glicerolem lub glikolem etylowym spowodowała spłaszczenie krzywej charakterystyki SNCR i przesunięcie okna bliżej 800 °C przy utrzymaniu 45% sprawności reakcji. Badania możliwości podwyższenia efektywności procesu SNCR w reaktorze rurowym w warunkach beztlenowych poprzez dodanie węglanu sodu (Na₂CO₃) były przedmiotem badań [37]. Autorzy uzyskali przesunięcie optymalnej temperatury procesu SNCR o 50 °C w kierunku niższych temperatur. Warunkiem uzyskania podwyższonej efektywności procesu z 60 do 90% w warunkach beztlenowych jest wyższa temperatura (1473K). Reakcja wiązania pary wodnej i cząstki wodoru jest wtedy wystarczająca do produkcji rodników OH dla procesu SNCR. Dodatki metali alkalicznych (Li, Na, K) również pozwalają na przesunięcie procesu w obszar niższych temperatur (Rys. 1.14 [38]).



Rys. 1.14 Sprawność redukcji NO_X i optymalna temperatura reakcji SNCR z i bez dodatku metali alkalicznych [38]

W przypadku NaOH widoczny jest jednoczesny wzrost efektywności metody. Autorzy [39] wskazali sekwencje poprawy efektywności procesu SCNR opartego na NH₃ dla dodatków Na/K, która prezentuje się następująco ((1.32):

$$Na_2CO_3 > KCl > NaCl \tag{1.32}$$

Wzrost stężenia Na/K powyżej 50 ppm w układzie nie przekłada się na znaczny przyrost sprawności redukcji. W artykule przedstawiono również zależność skuteczności redukcji NO od stężenia pary wodnej, która optimum osiąga w 4% H₂O. W warunkach symulowanych spalin jedne z największych rozszerzeń okna temperaturowego przy jednoczesnym utrzymaniu skuteczności odazotowania osiągnięto przy domieszaniu CH₄ do NH₃. Okno temperaturowe uległo poszerzeniu o 100 °C w kierunku dolnego zakresu przy stosunku molowym CH₄/NH₃ = 1,3 [40].

Nawet niewielkie domieszanie dodatków (<1% masy roztworu) ma zdolność do przesuwania warunków procesu z zachowaniem jego sprawności, jednocześnie pozwalając minimalizować ryzyko prześlizgu NH₃ do spalin. Zastosowanie dodatków może być realizowane okazyjnie, na zasadach wystąpienia okoliczności utrudniających efektywny proces SNCR, jak niskie obciążenie kotła lub jego rozruch, pozwalając na odpowiedni efekt ekonomiczny z zachowaniem bezpieczeństwa eksploatacji jednostki.

1.3.5 Rozwiązania komercyjne SNCR

SNCR

Od początku istnienia technologii (lata 70-80 w USA) powstało wiele wariantów i rozwiązań SNCR, które jednak w znacznym stopniu opierają się o podstawowe zasady jej funkcjonowania, a modernizacje obejmują zmiany w metodach podawania reagenta lub stosowaniu dodatków. Jedną z przyczyn niskiej efektywności instalacji SNCR, poza kwestiami temperaturowymi, jest słaby stopień wymieszania reagenta ze spalinami [7]. Aby sprostać wymogom emisyjnym nowoczesne systemy SNCR często zawierają w sobie lub są wspomagane zastosowaniem technologii wyrównujących pole temperaturowe w komorze paleniskowej (SJBS [41], ROFA [42]. Powietrze, para i/lub recyrkulowane spaliny wprowadzane przez dysze, o specyficznym dla danej jednostki kotłowej rozmieszczeniu, pozwalają zmieniać rozkład temperatur oraz zwiększać czas kontaktu pomiędzy reagentem a spalinami, ostatecznie poprawiając warunki dla prowadzenia procesu odazotowania. Przedstawione na Rys. 1.15 połączenie układów ROFA-ROTAMIX zabudowanych w PGE Elektrownia Opole pozwoliło jako pierwszej jednostce energetycznej w Polsce na sprostanie NO_x200 w ramach dyrektywy IED. Układ ROFA odpowiada za stworzenie warunków wymieszania spalin dogodnych do dopalenia CO i LOI, natomiast zadaniem technologii ROTAMIX jest równomierne dozowanie reagenta w górnym przekroju komory paleniskowej.



Rys. 1.15 Układ a) ROFA oraz b) ROTAMIX zainstalowany na kotle BP-1150 [43] Klasyczne rozwiązanie SNCR zakłada w sobie montaż wielu punktów iniekcji na kilku poziomach wysokości ścian komory paleniskowej (najczęściej 3 – 4). Układ ten jest najczęściej

stosowanym komercyjnie rozwiązaniem ze względu na szeroki zakres zastosowania technologii i wysoką sprawność odazotowania. Lance (Rys. 1.16) które zazwyczaj montowane są we wcześniej przygotowanych portach, odgięciach rur ekranowych lub rzadziej w wycięciach płaskowników, wprowadzają reagent do komory paleniskowej atomizując go zwykle przy udziale powietrza. Wiele poziomów wtrysku pozwala na dostosowanie się systemu SNCR do zmian w pełnym zakresie obciążeń kotła. Tego typu rozwiązanie oferowane jest przez wiele firm technologicznych, m.in. N-ergia Sp. z.o.o, Yara Poland Sp. z o.o, Emissions-Reduzierungs-Concepte GmbH (ERC), SEFAKO S.A. Komercyjnie oferowane są również rozwiązania z mniejszą ilość punktów wtryskowych, z dywersyfikacją strumienia reagenta wewnątrz komory paleniskowej [44][45] [46]. Firma Yara oferuje rozwiązanie sygnowane dla kotłów rusztowych, w którym pojedyncza lanca wtryskowa reagenta instalowana jest pionowo od stropu kotła. Umożliwia to dostosowywanie się do wydajności z jaką pracuje kocioł poprzez ruch lancy w górę (wzrost obciążenia) i dół (spadek obciążenia). GE Power proponuje zabudowę chowanej lancy umieszczanej z boku ściany kotła – Umbrella-SNCR (Rys. 1.17). Technologia dostosowuje miejsce wtrysku w zależności od obciążenia i warunków temperaturowych panujących w kotle poprzez swobodę ruchu w przekroju poprzecznym kotła, jak i opuszczanemu przewodowi zasilania dyszy rozpylającej. Technologia Umbrella-SNCR ma zastosowanie w każdej technologii spalania i wymaga zabudowy pojedynczej lancy na każde 100MWe.



Rys. 1.16 Lanca wtryskowa Yara [44]



Rys. 1.17 Umbrella-SNCR firmy GE Power [46]

Rozwiązaniem pierwotnie projektowanym dla kotłów rusztowych, opatentowanym przez ECOMB AB, a wdrażanym na polskim rynku energetycznym przez ICS Industrial Combustion Systems S.A, jest Ecotube® (Rys. 1.18). Podstawowym elementem technologii jest zabudowana na kilku rzędach (3 – 4) perforowana rura, stanowiąca dyszę powietrzno-dozującą, która umożliwia iniekcje jednocześnie kilku mediów procesowych.



Rys. 1.18 a) rura perforowana EcoTube oraz b) zasada działania technologii EcoTube [45]

System realizuje rozdział powietrza z utworzeniem strefy redukującej w dolnej części kotła oraz utleniającej w obszarze dysz Ecotube, gdzie również realizowany jest wtrysk reagenta SNCR. Metoda osiąga 70% skuteczności przy utrzymaniu niskiej konsumpcji reagenta oraz prześlizgu NH₃ poniżej 5 mg/m³. Rozwój technologii doprowadził do stworzenia nowej wersji – NewEcoTubes, technologii pozwalającej osiągnąć 75% skuteczności w szerokim zakresie pracy kotła, przy prostszej konstrukcji instalacji oraz zmniejszeniu miejsca wymaganego do jej zainstalowania na obiekcie.

Rozwiązania technologiczne metody selektywnej redukcji niekatalitycznej różnią się prócz metody podawania reagenta również miejscem potrzebnym do ich zabudowy. Technologie z przesuwanymi lancami w postaci rur perforowanych znajdą zastosowanie w obiektach, w których występuje dostateczna ilość miejsca pomiędzy jednostkami kotłowymi na ich zabudowę. Technologia z wielopoziomowymi punktami wtrysku jest zdecydowanie częściej stosowana dla jednostek starego typu (retrofit). Mnogość technologii świadczy o wariantowości w podejściu do SNCR jako inwestycji z punktu widzenia obiektu energetycznego, jak i w podejściu do jej projektowania. Nie występują jednak technologie bezpośrednio brane "z półki". Każdy z obiektów spalania wymaga indywidualnego podejścia przy projektowaniu technologii SNCR i wskazane do wykonania są wstępne badania, obejmujące wyznaczenie charakterystyki paliwa, rozkładu pola temperatury i spalin w komorze paleniskowej oraz zwrócenie uwagi na uwarunkowania powierzchniowo-techniczne kotłowni i jej okolicy.

2 SFORMUŁOWANIE PROBLEMU, CEL, ZAKRES I TEZY PRACY

2.1 Sformułowanie problemu

Konsumpcja emisyjnych paliw stałych maleje w krajach Unii Europejskiej w odróżnieniu od większości krajów azjatyckich. Na drodze transformacji do źródeł odnawialnych, źródła węglowe stanowią nadal znaczną część produkcji energii elektrycznej oraz ciepła, głównie dzięki stabilności procesu wytwarzania, który wiąże się jednak z jednoczesnym uwalnianiem znacznej objętości szkodliwych gazów i pyłów. Do gazów tych należą m.in. tlenki azotu, które pośrednio lub bezpośrednio wpływają na zdrowie i życie ludzi oraz stan środowiska naturalnego. Regulacje prawne krajów europejskich obejmujące wspomniane gazy poskutkowały znacznym rozwojem technologii oczyszczania spalin sygnowanej pierwotnie dla dużych obiektów energetycznego spalania (Large Combustion Plants – LCP), głównie kotłów w technologii pyłowej i fluidalnej. W kolejnych etapach regulacji wprowadzono zmiany w zasadach łączenia jednostek energetycznych obiektu oraz wprowadzono standardy emisyjne
dla średnich obiektów energetycznego spalania (Middle Combustion Plants – MCP) wynikiem czego limitom podlegać mogą również jednostki rusztowe [1].

Wysokoefektywne wtórne technologie odazotowania spalin polegają w dużej mierze na wprowadzeniu reagenta chemicznego na drodze spalin, w specyficzny dla metody zakres temperatury, celem redukcji zawartego w spalinach NO do N₂ w obecności odczynnika, którym przeważnie są wodne roztwory amoniaku lub mocznika. Metody te podlegają podziałowi ze względu na obecność katalizatora (katalityczne) lub jego brak (niekatalityczne). Stanowią również jedną z trzech głównych, poza odsiarczaniem i odpylaniem, instalacji ochrony środowiska w bloku energetycznym i jako jedna z dwóch (odsiarczanie w kotłach CFB) stosowane są powszechnie, przy wsparciu metod pierwotnych, bezpośrednio w komorze paleniskowej kotła (SNCR). Gabaryty jak i geometria komory paleniskowej mają znaczący wpływ na ilość, lokalizacje oraz rodzaj lanc wtryskowych reagenta montowanych celem pokrycia spalin roztworem pozwalającym na dotrzymanie limitów emisji.

Poszczególne technologie spalania posiadają odmienną charakterystykę przepływu gazów, ich składu oraz związane z tym inne pole temperatury, oddziałując tym samym na wykluczenie możliwości przeniesienia wprost technologii wtórnego odazotowania z jednostek dużych do średnich. Implementacja standardów emisyjnych do stosunkowo małych komór kotłów rusztowych, gdzie występuje odmienna charakterystyka przepływu spalin, wymaga zatem adekwatnego podejścia w projektowaniu instalacji dla jednostek nowych, a w szczególności dotychczas wybudowanych. Instalacje SNCR bazujące na dozowaniu reagenta rozpuszczonego w wodzie demineralizowanej wprowadzają do komory paleniskowej znaczną objętość koniecznej do odparowania wody, nie pozostając bez wpływu na spadek sprawności kotła. Opracowanie skutecznej metody SNCR bazującej na powietrzu sprężonym ma na celu zaoszczędzenie nawet 2% sprawności wytwarzania ciepła, potencjalne utraconego na odparowanie wody wprowadzanej do komory w klasycznym rozwiazaniu SNCR. Zastosowanie reaktorów katalitycznych w jednostkach rusztowych nie było dotychczas brane pod uwagę, jakkolwiek obecność wypełnienia SCR w infrastrukturze kotła może wspomóc bezpieczeństwo pracy SNCR i samej jednostki kotłowej poprzez wzrost sprawności odazotowania oraz ograniczenie prześlizgu NH₃ do spalin. Prócz pozytywnego aspektu, jakim jest zmniejszenie wpływu jednostki kotłowej na środowisko, instalacja SNCR może stanowić ryzyko dla eksploatacji kotła jakim jest korozja ścian szczelnych komory paleniskowej wywołana pośrednimi związkami chemicznymi w procesie rozpadu mocznika.

2.2 Cel i zakres pracy

Niniejsza praca podejmuję tematykę istotnych parametrów podlegających zmianom w procesie odazotowania wtórnego i których wpływ jest głównym elementem optymalizacji procesu. Analizie poddano dobranie odpowiednich parametrów pracy innowacyjnego, opatentowanego przez Politechnikę Śląską, wewnątrzkomorowego systemu strumienic – FJBS z dalszym rozwinięciem do wtórnej metody hybrydowej (FJBS+) poprzez rozszerzenie o reaktor katalityczny. Badania były prowadzone na obiekcie rzeczywistym, wodnym kotle rusztowym WR-25 zlokalizowanym w Przedsiębiorstwie Energetyki Cieplnej – PEC Gliwice Sp. z o.o. W zakres czynności wykonanych w ramach pracy doktorskiej wchodzą:

- pomiary przygotowawcze na obiekcie oraz analizy laboratoryjne,
- analiza eksperymentalna prototypu instalacji FJBS na obiekcie,
- stworzenie modelu numerycznego procesu spalania w komorze paleniskowej kotła WR-25 oraz procesu odazotowania,
- Zabudowa systemu FJBS wraz z układem automatyzacji,
- badania eksperymentalne systemu FJBS i FJBS+ na obiekcie,
- symulację numeryczne wtórne dla zmniejszenia konsumpcji reagenta metody FJBS,
- aproksymacja pola temperaturowego w oparciu o długoterminowe pomiary temperatury,
- obiektowe i numeryczne badania procesu korozji wżerowej wywołanej nieprawidłowym działaniem SNCR na kotle WP-70.

Rezultatami pracy doktorskiej są:

- weryfikacja przyjętych założeń projektowych technologii wtórnego odazotowania spalin,
- opracowanie oraz walidacja modeli numerycznych służących jako narzędzie projektowe wspomagające tworzenie technologii odazotowania,
- obiektowa weryfikacja głównych parametrów funkcjonowania instalacji mających wpływ na jej skuteczność,
- wtórnie zoptymalizowany przy użyciu metod numerycznych układ odazotowania FJBS+,
- Dostosowanie emisji badanej jednostki kotłowej do wymagań dyrektywy IED.
- Zbadanie i zobrazowanie ryzyka związanego z nieprawidłowo funkcjonującą instalacją SNCR.

2.3 Tezy rozprawy

W pracy postawiono następujące tezy naukowe:

- W kotle rusztowym istnieją warunki temperaturowe odbiegające charakterystyką od typowego przepływu tłokowego jaki ma miejsce w kotłach pyłowych jednocześnie uniemożliwiając stosowanie zbieżnego podejścia do projektowania instalacji SNCR w kotłach rusztowych.
- Ze względu na charakterystykę przepływu zastosowanie systemu SNCR w małych komorach kotłów rusztowych wiąże się z wymogiem precyzyjnego dozowania i/lub stworzenia warunków pozwalających na wyrównanie pola temperaturowego w przekroju komory paleniskowej.
- Warunki temperaturowe w komorze paleniskowej przy maksymalnym obciążeniu kotła predysponują rozproszenie i/lub zwiększenie liczby miejsc dozowania reagenta w obszar zlokalizowany w górnej części komory paleniskowej.
- Użycie jako medium nośnego reagenta, zamiast wody, sprężonego powietrza pozwala na ograniczenie utraty sprawności jaka powstaje w przypadku konieczności odparowania wody dostarczanej do komory paleniskowej.
- W przestrzeni drugiego ciągu istnieją dogodne warunki do prowadzenia procesu SCR.

3 OBIEKT BADAŃ

3.1 Kocioł WR-25 i wpływ jego geometrii na emisję NO_X oraz możliwości zabudowy technologii odazotowania

Polska energetyka cieplna stoi głównie na kotłach rusztowych, 2023 średnich źródeł spalania węgla kamiennego w rejestrze MCP, z czego 368 jednostek kotłowych o mocy powyżej 10 MW, stanowiących w większości jednostki WR-10 oraz WR-25.

3.1.1 Kocioł WR-25

Kotłem, na którym wykonano badania jest popularny w Polsce wodny kocioł rusztowy WR-25 konstrukcji RAFAKO S.A. o geometrii przepływowej, trójciągowej z taśmowym rusztem mechanicznym. Przedstawiona na Rys. 3.1 jednostka kotłowa wyposażona jest w palenisko, na które składają się dwa ruszty mechaniczne o wymiarach 7,3x2,5 m każdy. Powietrze pierwotne, którego czerpnia zlokalizowana jest blisko stropu kotłowni, wprowadzane jest pod ruszt poprzez 7-mio strefową skrzynię powietrza zasilaną wentylatorem podmuchowym, zlokalizowanym na poziomie odżużlania. Dysze powietrza wtórnego φ20 mm, zasilane wentylatorem umieszczonym na poziomie odżużlania, znajdują się na ścianie przedniej bezpośrednio nad sklepieniem zapłonowym. Projektowym paliwem jest węgiel kamienny w postaci miału, podawanego z zasobnika (leja zasypowego) zlokalizowanego nad początkiem rusztu.



Rys. 3.1 Sylwetka kotła WR-25

Paliwo wprowadzane na ruszt przy obecności strumienia energii promieniowania płomienia odbitego od sklepienia zapłonowego ulega nagrzaniu, osuszeniu i odgazowaniu w pierwszych dwóch strefach podawania powietrza. W dalszych strefach (między 3 a 5 lub 6 strefą) zachodzi spalanie części lotnych oraz węgla związanego w postaci stałej. Przez strefy końcowe 6 i 7 z reguły podawane jest powietrze chłodzące ruszt. Komora paleniskowa o wysokości 9,6 m jest w pełni ekranowana rurami φ57 mm w podziałce 80 mm i posiada odgrodzenie od części radiacyjnej poprzez feston, którego przedłużenie tworzy tylną ścianę komory paleniskowej. W drugim ciągu, również wykonanym w technologii ścian szczelnych, znajdują się podgrzewacze wody, górny i dolny, z ok. 70 cm przerwą rewizyjno-remontową pomiędzy nimi. W trzecim ciągu spalinowym, którego ściany nie są ekranowane, zabudowany został podgrzewacz wody. Wylot z kotła łączy się z urządzeniem odpylającym, którym w tym przypadku jest elektrofiltr, za którym znajduje się wentylator ciągu odprowadzający spaliny do emitora.

3.1.2 Wpływ sylwetki kotła na emisje NO_X i możliwość zabudowy SNCR oraz SCR

Emisja NO_X dla badanej jednostki WR-25 mieści się, w wyniku zastosowania strefowego podawania powietrza pierwotnego, w zakresie 300 – 400 mg/mn³ przy 6% O₂. Smukła konstrukcja kotła, niemalże prosty pionowy prostopadłościan o przekroju 3,6 x 5,1 m (nie licząc sklepień), z którego zbudowana jest komora paleniskowa, z perspektywy geometrii układu SNCR jest korzystna. To charakterystyka procesu spalania na ruszcie stanowi wyzwanie dla implementacji systemu SNCR, szczególnie przy wysokich obciążeniach kotła. Główne miejsce powstawania NO_X to obszar utleniania części lotnych, a więc strefa tuż za sklepieniem zapłonowym, w mniejszym stopniu NO_X powstają podczas dopalaniu koksiku. Zmiana parametrów obciążeniowych kotła lub parametrów paliwa wiąże się z przesunięciem frontu płomienia w komorze paleniskowej, a więc przesunięciem głównego strumienia gazów i stężenia NO_X. Przemieszczeniu ulega również okno temperaturowe SNCR. Fakt ten powoduje, że system SNCR powinien możliwie płynnie reagować na zmiany w miejscu dozowania reagenta. Geometria komory paleniskowej w zasadzie uniemożliwia montaż dysz w układzie tangencjalnym, dogodnym z punktu stworzenia warunków mieszania i kontaktu regenta ze spalinami, szczególnie z powodu utrudnienia w ich montażu na ścianie tylnej, która jednocześnie tworzy ścianę drugiego ciągu. Kierując się stożkowym kształtem płomienia oraz równoległym do przedniej ściany komory paleniskowej przepływem układ punktów iniekcji reagenta musi być dostosowany do okna temperaturowego występującego w zależności od obciążenia kotła.

3.1.1 Badania wstępne

Podstawowym elementem sprawdzającym możliwości zastosowania instalacji wtórnego odazotowania jest zweryfikowanie pola temperaturowego w obszarze komory paleniskowej możliwej do technicznego zagospodarowania.

Pomiary temperatury gazu w komorze paleniskowej

W [47] przedstawiono wyniki pomiarów temperatury oraz składu spalin dla rozpatrywanego obiektu badawczego podczas jego pracy z nominalnym obciążeniem. Pomiary wykonano w odgięciach kotła o lokalizacjach przedstawionych na Rys. 3.2. W związku z brakiem miejsca wokół obiektu na pomiar 5 metrową chłodzoną sondą High Velocity Thermocouple z końcówką ze spieku, która umożliwia ograniczenie błędu (odpromieniowanie strumienia ciepła do zimnych ścian komory) mającego miejsce w przypadku zastosowania nieosłoniętej termopary, pomiar wykonano sondą niechłodzoną, a wyniki zostały skorygowane w oparciu o błąd względy obliczony na podstawie pomiaru HVT z sąsiedniego obiektu WP-70, dla którego błąd wyniósł 75 K [48].



Rys. 3.2 Miejsca odgięć w ekranach ścian bocznych wykorzystane do pomiaru temperatury

Wyniki pomiarów przedstawione w postaci krzywych, zbiorczo dla portów na poziomie 1, 3 i 4 oraz osobno na punktu 2 przedstawia Rys. 3.3 oraz Rys. 3.4 odpowiednio. Stosunkowo płaska charakterystyka w porównaniu do pozostałych punktów występuje w porcie 3. W miarę oddalania się od sklepienia zapłonowego widoczny jest wzrost temperatury w miarę zbliżania się do środka komory i spadek przy dochodzeniu do jej ścian. Minimalna temperatura w odległości 0,6 m od ściany wystąpiła w porcie 2 i wyniosła 883 °C, maksymalna zmierzona temperatura występowała w 1,8 m od ściany kotła w porcie 3 i wyniosła 1209 °C. Według wyników pomiarów, dogodne warunki temperaturowe dla prowadzenia SNCR przy obciążeniu 29 MWt znajdują się powyżej poziomu 3580, dla którego maksymalna temperatura wyniosła 1147 °C.



Rys. 3.3 Temperatura w komorze paleniskowej na poziomie 2480 mm dla 29 MWt



Rys. 3.4 Temperatura w komorze paleniskowej na poziomie 3580 mm dla 29 MWt

Pomiary potwierdziły wzmożone obciążenie cieplne rusztu w początkowych jego strefach wraz z kumulacją obszaru wysokich temperatur powyżej nich. W miarę wzrostu obciążenia obszar okna temperaturowego SNCR przemieszcza się wzwyż komory oraz bliżej festonu.

Kierując się wykonanymi pomiarami temperatury wyznaczono lokalizację miejsc wtrysku reagenta SNCR do komory paleniskowej kotła WR-25. Objęcie metodą SNCR pełnego zakresu pracy kotła wymagało, w oparciu o wartości temperatur, zabudowania jednostek FJBS w dwóch kolumnach ustawionych symetrycznie do siebie względem osi komory paleniskowej na trzech poziomach:

Poziom 1: 3580 mm, Poziom 2: 5300 mm, Poziom 3: 6200 mm.

3.2 Technologia FJBS

Furnace Jet Boiler System wykorzystuje połączenie metody pierwotnej i wtórnej odazotowania spalin. System pozwala na jego konfigurację w sposób umożlwiający funkcjonowanie niezależnie jako metoda pierwotna (dysze OFA), wtórna (wtrysk wodnego roztworu reagenta) lub ich połączenie (dozowanie aerozolu). Podstawowym elementem systemu jest eżektor (Rys. 3.5), który stosowany jest do wtrysku reagenta oraz homogenizacji spalin przy zastosowaniu medium napędowego (powietrze, spaliny, para) o wysokiej energii kinetycznej. Mieszanka wprowadzana jest przez przewód zasilający (3) do dyszy (2), która dozuje mieszankę powietrze-reagent wąskim strumieniem do wlotu strumienicy (1). Geometria wlotu strumienicy (dysza zbieżna) powoduje spadek ciśnienia przepływającego gazu podnosząc prędkość jego przepływu.





W dalszej części strumienicy, zwanej komorą mieszania, dochodzi do wyrównania stężenia pomiędzy spalinami a mieszaniną powietrze-reagent. W końcowym etapie (dysza rozbieżna) następuje ekspansja i poszerzenie przekroju strumienia gazu wpływającego do objętości komory paleniskowej. Wysoka energia kinetyczna gazu przepływającego z dyszy medium napędowego do konfuzora strumienicy wytwarza obszar niskiego ciśnienia pozwalając zassać gazy obecne w otoczeniu ścian membranowych oraz wokół strumienicy do wnętrza komory mieszania. Dossanie spalin zwiększa efektywną objętość spalin pokrytych reagentem oraz wspomaga we wstępnym odparowaniu mocznika, które zachodzi już na etapie komory mieszania.

Oprócz wyboru miejsca wtrysku, dzięki ilościowej zabudowie jednostek FJBS, na dostosowanie do zmiennych warunków pracy pozwala układ zmiany położenia (4) poprzez dostosowanie kąta wtrysku w zakresie ±20°.

Układ FJBS, przedstawiony na Rys. 3.6 obrazuje zabudowę strumienic wraz z ich opisem, P dla ściany prawej i L dla ściany lewej. Strzałki na powierzchni rusztu wskazują kierunek przesuwania się rusztu mechanicznego.



Rys. 3.6 Lokalizacja jednostek FJBS na ścianach kotła w wersji 3 poziomów wtrysku

Jednostki wyposażone w układ zmiany położenia (4 - Rys. 3.5) pozwoliły na zmianę kierunku strumienia i weryfikacje przyjętych założeń co do efektywności redukcji NO_X. W pracy [47] przedstawiono wstępne wyniki badań dla pracy kotła z obciążeniem 14 i 20 MW dla których uzyskano 60 i 51% redukcji NO_X odpowiednio. Autorzy przedstawili, że dla obciążenia niskiego (14MWt) lance pierwszego poziomu, P1 i L1 są w stanie zapewnić skuteczność redukcji utrzymując emisję znacznie poniżej 180 mg/m³. Przy obciążeniu 20 MWt okno temperaturowe podnosi się i skuteczne odazotowanie zachodzi w obszarze drugiego poziomu

dysz (P2 i L2). Uzyskanie $NO_x 180$ dla wysokiego obciążenia przy zastosowaniu wtrysku na 3cim poziomie FJBS, przy jednoczesnym podniesieniu kąta wtrysku o $+20^\circ$ i zwiększeniu strumienia reagenta, okazało się niemożliwe.

4 MODEL NUMERYCZNY

Kierując się problemem w uzyskaniu odpowiedniego poziomu emisji postanowiono wykonać analizę zastosowania dodatkowego, 4-tego poziomu wtrysku stosując metodykę numerycznej mechaniki płynów ze wstępną weryfikacją przepływu przez eżektor funkcjonujący w warunkach otoczenia dla których przeprowadzano walidację modelu oraz w późniejszym etapie w uzależnieniu skuteczności eżektora od temperatury ośrodka.

4.1 Metodyka w odwzorowaniu procesu spalania na ruszcie mechanicznym i odazotowania spalin w kotle rusztowym bazując na literaturze

4.1.1 Metoda objętości skończonych

Metoda objętości skończonych (Finite Volume Method - FVM) wykorzystuje równania różniczkowe cząstkowe (Partial Differential Equations - PEDs), w których są zapisane ogólne lub szczegółowe prawa zachowania dla objętości różniczkowych, zależnie od badanego problemu. Równania te są przekształcane na równania dyskretne dla skończonych objętości (lub na elementach skończonych w metodzie elementów skończonych). Aby zastosować tę metodę, konieczna jest dyskretyzacja - przekształcenie obszaru problemu na skończone objętości, dla których można obliczać całki równań PEDs na każdym elemencie (powierzchni, węźle, objętości). Powstały układ równań algebraicznych jest rozwiązywany w celu obliczenia wartości zależnej zmiennej dla każdego elementu, w tym także strumienia powierzchniowego (obliczanego na powierzchni skończonej objętości). Metoda ta umożliwia elastyczne wprowadzanie warunków brzegowych przez obliczanie wartości nieznanych zmiennych w środkach skończonych objętości, a nie na powierzchniach. W metodzie FVM występuje zasada warunkująca jej szerokie zastosowywanie w CFD, tj. zasada konserwatywności. Strumień wchodzący do danej objętości jest równy strumieniowi wychodzącemu z objętości poprzedniej [49]. Metoda umożliwia analizę procesów związanych z przepływem płynów, wymianą ciepła i masy oraz reakcji chemicznych, zarówno na dyskretyzacji strukturalnej oraz siatkach wielokątnych. Oprogramowanie ANSYS Fluent wykorzystuje metodę FVM bazującą na obliczaniu wartości zmiennej niewiadomej w środku objętości skończonej. Występuje również metoda bazująca na kalkulacji na połączeniu komórek, tj. w węzłach. Graficzne odwzorowanie metod przedstawiono na rys. Rys. 4.1.



Rys. 4.1 Metoda FVM bazująca na obliczaniu a) w środku objętości kontrolnej i b) w węzłach [50]

Dla siatek o konstrukcji strukturalnej, sześcianów lub prostokątów, wykorzystywana jest metoda o kalkulacji różnic skończonych w środku komórki.

4.1.2 Równania zachowania stanu

Odwzorowanie procesu wymaga ograniczenia domeny obliczeniowej skończoną liczbą równań zachowania stanu, wobec których rozpatrywany jest proces [51]. W przypadku analizowania przepływu płynu rozwiązywane są równania zachowania masy (4.1) i pędu (4.2).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \tag{4.1}$$

Równanie (4.1) ma zastosowanie zarówno dla przepływów ściśliwych, jak i nieściśliwych. Pierwszy składnik równania opisuje lokalną zmianę gęstości w czasie, podczas gdy drugi składnik jest pochodną przestrzenną przyspieszenia wynikającego z konwekcji. Prawa strona równania odnosi się do składnika źródłowego, który może obejmować masę dodaną przez zmienną zdefiniowaną przez użytkownika, a także masę dodaną w wyniku transferu pomiędzy fazą dyspersyjną a fazą ciągłą (taką jak odparowanie lub uwalnianie substancji lotnych).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\overline{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F}$$
(4.2)

Gdzie *p* odpowiada ciśnieniu statycznemu, $\overline{\tau}$ jest tensorem naprężeń, a $\rho \vec{g}$ i \vec{F} odpowiadają siłom grawitacyjnym oraz zewnętrznym działającym na ciało (definiowanym przez użytkownika). Tensor naprężeń opisany jest równaniem (4.3):

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T)] - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I$$
(4.3)

Gdzie μ oznacza lepkość, I odpowiada tensorowi jednostkowemu

W układach, w których zachodzi wymiana ciepła lub rozpatrywany jest przepływ ściśliwy (Ma >1) obowiązuje równanie zachowania energii (I zasada termodynamiki).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot \left[\vec{v}(\rho E + p)\right] = \nabla \cdot \left(k\nabla T + \overline{\tau} \cdot \vec{v}\right) + S_E$$
(4.4)

Pierwszy wyraz równania w nawiasie po prawej stronie opisuje przepływ ciepła w wyniku przewodzenia, drugi w wyniku reakcji chemicznych, trzeci zaś konwersje energii kinetycznej do energii wewnętrznej płynu. Wyraz S_E stanowi wyrażenie źródłowe.

Wynikające z prawa zachowania energii równania zachowania energii wewnętrznej oraz entalpii, przedstawiono poniżej - równania (4.5) i (4.6):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho i) + \nabla \cdot [\rho \vec{v}i)] = -p\nabla \cdot \vec{v} + \nabla (k\nabla T + \overline{\tau} \cdot \vec{v}) + S_i$$
(4.5)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho H) + \nabla \cdot [\rho \vec{v} H)] = \nabla (k \nabla T + \overline{\tau} \cdot \vec{v}) + S_H$$
(4.6)

W obydwu równaniach S_n odpowiada energii pochodzącej z reakcji chemicznych. Indeks wskazuje formę energii, *i* dla energii wewnętrznej oraz *H* dla entalpii.

W zależności od liczby faz płynów w systemie oraz obecności fazy dyspersyjnej, stosuje się równania zachowania dla każdej z faz oraz równania opisujące wymianę pomiędzy nimi, takie jak naprężenia między fazą ciekłą i fazą stałą. W analizie uwzględnia się również zmiany przepływu płynu wynikające z kolizji cząstek fazy dyspersyjnej. Zmiana energii kinetycznej płynu, związana z prędkością cząstek, jest modelowana poprzez wprowadzenie temperatury ziarna (granular temperature), która jest proporcjonalna do kwadratu średniej prędkości cząstek. Poniższy opis dotyczy modeli najczęściej używanych przez autorów publikacji przy modelowaniu procesów kotłowych.

4.1.3 Modele turbulencji

Z wykorzystaniem metod CFD możliwe jest odwzorowanie zarówno przepływów laminarnych jak i burzliwych (turbulentnych). Przepływ turbulentny związany jest z występowaniem złożonego ruchu płynu, w którym występują zjawiska wirów, mieszania oraz oderwania strugi. Fluktuacje związane z ruchem płynu występują w bardzo małej skali, dlatego odwzorowanie tego zjawiska przy zachowaniu niskiego obciążenia mocy obliczeniowej wymaga wprowadzenia średnich czasowych lub zmian pozwalających na pominięcie wpływu zjawisk w małej skali. W tym celu wprowadza się dwa podejścia w rozwiązywaniu równań Naviera-Stokesa, uśrednianie (Reynolds-averaged Navier Stokes - RANS) i filtrowanie (Large Eddy simulation - LES). Metody wprowadzają do równań zachowania dodatkowe wyrazy, co w oczywisty sposób powoduje zwiększenie wykorzystania mocy obliczeniowej. Metoda RANS oblicza uśrednione wartości zmiennych dla przepływu, z zachowaniem całkowitego zakresu występujących turbulencji. Jest metodą, która pozwala na znaczne obniżenie kosztów mocy obliczeniowej (w porównaniu do LES). Metoda LES, poprzez filtrowanie równań Naviera Stokesa, zapobiega obliczaniu wirów, których rozmiar jest mniejszy od wielkości filtra (wielkość komórki siatki). Wynikiem symulacji jest redukcja ilości obecnych wirów do największych, czego założeniem jest zmniejszenie błędu w związku z modelowaniem turbulencji.

Jak przedstawiono w Tab. 4.1, oprogramowanie pozwala na zastosowanie szerokiego spektrum modeli, od tych wykorzystujących jedno równanie (Spalar-Allmaras model) po złożone, wykorzystujące 7 równań, typu Reynold Stress Model.

Gruna	Ilość	Model	
Orupa	równań		
	1 równanie	Spalart-Allmaras	
	2 równania	k-ε	
SZ		RNG k-ε	
IAI		k-ε realizable	
Modele R		k-ω	
		SST k-ω	
	3 równania	k-kl-ω	
	4 równania	Transition SST	
	7 równań	Reynold Stress Models	
Modele Eddy		Detached Eddy Simulation Large Eddy simulation	

Tab. 4.1 Modele turbulencji w programie ANSYS Fluent

W miarę wzrostu liczby równań zwiększa się zapotrzebowanie na moc obliczeniową. Wybór rozwiązania opiera się z reguły o dobranie modelu turbulencji w zależności od rozpatrywanego zjawiska, oczekiwanej dokładności odwzorowania i posiadanej mocy obliczeniowej. Szeroko stosowanymi w symulacji zjawisk kotłowych są modele k- ϵ [52] [53][54][55] oraz rzadziej k- ω . Zaproponowany przez [56] standardowy k- ϵ , to model dwóch równań transportu, który zapewnia uzależnienie rozwiązania dla prędkości turbulencji i osobno skali długości (w odróżnieniu od modelu Spalar-Allmaras, który jest niezależny od skali długości).

Metodyka LES z powodu wymagań sprzętowych (niekiedy 100 krotność mocy obliczeniowej w stosunku do RANS) i odpowiednio gęstej dyskretyzacji domeny w celu uzyskania wiarygodnych wyników jest rzadziej wykorzystywana w symulacji spalania [57], szczególnie paliw stałych, z tego powodu zostanie tutaj pominięta, a opisowi poddane zostały modele turbulencji szeroko stosowane w inżynierii symulacji zjawisk kotłowych. W literaturze znaleźć można wiele porównań wyników symulacji w zależności od modelu turbulencji. Wyniki przedstawiane przez jeden z modeli mogą odzwierciedlać odpowiednio dane eksperymentalne w jednym obszarze zainteresowania, w innym obszarze zaś zdecydowanie odbiegać od danych pomiarowych. Ostatecznie należałoby każdorazowo prowadzić obliczenia

w każdym wariancie modelu turbulencji i na podstawie walidacji wyników dokonywać wyboru. Spośród przedstawionych modeli najczęściej swoje zastosowanie znajdują *k-ɛ realizable* enhanced oraz *SST k-ω*, co jest spowodowane wprowadzonymi modyfikacjami w równaniach transportu. Jakkolwiek turbulencje przepływu mają swój wpływ na wyniki końcowe, tak Tyliszczak i inni [58] wskazują na dużo istotniejszy wpływ kinetyki spalania na wyniki aniżeli modele turbulencji.

4.1.4 Modele interakcji chemicznej

Dotychczas opracowano wiele modeli reakcji chemicznych oraz ich interakcji z turbulencjami przepływu. W zależności od rozpatrywanego zjawiska badawcze stosują odmienne podejście. Oprogramowanie ANSYS Fluent pozwala na zastosowanie następujących modeli dla rozpatrywania zjawisk kotłowych:

- Species transport
- o Laminar Finite-Rate
- Finite-Rate/Eddy-Dissipation
- o Eddy-Dissipation
- Eddy-Dissipation Concept
- Non-premixed Combustion
- Premixed Combustion
- Partially Premixed Combustion

Wymienione powyżej modele posiadają zdolność odwzorowania spalania paliw gazowych i stałych jednak każdy z nich posiada swoje ograniczenia. Grupa modeli Species transport pozwala zamodelować mieszanie i transport związków chemicznych w warunkach turbulentnych (oprócz Laminar Finite-Rate) poprzez rozwiązywanie równań PEDs opisujących konwekcje, dyfuzję oraz reakcję dla każdego ze związków chemicznych. Wiele reakcji może zachodzić jednocześnie zarówno w formie objętościowej, na ścianach domeny jak również na powierzchni cząstek danego związku.

Dotychczas w literaturze szeroko opisano zastosowanie modeli interakcji chemicznej z turbulencjami przepływu, w szczególności dla kotłów spalających biomasę [59]60. Duża część z nich wykorzystuje rozwiązanie FR/ED [61][62][63][64]oraz dla układów rozpatrujących bardziej złożoną i wieloetapową kinetykę reakcji EDC [65][66][67]. Zaletą FR/ED jest stosunkowo niski koszt mocy obliczeniowej w porównaniu do EDC. Ograniczenie zastosowania do układów z dwoma etapami przebiegu reakcji coraz częściej wymusza na

badaczach zastosowanie EDC, za czym przemawia również rozwój technologiczny i coraz niższe jednostkowe koszty mocy obliczeniowej.

4.1.5 Model radiacyjnej wymiany ciepła

Radiacja również może zostać przedstawiana wobec kilku podejść, z których każde posiada odmienny mechanizm działania. Dla rozpatrywania zjawisk kotłowych stosowalne są w zasadzie dwa modele, P-1 i Discrete Ordinates (DO), ze względu na zdolność do wymiany energii radiacyjnej pomiędzy fazą ciągła a dyspersyjną. Dużo rzadziej stosowany jest jeszcze model Rosseland, który jednak nie zawiera w sobie emisyjności powierzchni ścian.

Dla przepływów reaktywnych o wysokiej temperaturze, gdzie istotnym zjawiskiem jest absorbcja promieniowania przez obecne gazy zastosowanie znajduje model sumy ważonej gazów szarych (Weighted Sum of Grey Gases Model - WSGGM). Jest on kompromisem pomiędzy szczegółowym modelem, który bierze pod uwagę każde z pasm absorbcji, a modelem uproszczonym - modelem gazu szarego. Założeniem jest, że emisyjność gazu na dystansie *s* może zostać przedstawiona jako (4.7):

$$\epsilon = \sum_{i=0}^{l} a_{\epsilon,i}(T)(1 - e^{-\kappa_i ps})$$
(4.7)

Gdzie: $a_{\epsilon,i}$ jest współczynnikiem wagi emisyjności dla i-tego gazu szarego, κ_i jest współczynnikiem absorbcji i-tego gazu, p jest sumą ciśnień cząstkowych gazów absorbujących, s jest wymiarem długości. Wartości dla $a_{\epsilon,i}$ oraz κ_i są wczytywane przez program z tablic, które stanowią pracę [68] oraz [69].

W ogólnym rozumieniu model uzależnia intensywność absorbcji promieniowania od składu gazu, w szczególności poprzez obecność gazów trójatomowych (CO₂, H₂O). Pozwala on na odwzorowanie wpływu obecności sadzy oraz wpływ obecności fazy dyspersyjnej na współczynnik absorbcji energii radiacyjnej gazu.

4.1.6 Model śledzenia cząstek dyskretnych

Założeniem modelu Descrete Phase Model jest zastosowanie podejścia Euler-Lagrange, które wykorzystuje odwzorowanie fazy ciągłej z użyciem równań Naviera-Stokes'a. Trajektoria zawieszonych w fazie ciągłej cząstek obliczana jest na podstawie metody śledzenia Lagrange. Założeniem metody jest fakt zajmowania przez nawet ciężkie cząstki małej objętości w stosunku do objętości gazu, z którą cząstki mogą wymieniać masę, energię i pęd.

Do predykcji zachowania cząstki w danym interwale czasowym lub iteracyjnym wykorzystywane jest równanie sił działających na cząstkę w układzie odniesienia Lagrange:

$$\frac{du_p}{dt} = F_D(u - u_p) + \frac{g_x(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + F_x$$
(4.8)

Gdzie: u jest prędkością fazy płynnej, u_p jest prędkością cząstki zawieszonej, F_x jest wyrażeniem przyspieszenia (np. grawitacyjnego), $F_D(u - u_p)$ stanowi o siłach oparu cząstki na jednostkę masy.

Model DPM pozwala na ujęcie zjawisk charakterystycznych, występujących dla fazy dyspersyjnej, takich jak:

- zjawisko przemieszczania objętości płynu otaczającego cząstkę, pod wpływem ruchu cząstki w płynie (masa dodana virtual mass),
- siły działające na cząstkę, występujące w obracających się układach odniesienia,
- siły związane z termodyfuzją (zjawisko Soreta),
- siły ruchów Browna, związane z ruchem cząstek pod wpływem wymiany momentu z cząstkami płynu [70],
- siły unoszenia cząstek związane z występowaniem przepływu ścinającego wobec prawa Saffman'a [71].

Założenia metody DPM pozwalają na jej skuteczne zastosowanie przy modelowaniu spalania, paliw stałych, w szczególności dla spalania pyłu węglowego. Dla zastosowania w spalaniu na ruszcie mechanicznym konieczne jest wprowadzenie odpowiednich założeń dla ruchu cząstek.

4.1.7 Konwersja paliwa na ruszcie i walidacja z pomiarami

W szczególności istotnym procesem sprawdzania dokładności modeli numerycznych jest walidacja wyników z pomiarami. Uzyskanie wiarygodnego pola temperatury, a tym bardziej pola składników spalin w komorze kotła stanowi wyzwanie. Uzyskanie warunków odpowiednich dla wartości średnich liczonych z powierzchni (płaszczyzna wylotowa z komory paleniskowej) jest potencjalnie bardziej możliwe do odwzorowania niż uzyskanie odwzorowania temperatury mierzonej w kilku lub kilkunastu punktach komory. Im większa liczba punktów walidacji tym prawdopodobieństwo odbiegania modelu numerycznego od warunków rzeczywistych wzrasta.

Proces spalania na ruszcie jest zjawiskiem stosunkowo skomplikowanym do modelowania w porównaniu ze spalaniem pyłu węglowego [65]. Wynika to z obecności warstwy paliwa, niższej prędkości spalania oraz co najistotniejsze transferem ciepła w zależności od położenia cząstek węgla na palenisku, wpływając na zmiany pól stężeń. W modelowaniu spalania na ruszcie stosowane są głównie dwa podejścia: w pierwszym z nich proces spalania jest modelowany oddzielnie jako reakcja zachodząca w warstwie paliwa - strefie porowatej, w wyniku czego uzyskuje się profil temperatury, prędkości i składu gazów spalinowych i składu spalin na górnej powierzchni warstwy. Następnie, te dane są wprowadzane do modelu w obrębie powierzchni nad warstwą paliwa jako profil wpływającego gazu (inlet). To podejście wymaga iteracyjnego bilansowania strumienia energii radiacyjnej między warstwą paliwa a komorą paleniskową. Drugi sposób polega na wstępnym obliczeniu konwersji paliwa na ruszcie, z zachowaniem wszystkich faz procesu, tj. podgrzewanie, suszenie, uwalnianie części lotnych (odgazowanie), spalania i wypalania części stałej węgla zawartej w żużlu. Uzyskane w ten sposób dane służą jako warunki brzegowe, strumienie produktów reakcji dla poszczególnych stref spalania w modelu CFD.

4.1.7.1 Odwzorowanie spalania metodą DPM

W prezentowanym modelu zastosowano podejście oparte o spalanie pyłu węglowego poprzez wprowadzenie cząstek paliwa na ruszt z wykorzystaniem modelu fazy dyskretnej (DPM). Założeniem jest niezmienna prędkość poruszania się cząstek paliwa po powierzchni reprezentującej ruszt kotła, gdy on sam pozostaje nieruchomy. Stałą prędkość przemieszczania się paliwa uzyskano poprzez wprowadzenie modyfikacji oporu ruchu cząstek, dla których $F_D = f(Re)$ zmierza do 0 oraz zachodzi brak wpływu sił trzecich na ruch cząstki $F_x = 0$.

$$\frac{du_p}{dt} = F_D(u - u_p) + \frac{g_x(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + F_x$$
(4.9)

Pozwala to w pewnym stopniu odzwierciedlić zjawisko spalania na ruszcie, biorąc pod uwagę uproszczone modele faz reakcji i rozpływ powietrza pierwotnego pod rusztem, któremu zostaje nadana stała emisyjność. Modelując cząstkę paliwa, 75% udziału substancji lotnych paliwa zostaje przekierowana w formie strumienia do płaszczyzny wlotowej powietrza zlokalizowanej za sklepieniem zapłonowym (druga strefa).

Zjawiska zachodzące w komorze paleniskowej odwzorowywane są poprzez zastosowanie modeli, które są szeroko stosowane przez autorów badań naukowych [72][73][74] [75]76. Wpływ turbulencji na przepływ gazu w kotle uzyskano za pomocą modelu Realizable k-ε, ze względu na możliwość występowania przepływu recyrkulacyjnego w kanałach lub w narożnikach komory. Spalanie związków lotnych odbywa się w obecności dwustopniowego mechanizmu chemicznego (FR/ED), przedstawionego w postaci równania utleniania części lotnych (4.10) oraz CO do CO₂ (4.11).

$$C_{1,27}H_{4,59}O_{0,5}N_{0,0894}S_{0,0258} + 1,55O_2 \xrightarrow{\kappa_1} 1,27CO + 2,29H_2O + 0,0447N_2 + 0,0258SO_2$$
(4.10)

$$CO + 0.5O_2 \xrightarrow{\kappa_2} CO_2$$
 (4.11)

Reakcje (4.10) i (4.11) mają zabudowane w programie stałe empiryczne mieszania substratów wyznaczone przez Magnussena i Hjertagera. Domyślną wartością dla reakcji w programie jest 4. Przy takiej wartości dla utleniania CO do CO₂ reakcja zachodzi bardzo szybko, co powoduje, że zakres temperatur przekracza temperaturę kalorymetryczną paliwa. W niniejszym artykule przyjęto wartość 0,7. Współczynnik rozproszenia przyjęto na poziomie 0.

Założenia i modele zastosowane w predykcji zjawisk zachodzących w komorze paleniskowej przedstawiono w Tab. 4.2 oraz Tab. 4.3

Algorytm v-p		SIMPLE		
Algorytm obliczeniowy ciśnienie-prędkość		Coupled/Rhie-Chow: Distance based		
Model lepkości (turbulencji)			Realizable k-e	
Model interakcji chemicznej			Species transport Volumetric reaction Finite-Rate/Eddy-Dissipation	
			Cp mixing-law	
Model radiacyjnej wymiany ciepła		Discrete Ordinat Theta Divisions Phi Divisions 4 Theta Pixels 3 Phi Pixels 3	es 4	
Absorbcia gazów			Weighted sum of gray gases (WSGGM)	
Spalanie części stałej węgla		Kinetic Diffusion Single rate		
Tab. 4.3 Ustawienia dla równań modelu spalania			lu spalania	
Typ solvera Pressure-		Based/Steady-state		
Dyskretyzacja	a przestrzenna			Under Relaxation Factor
Gradient	Lea	ast Squ	ares Cell Based	-
Pressure	PR	ESTO	!	0,5
Density				0,7
Momentum				0,5
Turbulent Kinetic Energy Second C		Order Upwind	0,8	
Turbulent Dis	sipation Rate			0,8
Energy				1
DPM Phase Sources				0.1
species				1

Tab. 4.2 Główne założenia modelu numerycznego

Powietrze wprowadzane jest przez powierzchnię reprezentującą powierzchnię rusztu po której poruszają się cząstki paliwa. Rozpalenie węgla na ruszcie przebiega poprzez wstępne wypełnienie objętości komory paleniskowej w pobliżu rusztu polem gazów o stężeniu $CO_2=0,01$, $H_2O=0,01$ i N=0,98 o wysokiej temperaturze (1700 °C). Utrzymanie procesu nagrzewania, odparowania wody i odagazowania paliwa warunkowane jest wstępnym założeniem temperatury sklepienia zapłonowego na poziomie 1200 °C. Dane reprezentujące warunki brzegowe w programie przedstawiono w Tab. 4.4.

Miejsce	Zmienna	Wartość
Wlot (Inlet)	Strumień powietrza	17 kg/s
	Temperatura powietrza	70 °C
	Emisyjność powierzchni rusztu	0,7
	Intensywność turbulencji powietrza	10%
	Współczynnik lepkości turbulentnej	10
	Typ traktowania BC dla DPM	Odbicie (reflect)
Outlet	Ciśnienie spalin	-200 Pa
	Zapobieganie przepływowi wstecznemu	włączone
Ściany szczelne I i II ciągu	Temperatura ściany	150 °C
	Emisyjność ściany	0,7
Sklepienie zapłonowe	Emisyjność wyłożenia ceramicznego	0,88
	Temperatura	1200 °C
Wlot paliwa	Strumień całkowity	1,42 kg/s
_	Prędkość X	0,023 m/s
	Prędkość Y	0 m/s
	Prędkość Z	0 m/s
	Temperatura	19,85 °C
	Średnica cząstek paliwa	$\frac{1}{2} \dot{m}_{pal} 0,005 \text{ m}$
	Steamea eząstek patiwa	$\frac{1}{2} \dot{m}_{nal} 0.004 \text{ m}$

Tab. 4.4 Warunki brzegowe

Paliwo wprowadzane jest na ruszt przez powierzchnię o wys. 15 cm (wysokość warstwy paliwa), zlokalizowaną pod sklepieniem zapłonowym. Ogólny strumień paliwa 1,42 kg/s został podzielony na 4 części, wszystkie wprowadzane przez tą samą powierzchnię, przedstawioną wraz z pozostałymi, istotnymi powierzchniami stanowiącymi warunki brzegowe (Boundary Conditions - BC) domeny obliczeniowej na Rys. 4.2. Na prezentowanym rysunku przedstawiono powierzchnię zewnętrzną siatki numerycznej, która została wykonana przy użyciu oprogramowania ANSYS Mesh. Siatka o ilości 1095780 elementów posiada strukturę sześcienną.



Rys. 4.2 Siatka numeryczna dla modelu WR25

W oparciu o przedstawione powyżej założenia sporządzono symulację, której wyniki w postaci rozkładu temperatur, prędkości oraz stężenia NO i O₂ zwizualizowano na Rys. 4.3 oraz Rys. 4.4 odpowiednio. Lokalna maksymalna temperatura występuje w pobliżu rusztu i nie przekracza 1650 °C.



Rys. 4.3 Rozkład (a) temperatury oraz (b) prędkości w przekroju centralnym kotła WR-25, $^{\circ}\mathrm{C}$



Rys. 4.4 Rozkład (a) stężenia NO oraz (b) O₂ w przekroju centralnym kotła WR-25 Obszar wysokich temperatur (płomień) ukształtowany jest w stożek, stanowiący kształt charakterystyczny dla spalania na ruszcie. W Tab. 4.5 przedstawiono porównanie wyników pomiaru temperatury z wartościami otrzymanymi z analizy CFD. Błąd względny liczony z wartości średnich zawiera się pomiędzy -7,56 a 15,9% (wartości ujemne dla danych uzyskanych z CFD poniżej temperatury z pomiaru i dodatnie w przypadku wartości powyżej temperatury z pomiaru). W większości przypadków model oddaje wartości zawyżone, w szczególności w pierwszej płaszczyźnie pomiarowej (pkt 1, 3, 4), dla punktu 2 wskazania są zaniżone. Najbardziej zbliżone wartości uzyskano w punkcie zlokalizowanym najbliżej rusztu, gdzie średnie z wyników pomiaru i wartości uzyskanych z CFD są niemalże zbieżne.

Punkt	Temperatura średnia		Diad wasladay 0/
	Pomiar	CFD	Diąu wzgięuny, 70
1	1049	1146	+9,31
2	1022	945	-7,56
3	1201	1202	0,1
4	764	885	15,9

Tab. 4.5 Porównanie wartości temperatury uzyskanych z pomiarów i CFD

Temperatura średnia liczona z powierzchni wylotowej z komory paleniskowej (lokalizacja festona) wyniosła 871 °C, zawierając się w typowej temperaturze w tej lokalizacji dla kotłów rusztowych [77]. Izopowierzchnie temperatury przedstawione na Rys. 4.5, zostały zwizualizowane jako powierzchnie graniczne pola temperaturowego metody SNCR (przy założeniu utrzymania prześlizgu NH₃ poniżej 10 mg/m³) tj. 920-1100 °C. Widoczne jest zawężanie się obszaru okna SNCR ku stropowi kotła, z ograniczeniem górnej granicy zakresu blisko przewału do drugiego ciągu. Fakt ten sugeruje, że obszar poniżej wysokości 8520 stanowić może miejsce dogodne na ulokowanie dysz reagenta (pole zaznaczone czarnym prostokątem).



Rys. 4.5 Izopowierzchnie temperatury - kolor seledynowy 920 °C, kolor szary 1100 °C ograniczające okno temperaturowe metody SCNR

Kierując się otrzymanymi wynikami, zaproponowano ulokowanie dwóch dodatkowych punktów wtryskowych, po jednym na ścianę prawą i lewą, na wysokości 7700 mm (dolna granica okna przedstawionego na Rys. 4.5. Wtrysk na ścianie prawej umieszczono bezpośrednio w kolumnie dotychczasowych punktów wtryskowych, na ścianie lewej punkt został przesunięty o 500 mm bliżej ściany przedniej, aby zasięgiem strumienia obejmować zakres temperatur okna SNCR, zgodnie z Rys. 4.6.



Rys. 4.6 Sylwetka kotła z zainstalowanym 4-tym poziomem dysz FJBS Ulokowanie dysz, prócz wypełnienia założeń redukcji NO_X ma znaczenie pod względem wystąpienia ryzyka związanego z obecnością pośrednich związków rozpadu mocznika, stanowiących promotory korozji. Istotnym jest więc zapewnienie możliwie długiego czasu retencji regenta i korzystnego stopnia jego wymieszania ze spalinami w temperaturze okna SNCR przed dotarciem do powierzchni festonu oraz drugiego ciągu spalinowego kotła.

Wyniki z obliczeń numerycznych modelu podstawowego spalania posłużyły do przeprowadzenia analizy wtrysku reagenta do komory paleniskowej przez zaproponowany dodatkowy poziom wtrysku. Numeryczne odwzorowanie funkcjonowania systemu FJBS przeprowadzono etapami:

- I. Pomiary rozpływu powietrza z eżektora na stanowisku laboratoryjnym,
- II. Generacja i walidacja siatki numerycznej dla modelu eżektora,
- III. Dobór modelu turbulencji,
- IV. Badanie zależności pomiędzy odległością od wylotu z dyszy do wlotu komory mieszania eżektora,
- V. Wpływ temperatury ośrodka na prędkość wylotową z eżektora w zależności od ciśnienia medium napędowego,

4.1.8 Model numeryczny strumienicy

Urządzeniem wprowadzającym reagent w systemie FJBS jest wentylator strumienicowy (eżektor - ang. Ejector lub Jet pump). Wymiary urządzenia oraz parametry jego pracy zostały dobrane tak aby umożliwić jego zastosowanie, prócz jako urządzania wtryskowego, również jako urządzeń realizujących założenia dysza OFA. Medium zasilającym w analizowany przypadku jest powietrze sprężone o parametrach 2-10 bar, którego przepływ przez dyszę o przekroju 4,7 mm wiąże się z występowaniem przepływu naddźwiękowego, dla którego dokładne odwzorowanie bezpośrednio w modelu komory paleniskowej wiązałoby się ze znacznym wzrostem wymaganej mocy obliczeniowej każdego z rozpatrywanego przypadku w związku ze wzrostem ilości elementów siatki numerycznej. Kierując się tym faktem przygotowano osobny model numeryczny przepływu powietrza przez urządzenie celem uzyskania profilu prędkości na płaszczyźnie wylotowej ze strumienicy, który to zostanie zaimplementowany jako warunek brzegowy dla płaszczyzny charakteryzującej eżektor w modelu docelowym kotła.

Pomiary stanowiskowe i wstępna analiza CFD

Obliczenia CFD walidowano w oparciu o pomiary wykonane na stanowisku laboratoryjnym w Hali Maszyn Cieplnych Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Stanowisko wyposażono w sprężarkę, zbiornik powietrza sprężonego 10 bar, reduktor ciśnieniam, podstawę do montażu eżektora, eżektor oraz przewód zasilający. Pomiar prędkości powietrza dokonywany był z użyciem anemometru TESTO 416 przymocowanym do platformy umożliwiającej przemieszczanie i usytuowanie anemometru minimalizując jego wpływ na przepływ powietrza. Dodatkowo przepływ mierzono z użyciem rurki Prandtla, której przewody impulsowe przekazywały informacje o ciśnieniu do przetwornika AIRFLOW LCA-501. Wartości mierzono w punktach rozmieszczonych w zależności od odległości od wylotu eżektora, na wysokości osi przepływu, w trzech odległościach od wylotu z eżektora (x = 0,5; 1; i 1,5 m) w paśmie 40 cm na lewo i prawo (Rys. 4.7).



Rys. 4.7 Schemat pomiaru rozpływu powietrza z eżektora

Wynikiem pomiarów jest uzyskanie charakterystyki rozpływu powietrza, która umożliwia walidację wyników dla identycznej geometrii analizowanej metodyką CFD. Wyniki pomiarów, poprzedzone opisem konstrukcji i walidacji modelu numerycznego eżektora, zestawiono z wartościami uzyskanymi z CFD na Rys. 4.11- Rys. 4.13.

Generacja i walidacja siatki numerycznej

W modelowaniu przepływów o lokalnej wysokiej prędkości (Ma>1) istotny jest dobór odpowiedniego modelu turbulencji, który dla analizowanego przypadku ma największy, oprócz siatki numerycznej, wpływ na wyniki końcowe. Pierwszym krokiem do uzyskania wiarygodnych wyników jest jednak zapewnienie należytej jakości siatki, szczególnie w obszarze bliskim ścianom dyszy, gdzie prędkość osiąga najwyższe wartości, a co za tym idzie naprężenia ścinające zyskują wartości graniczne. Przepływy turbulentne szczególnie wrażliwe są na obecność ścian, jako że stanowią one bezpośrednie źródło turbulencji i zawirowań w przepływie ograniczonym powierzchniami. Wspomniany problem może zostać rozwiązany na dwa sposoby. Dla modeli z rodziny k-ε, które są właściwe do rozwiązywania przepływów dla punktów pomiarowych istotnych zlokalizowanych z dala od ścian (przepływy o istotnych turbulencjach w rdzeniu przepływu), stosowane są funkcje ścian (ang. Wall Functions), które oparte są o półempiryczne równania pozwalające na uzyskanie rozwiązania poza warstwą przejściową tj. przepływu o niejednoznacznym charakterze. Drugim podejściem nazwanym "Near-Wall Approach", stosowanym przy użyciu modeli z rodziny k-ω, jest bezpośrednie odwzorowanie przepływu dla podwarstwy lepkiej, zlokalizowanej przy ścianach. W tym podejściu istotnym jest zapewnienie wysokiej jakości dyskretyzacji domeny w okolicy ścian, przez co należy rozumieć dostosowanie wysokości pierwszej komórki, mierzoną prostopadle do ściany. Bazując na danych eksperymentalnych sporządzonych m.in. przez Theodore von Karman (dla obszaru turbulentnego), region przepływu blisko ściany można podzielić na trzy warstwy, które przedstawiono na Rys. 4.8.



Rys. 4.8 Sposoby traktowania przepływu w okolicy ścian

Gdzie: y+ stanowi o bezwymiarowej odległości środka komórki od ściany, U to prędkość.

Dla warstwy lepkiej (y⁺<5) oraz regionu turbulentnego (y⁺>30) istnieją równania bazujące na danych empirycznych, które odwzorowują w wystarczający sposób gradienty prędkości w komórce domeny. Istotnym jest, aby tworząc siatkę zawrzeć wysokość pierwszej komórki w myśl bezwymiarowej wysokości $5 < y^+ < 30$, co pozwoli na uniknięcie rozważania przez program przepływu w warstwie przejściowej (buforowej). Wyliczenie y⁺ (4.12) ma charakter iteracyjny zaczyna się od wyznaczenia liczby Reynoldsa (4.14) dla rozpatrywanego przepływu przez dyszę.

$$y^{+} = \frac{\rho u_{\tau} y_{p}}{\mu} \tag{4.12}$$

$$u_{\tau} = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \tag{4.13}$$

$$Re = \frac{\rho Ul}{\mu} \tag{4.14}$$

Gdzie: ρ to gęstość płynu, μ to lepkość dynamiczna, y_p to odległość środka pierwszej komórki od ściany, u_{τ} jest miarą prędkości ścinania (naprężenia ścinające wyrażone w jednostce prędkości), τ_w to naprężenia ścinające. Wyznaczenie pierwszej wysokości komórki y_p opiera się o założenia poparte wstępnymi analizami numerycznymi, tj., że największe wartości naprężeń ścinających wystąpią na ścianach w obszarze przewężenia dyszy, skutkując wymiarem charakterystycznym zdefiniowanym jako średnica przewężenia dyszy. Lepkość dynamiczna dla analizowanego obszaru otrzymana została w oparciu o przeliczenie wg. prawa Sutherlanda.

Następnie wyliczono współczynnik tarcia w warstwie przyściennej (ang. Skin friction coeficient), który w tym przypadku liczony jest jak dla przepływu nad płaską powierzchnią [78]:

$$C_f = (2log_{10}(Re) - 6,5)^{-2,3}$$
(4.15)

Posiadając informację na temat wartości C_f wyliczana jest wartość naprężeń ścinających dla obszaru. Zgodnie z równaniem (4.16):

$$\tau_w = \left(\frac{1}{2}\rho U^2\right)c_f \tag{4.16}$$

Posługując się równaniem (4.13) wyznaczono prędkość ścinania u_{τ} i następnie przekształcając równanie (4.12), zakładając otrzymanie $y^+ = 1$, wyznaczono ½ wysokości pierwszej komórki y_p . W kolejnym etapie stworzono siatkę, dla której przeliczano rozwiązanie w programie i dla której mierzono wartość y^+ na ścianie dyszy. W sposób iteracyjny wyliczano pierwszą wysokość warstwy komórki, aby uzyskać $y^+ = 1$ dla obszaru priorytetowego. Stworzona w oparciu o powyższy algorytm dwuwymiarowa osiowosymetryczna siatka numeryczna (Rys. 4.9) zawiera w sobie 388944 elementów prostopadłościennych o jakości przedstawionej na Rys. 4.10.



Rys. 4.9 Siatka numeryczna eżektora oraz przestrzeni pomiarowej







Rys. 4.10 Wykres analizy elementów siatki wobec (a) jakości ortogonalnej (ang. orthogonal quality) oraz (b) skośności (ang. Skewness)

Miarą jakości siatki dwuwymiarowej jest jej średnia prostopadłościenność elementów (im wyższa wartość tym lepiej), oraz skośność, mierzona jako różnica między kształtem komórki a kształtem komórki równobocznej o równoważnej objętości (im niższa wartość tym lepiej). Stworzona w ten sposób, stosunkowo gęsta siatka numeryczna o wysokiej jakości pozwala na przeanalizowanie modeli turbulencji, celem ustalenia, który z nich umożliwi uzyskanie wyników wiarygodnych, porównywalnych z pomiarami oraz pozwoli na przeprowadzenie

dalszych analiz. Kierując się y⁺ w zasadzie nie zachodzi potrzeba przeprowadzania testów zależności wpływu siatki na wyniki o ile proces generacji siatki zachodzi w sposób "zgodny ze sztuką".

Warunki brzegowe dla analizy eżektora

Energy

W Tab. 4.6 przedstawiono zastosowane warunki początkowe do analizy przepływu przez eżektor. W Tab. 4.7 przedstawiono ustawienia dla rozwiązywania równań w oprogramowaniu

Medium zasilające	Powietrze		
Density	Ideal-gas		
Specific Heat	Nasa-9-piecewise-polynomial		
Viscosity	Sutherland law		
Molecular weight	28,966		
Parametry powietrza na włocie do dyszy			
Temperature	17 °C		
Pressure	6 bar		
Supersonic/Inital Gauge Pre	essure 5,9 bar		
Turbulent Intensity	5%		
Hydraulic diameter	0,0047		
Parametry powietrza zasysanego (otoczenia)			
Temperature	21 °C		
Pressure	1007 hPa (otoczenie)		
Parametry powietrza otocze	nia (wylot)		
Pressure	1007 hPa (otoczenie)		
Temperature	21 °C		
Tab. 4.7 Ustawienia dla równań modelu eżektora			
Typ solvera	Pressure-Based/Steady-state		
Algorytm obliczeniowy	Coupled/Rhie-Chow: Distance based		
ciśnienie-prędkość			
Dyskretyzacja przestrzenna			
Gradient	Least Squares Cell Based		
Pressure			
Density	Second Order Upwind		
Momentum			
Turbulent Kinetic Energy			
Turbulent Dissipation Rate			

Tab. 4.6 Warunki brzegowe i właściwości płynu

Modele turbulencji oraz funkcje rozwiązywania przepływu przy ścianach

Rodzina modeli k-ε umożliwia zastosowanie następujących funkcji rozpatrywania przepływu przy ścianach:

- Standard Walls Functions
- Non-Equilibrium Wall Functions
- Enhanced Wall Treatment
- User-Defined Wall Functions funkcje zdefiniowane przez użytkownika

Spośród wspomnianych funkcji ścian najbardziej zaawansowaną metodykę zawiera Enhanced Wall Treatment. Modele k- ω zostały zaprojektowane do bezpośredniego przeliczania przepływu w warstwie przyściennej, pod warunkiem spełnienia wymogów jakości siatki tj. parametru y⁺.

Analiza wpływu rozwiązania turbulencji obejmowała zastosowanie modeli:

Tab. 4.8 Mo	odele turbule	encji użyte w ana	alizie CFD eżektora
	M - 1-1	De illeste e site	

Model	Podkategoria
k-ε	Standard
	Realizable
	RNG
k-ω	Standard
	GEKO
	BSL
	SST

Wyniki badań eksperymentalnych oraz charakterystyki otrzymane w CFD przedstawiono na Rys. 4.11-Rys. 4.13, mierzone w odległości analogicznie z punktami badań eksperymentalnych. Analizując wykresy zauważalne jest, że żaden z modeli nie oddaje w pełni dokładnie przepływu. Stosunkowo, w porównaniu do pozostałych modeli, dobre, uśrednione dopasowanie do wyników pomiarowych otrzymano dla modelu k-ω SST.



Rys. 4.11 Wartości prędkości przepływu powietrza mierzonej oraz z CFD w odległości 0,5 m od wylotu ze strumienicy



Rys. 4.12 Wartości prędkości przepływu powietrza mierzonej oraz z CFD w odległości 1 m od wylotu ze strumienicy



Rys. 4.13 Wartości prędkości przepływu powietrza mierzonej oraz z CFD w odległości 1,5 m od wylotu ze strumienicy

Charakterystyka rozpływu powietrza otrzymana w wyników zastosowania modelu SST jest średnio najbliższa wartościom rzeczywistym. K-ω standard i k-ε przedeterminowują prędkość w osi przepływu, wprowadzone funkcje ścian dla k-ε tj. Non-equilibrium oraz Enhanced dają wyniki zaniżone. Najbliżej wyników dla modelu SST są modele k-ε Realizable oraz k-ω BSL. W odległości 0,5 m szczególnie widoczna jest różnica pomiędzy wynikami, kiedy w najdalej oddalonym punkcie pomiarowym 1,5 m charakterystyka jest bardziej wypłaszczona.

Tab. 4.9 przedstawiono obliczenia błędów względnych różnic pomiędzy pomiarami a CFD.

Model	Średnia z błędów względnych, %
k-ε standard	10,70
k-ε Non-equlibirum	10,0
k-ε Enhanced Treatment	11,40
k-ε Realizable Enhanced Treatment	6,0
k-ω BSL	5,20
k-ω GEKO	8,72
k-ω SST	4,50
k-ω Standard	26,8

Tab. 4.9 Błędy względne z porównania modeli turbulencji

Najmniej dokładnie spośród analizowanych przypadków wypada model k-ω standard, dla którego błąd względny liczony pomiędzy pomiarami a wartościami otrzymanymi z

modelowania numerycznego dla istotnych punktów pomiarowych, tj. punktów określających rdzeniu przepływu, stanowiącego w tym wypadku zakres pomiarowy od -20 do 20 cm wyniósł najwięcej - 26,8%. Błąd względny dla wartości mierzonych powyżej 20 cm sięgał wyższych wartości, powyżej 200% dla punktu +40 cm w modelu k-ε Enhanced Treatment gdzie prędkość mierzona wyniosła 0,1 m/s natomiast wynik uzyskane z CFD to 0,334 m/s. Ze względu na wagę tego typu punktów w całości strumienia przepływu, wartości te nie są brane pod uwagę w wyliczeniu błędu. Kierując się wartością średnią błędów względnych wybrano model k-ω SST jako odpowiedni do przeprowadzenia dalszych analiz, którą była zależność pomiędzy odległością od wylotu z dyszy do wlotu do komory mieszania eżektora (parametr l_s na Rys. 4.14) dla geometrii, która bezpośrednio funkcjonuje na obiekcie, tj. eżektora o zmniejszonej komorze zasysania, tak aby umożliwić zassanie spalin z okolicy dalszej niż zimne ściany komory paleniskowej.



Rys. 4.14 Lokalizacja parametru zmienianego l_s w geometrii CFD (a) oraz eżektor zabudowany w kotle

Miarą skuteczności eżektora jest jego zdolność do zasysania gazów, powodowana wytworzeniem obszaru niskiego ciśnienia przez pędnik o ponaddźwiękowej prędkości w okolicy wlotu do konfuzora. Współczynnik zasysania (ang. Entrainment ratio - ER) jest stosunkiem masowym strumieni, zasysanego powietrza m_2 oraz wypływającego z dyszy urządzenia m_1 , opisany równaniem (4.17). Drugą miarą skuteczności jest stosunek pędu obu strumieni (ang. Momentum ratio - MR) dany równaniem (4.18).

$$E_r = \frac{m_2}{m_1}$$
(4.17)

$$MR = \frac{m_2 \cdot v_2}{m_1 \cdot v_1} \tag{4.18}$$

Biorąc pod uwagę stosunki pędów najkorzystniej wypada odległość $l_s = 60$ mm, dla której prędkość wylotowa mieszaniny jest najwyższa (podobnie jak dla $l_s = 0$), co stanowi parametr kluczowy z punktu widzenia wprowadzania reagenta do komory paleniskowej. Istotny spadek

MR poza $l_s = 80$ wskazuje na zanikanie wpływu stworzonego podciśnienia na możliwość zasysania gazu do wnętrza eżektora. Istotny wpływ może mieć również wzrost znaczenia przeciwciśnienia na wylocie ze strumienicy. Kierując się wyłącznie współczynnikiem zassania można zakładać, że optymalna wartość parametru l_s leży pomiędzy 0 a 120 mm (Rys. 4.15).



Rys. 4.15 Zależność współczynnika zassania i wskaźnika pędu dla zmiennej lokalizacji wlotu eżektora od -20 do 300 mm uzyskane z CFD

Powyższe obliczenia zostały przeprowadzone dla warunków otoczenia uzyskując tym samym tendencję wpływu zmian parametru l_s na funkcjonowanie eżektora. Przeprowadzenie jakościowych badań w warunkach rzeczywistych tj. w komorze paleniskowej kotła jest w zasadzie niemożliwe. Zmiany temperatury spalin, a co za tym idzie gęstości ośrodka nie pozostają bez wpływu na prędkość wylotową mieszanki i sprawność eżektora. Uzyskaną przy zastosowaniu CFD zależność pomiędzy temperaturą (gęstością) powietrza w funkcji średniej prędkości wylotowej oraz współczynnika zasysania Er dla wariantu l_s = 60 mm przedstawiono na Rys. 4.16. Wraz ze zmianą temperatury zasysanego gazu widoczny jest wzrost średniej prędkości na wylocie z eżektora, który związany jest ze spadkiem oporu przepływu przez eżektor (niższa gęstość ośrodka). Fakt ten wiąże się z nieznacznym spadkiem ogólnej wydajności eżektora (spadek strumienia zasysanego gazu) w podwyższonych temperaturach, co przedstawiono na Rys. 4.17. Ostateczne ustawienie relacji odległości wlot dyszy/początek komory mieszania zależy od wymaganej prędkości rozpylania reagenta oraz określenia istotności zasysania spalin przez eżektor w procesie odazotowania spalin. Zgodnie z Rys. 4.16 wprowadzanie reagenta z maksymalnym ciśnieniem 6 bar może wiązać się z prędkości

wylotową ponad 100 m/s. Pod uwagę należy wziąć zmianę kierunku strumienia ku wylotowi z komory w związku z niską gęstością oraz bezwładnością gazu, jakkolwiek zachodzić może ryzyko dotarcia reagenta do ściany przeciwległej (komora posiada 5,1 m szerokości), co wpłynąć może na obniżenie sprawności procesu odazotowania, jak również spowodować wzrost zawartości nieprzereagowanego ze spalinami NH₃ w popiele lotnym, a nawet wytworzyć ryzyko wzmożonej korozji materiału ścian szczelnych.



Rys. 4.16 Zależność prędkości na wylocie eżektora w funkcji temperatury zasysanego medium (otoczenia)



Rys. 4.17 Zależność Er i MR eżektora w funkcji temperatury zasysanego medium
Zbyt niskie ciśnienie może wiązać się z nieuzyskaniem wymaganego wymieszania reagenta ze spalinami. Dostosowanie ciśnienia pędnika stanowi więc istotny aspekt operacyjny instalacji oraz jest zmienną warunkującą bezpieczną jej pracę biorąc pod uwagę względy eksploatacji kotła. Kierując się dodatkowo ryzykiem ograniczania dostępności tlenu w obszarach ścian szczelnych należy wziąć pod uwagę minimalną odległość dyszy od ściany. Możliwe teoretycznie byłoby wysunięcie dyszy w głąb komory spalania, co jednak z uwagi na potencjalny postępujący w czasie problem utraty liniowości dozowania reagenta pod wpływem odkształcenia termicznego dyszy, uniemożliwia taką modyfikację.

Zastosowanie eżektora jako urządzenia dozującego ma kluczowe znaczenie przy wykorzystaniu w nim jako pędnika powietrza sprężonego lub innego gazu. Mieszanina mocznika i powietrza w postaci aerozolu zyskuje przedłużoną retencję w komorze paleniskowej oraz głębszą penetrację spalin w przekroju poprzecznym komory paleniskowej. Zastosowanie wody jako czynnika napędowego eżektora przy tych samych parametrach zasilania (ciśnienie) co powietrze, wiąże się z niższymi prędkościami przepływu w związku z wyższą gęstością wody. Użycie wody jako medium napędowego pozwoli na przedłużenie zasięgu reagenta w komorze w związku z uprzednią koniecznością jej odparowania. Zasilanie powietrzem pozwala na uzyskanie dogodniejszego mieszania pomiędzy medium a reagentem. Wprowadzanie strumienia objętości wody, choć może pomóc w przypadku zbyt wysokiej temperatury w komorze paleniskowej, nie pozostaje bez wpływu na obniżenie sprawności ogólnej kotła związane z koniecznością odparowania wody.

4.1.9 Symulacja odazotowania FJBS

Posiadając odwzorowanie procesu zachodzącego w komorze paleniskowej i dane na temat funkcjonowania eżektora, przeprowadzono analizę wpływu ciśnienia powietrza zasilającego eżektory (2, 4 i 6 bar) na zmianę pola temperatury w komorze paleniskowej oraz odzwierciedlono proces odazotowania w komorze paleniskowej z użyciem 4-tego poziomu wtrysku. Pole temperatur oraz stężeń składników spalin w modelu odazotowania uzyskiwane jest w oparciu o profil tych parametrów pobrany z płaszczyzny zlokalizowanej nad rusztem i implementowany w geometrii z eżektorami.

W modelu, oprócz ustawień programu przedstawionych w podrozdziale 4.1.7, wykorzystano zabudowane w programie ustawienia realizujące mechanizmy termicznego, szybkiego i paliwowego powstawania NO_X . Równania transportu dla tlenków azotu zostały przedstawione jako (4.19) do (4.21), gdzie *D* jest współczynnikiem efektywności dyfuzji.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{NO}) + \nabla \cdot (\rho \vec{\nu} Y_{NO}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{NO}) + S_{NO}$$
(4.19)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{HCN}) + \nabla \cdot (\rho \vec{\nu} Y_{HCN}) = \nabla \cdot (\rho D \nabla Y_{HCN}) + S_{HCN}$$
(4.20)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho Y_{NH_3} \right) + \nabla \cdot \left(\rho \vec{\nu} Y_{NH_3} \right) = \nabla \cdot \left(\rho D \nabla Y_{NH_3} \right) + S_{NH_3}$$
(4.21)

Stałe szybkości powstawania NO_X, równania od (4.22) do (4.24), w poszczególnych reakcjach bazują na badaniach przedstawionych przez Baulch et al [79]. oraz Hanson and Silmian [80].

$$k_{f,1} = 1.8 \times 10^8 e^{-38370/T}; k_{b,1} = 3.8 \times 10^7 e^{-425/T}$$
 (4.22)

$$k_{f,2} = 1.8 \times 10^4 e^{-4680/T}; k_{b,1} = 3.81 \times 10^3 e^{-20820/T}$$
 (4.23)

$$k_{f,3} = 7.1 \times 10^7 e^{-450/T}; k_{b,1} = 1.7 \times 10^8 e^{-24560/T}$$
 (4.24)

Gdzie: k_f reakcja w przód, k_b reakcja wsteczna.

Azot zawarty w paliwie rozdzielony jest zgodnie z rzeczywistością, pomiędzy zawartością N w części stałej węgla i udziałem w związkach lotnych. Według literatury w procesie termicznego rozkład azotu zawartego w paliwie powstają rodniki: HCN, NH₃, N, CN, i NH, które następnie mogą zostać utlenione do NO_X lub zredukowane do N₂. W oprogramowaniu Fluent założono, że NO_X powstaje przez utlenianie NH₃ i HCN, i są to dwa główne źródła tlenków paliwowych.

Mechanizm szybki, obecny w obszarach płomienia bogatego w paliwo, realizowany jest przez oprogramowanie stosując zależności (4.25)-(4.29):

$$CH + N_2 \leftrightarrow HCN + N$$
 (4.25)

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \tag{4.26}$$

$$HCN + OH \leftrightarrow CN + H_2O \tag{4.27}$$

$$CN + O_2 \leftrightarrow NO + CO$$
 (4.28)

$$CH_2 + N_2 \leftrightarrow HCN + NH$$
 (4.29)

Kontrola mechanizmu szybkiego NOx zachodzi głównie wobec równania (X):

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_0 [CH] [N_2]$$
(4.30)

Odwzorowanie redukcji NO_x warunkowane jest wprowadzeniem parametrów, włączając lokalną stechiometrię, czas przebywania, pole prędkości czy intensywność mieszania. Model wykorzystany w obliczeniach przedstawił Brouwer et al [81] i jest to siedmiokrokowy mechanizm kinetyczny przedstawiony w Tab. 4.10. Zakłada on natychmiastowy rozpad mocznika i produkcję 1.1 mola NH₃ oraz 0.9 mola HNCO z 1 mola CO(NH₂)₂. Rozpad mocznika na amoniak i HNCO zaproponowany przez Rota et al. [82] przedstawia Tab. 4.10.

Tab. 4.10 Proces rozpadu mocznika w dwóch krokach

Reakcja	Α	b	Ε
$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_3 + HNCO$	1.27E - 02	0	65048.109
$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$	6.13 <i>E</i> + 04	0	87819.133

Tab. 4.11 Uproszczony mechanizm SNCR dla amoniaku w siedmiu krokach

Reakcja	Α	b	E
$NH_3 + NO \rightarrow N_2 + H_2O + H$	4.24E + 02	5.30	349934.06
$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O + H$	3.50E - 01	7.65	524487.005
$HNCO + M \rightarrow H + HCO + M$	2.40E + 08	0.85	284637.8
$NCO + NO \rightarrow N_2O + CO$	1.00E + 07	0.00	-1632.4815
$NCO + OH \rightarrow NO + CO + H$	1.00E + 07	0.00	0
$N_2 O + OH \rightarrow N_2 + O_2 + H$	2.00E + 06	0.00	41858.5
$\overline{N_2O + M \rightarrow N_2 + O + M}$	6.90 <i>E</i> + 17	-2.5	271075.646

Stężenia OH i O przyjęto jako równowagę cząstkową (partial differential), pośrednie związki azotu przyjęto jako HCN, NH₃, i NO oraz założono, że azot związany z częścią mineralną paliwa reaguje tylko do NO. W tabeli Tab. 4.12 przedstawiono główne założenia modelu NO_x do obliczeń odazotowania w komorze kotła WR-25.

Model	Ustawienie	
The same al NO	[O] Model	partial equilibrium
Inermai NO _X	[OH] Model	partial equilibrium
Ducumt NO	Fuel Carbon Number	2,58
Prompt NO_X	Equivalence ratio	0,078
	Fuel Species	Vol
Fuel NO_X	Fuel Type	Solid
	N intermediate	hcn/nh3/no

Tab. 4.12 Ustawienia modelu NO_X dla WR-25

	Volatile N Mass Fraction	0.01252
	Conversion Fraction	1
	Partion Fractions	HCN=0,9; NH3=0,1
	Char N Conversion	NO
	Char N Mass Fraction	0.01496
	Conversion Fraction	1
	BET Surface Area	25000 m ² /kg
	SNCR	
Deduction	Injection Method	Liquid
Reduction	Reagent Species	co <nh2>2</nh2>
	Urea Decomposition	rate limiting

W Tab. 4.13 przedstawiono parametry dozowania reagenta do komory paleniskowej obliczone w oparciu o bazowy poziom emisji NO_X w komorze paleniskowej wynoszący 380 mg/m_n³ oraz zakładane osiągnięcie emisji 180 mg/m_n³. Wymagana skuteczność odazotowania wynosi 52,6%, mieszcząc się w górnym zakresie skuteczności metody SNCR (za maksimum przyjmuje się z reguły 60%). Rozkład kropel w oparciu o zastosowanie dyszy drobno-rozpyłowej LND ¼" Spraying systems Co. o średnicy otworu 1,1 mm i kącie rozpylania 80°.

Tab. 4.13 Parametry dozowania reagenta do komory paleniskowej w modelu CFD

Parametr	Wartość			
Strumień CO(NH2)2, 32%	27,4 kg/h	54,8 kg/h	82,2 kg/h	
NSR	1	2	3	
Temperatura reagenta	20 °C			
	Rosin Ran	nmler		
	Min D = 1	μm		
Parametry cząstek DPM	Max D = 7	700 µm		
	Mean D =	150 µm		
Liczba średnic = 10				
Prędkość	50 m/s			

4.2 Wyniki modelowania

4.2.1 Wpływ ciśnienia zasilania FJBS na rozkład temperatur w komorze paleniskowej

Strumień sprężonego powietrza, którym zasilane są poszczególne eżektory ma wpływ na proces spalania w komorze paleniskowej, tym samym pole temperatury oraz czas przebywania gazu w komorze paleniskowej ulegają zmianie. Rys. 4.18 przedstawia zmiany w polu temperatury w komorze paleniskowej w miarę zwiększania strumienia powietrza dostarczanego przez eżektory.



Rys. 4.18 Średnia temperatura spalin względem wysokości komory paleniskowej przy zmianie ciśnienia zasilania powietrza w systemie FJBS

Przebieg krzywych wskazuje na zwiększanie liniowości charakterystyk zmian temperatury względem wysokości komory paleniskowej w miarę podnoszenia ciśnienia zasilania eżektorów. Wskazuje to na zwiększenie intensywności mieszania spalin w komorze paleniskowej, doprowadzając do ujednorodnienia pola temperaturowego. Ostatecznie średnia temperatura na wylocie z komory paleniskowej (feston) kształtuje się na podobnym poziomie z tendencją spadkową w miarę wzrostu strumienia powietrza wprowadzanego przez eżektory. Parametry mierzone na powierzchni wylotowej z komory paleniskowej oraz wylotu z domeny obliczeniowej CFD przedstawiono w Tab. 4.14:

Tab. 4.14 Temperatura na wylocie z komory paleniskowej oraz czas przebywania cząstek w kotle

Wariant	Temperatura, °C	Czas przebywania cząstek, s	NO, mg/m_n^3
Bazowy	862	5,88	407
2 bar	860	5,58	403
4 bar	858	5,4	398
6 bar	850	5,29	389

Wprowadzenie dodatkowego powietrza wpływa na czas przebywania gazów w układzie i wykazuje tendencje zmniejszania czasu retencji w miarę podnoszenia prędkości powietrza zasilającego. Wysoka prędkość czynnika i powiązana z tym zwiększona objętość gazów w komorze paleniskowej przyczynia się do spadku czasu retencji gazów o niemal 0,5 s w

skrajnym przypadku (6 bar). Wypełniając założenia metody pierwotnej redukcji NO_X dochodzi do spadku objętości powstających NO proporcjonalnie do wzrostu prędkości powietrza w eżektorach.

4.2.2 Symulacja odazotowania z wykorzystaniem 4-tego poziomu systemu FJBS

W oparciu o założenia przedstawione w podrozdziale 4.1.9 przeprowadzono symulację odazotowania w komorze paleniskowej przy wtrysku reagenta na 4-tym poziomie z iniekcją reagenta z etapowym podnoszeniem strumienia mocznika. Na Rys. 4.19 do Rys. 4.22 przedstawiono pola stężeń NO w komorze paleniskowej na płaszczyźnie przechodzącej przez oś komory paleniskowej, płaszczyźnie 4-tego poziomu wtrysku oraz płaszczyźnie festonu. Wyniki symulacji wskazują na zauważalne zmniejszanie emisji NO w miarę zwiększania strumienia reagenta dozowanego na wysokości 7,7 m. Dla wtrysku reagenta NSR = 1 uzyskano 48% skuteczności odazotowania spalin otrzymując emisję NO z kotła na poziomie 212 mg/m $_{n}^{3}$ przy 6% O₂. W miarę zwiększania strumienia widoczne jest uzyskiwanie wyższych skuteczności odazotowania, dochodzące do 65% w skrajnym przypadku (NSR = 3). Wprowadzanie wysokiego nadmiaru stechiometrycznego nie pozostaje bez wpływu na zwiększoną emisję NH₃ z kotła. Związki amonowe (prześlizg NH₃) pozostałe w spalinach według norm powinny mieścić się poniżej 10 mg/m_n³, co zostało uzyskane w przypadku dozowania NSR = 1. Dla kolejnych analizowanych przypadków prześlizg amoniaku wykazuje liniową zależność od wzrostu strumienia mocznika, osiągając wartość maksymalną 44,5 $mgNH_3/m_n^3 przy 141 mgNO_X/m_n^3$.



Rys. 4.19 Emisja NO w przekroju centralnym kotła, przekroju przez 4 poziom FJBS oraz w lokalizacji festonu dla bazowej pracy kotła

Przebieg linii skuteczności odazotowania (Rys. 4.23) spłaszcza się w kierunku wyższych NSR, pozostając w zgodzie z wiedzą literaturową, która wskazuje na znaczne spowolnienie wzrostu skuteczności w miarę zwiększania strumienia reagenta powyżej NSR = 2. Ma to związek z ograniczeniami reakcji, która warunkowana jest jakością mieszania reagenta z zanieczyszczeniami w oknie temperaturowym tj. również faktem, że prawdopodobieństwo zetknięcia cząsteczki $CO(NH_2)_2$ przy coraz niższej koncentracji NO spada. Na przekrojach widoczne jest, że w porównaniu do modelu podstawowego pole stężeń NO ulega zmianie już na wysokości pierwszego poziomu dysz FJBS, w myśl metod pierwotnych odazotowania.



Rys. 4.20 Emisja NO w przekroju centralnym kotła, przekroju przez 4 poziom FJBS oraz w lokalizacji festonu przy dozowaniu 27,4 kg/h mocznika 32,5%



Rys. 4.21 Emisja NO w przekroju centralnym kotła, przekroju przez 4 poziom FJBS oraz w lokalizacji festonu przy dozowaniu 54,8 kg/h mocznika 32,5%



Rys. 4.22 Emisja NO w przekroju centralnym kotła, przekroju przez 4 poziom FJBS oraz w lokalizacji festonu przy dozowaniu 82,2 kg/h mocznika 32,5%





Wyniki symulacji w oparciu o zwalidowany model temperaturowy spalania wskazują na możliwość uzyskania emisji poniżej 180 mg/m_n³ NO_X poprzez implementację 4-tego poziomu wtrysku. Tendencja wzrostowa prześlizgu amoniaku wskazuje na występowanie ograniczeń reakcji wynikającej z oraz mieszania reagent a ze spalinami przy zastosowaniu jednego poziomu eżektora na wysokości 7,7 m. Wraz z podnoszeniem obciążenia kotła wzrasta objętość

spalin tworzonych w komorze paleniskowej, w wyniku czego wymagane może być zastosowanie dodatkowych dysz, które pozwolą na objęcie swoim zasięgiem większej objętości spalin, doprowadzając tym samym do zmniejszenia prześlizgu amoniaku (wzrostu skuteczności SNCR) poprzez rozproszenie strumienia mocznika. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na zwiększanie kosztów inwestycyjnych powiązanych z każdorazowym dodaniem punktu wtrysku na ścianie kotła. Z uwagi na ograniczenia finansowe oraz czasowe w ramach realizacji projektu z finansowaniem zewnętrznym, badania na obiekcie rzeczywistym zostały przeprowadzone w oparciu o 4-ty poziom wtrysku reagenta z pojedynczą dyszą na każdej ze ścian. Rozwinięcie systemu o dodatkowe punkty wtrysku było przedmiotem wtórnej analizy numerycznej, która została przedstawiona rozdziale dotyczącym potencjalnych zmian w dystrybucji reagenta (rozdział 7).

5 BADANIA OBIEKTOWE

5.1 Testy obiektowe systemu FJBS dla zakresu mocy 25-29,5 MWt

Kierując się wstępnymi danymi na temat funkcjonowania systemu FJBS w zakresie 12-25 MWt pracy kotła WR-25, zawartymi w [47], przeprowadzono szereg badań, które potwierdziły skuteczność systemu w tym zakresie oraz wykonano badania dla mocy termicznej kotła równej i wyższej niż 25 MWt. Głównym elementem testów było walidowanie lokalizacji wtrysku 4 poziomu, otrzymanego w wyniku symulacji numerycznej, w domyśle implementowanego dla maksymalnej mocy kotła. Oprócz iniekcji reagenta na poziomie 4-tym badano:

- warianty zmian ciśnienia medium napędowego,
- zależność strony dozowania,
- istotność dodatku powietrza mieszającego.

Warianty testów przedstawiono kolejno na Rys. 5.1-Rys. 5.6.

Weryfikacja założeń uzyskanych po modelowaniu numerycznym przebiegała z użyciem metodyki pomiaru emisji składników spalin, w tym wypadku NO, CO, O₂. Pomiar prowadzony był na wylocie z urządzenia odpylającego (elektrofiltra) przy użyciu kondycjonera K-1 produkcji LAT Sp. z o.o. oraz analizatora Siemens Ultramat 23. Wartości stężeń gazów w vpm zarejestrowane przez rejestrator danych przeliczono na warunki normalne oraz stężenie 6% O₂. Metoda pomiaru jest zgodna z wymaganiami normy EN 14956 oraz QAL 1 w ramach normy EN 14181.



Rys. 5.1 Emisja z kotła przy zmianach strumienia reagenta dla 25 MWt

Parametr	Bazowo	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
$NO_X, mg/m_n^3$	330	195	189	182	165	149
Stopień redukcji, %	0	39,8	41,6	43,6	49,1	54
$CO, mg/m_n^3$	29	37	50	49	86	123

Tab. 5.1 Wyniki testów obiektowych dla 25-26 MWt

Test przeprowadzono celem weryfikacji lokalizacji dyszy wtryskowej oraz otrzymania możliwie najwyższego stopnia redukcji NO_X.

Bazowa emisja NO_X z kotła wyniosła średnio 330 mg/m³ przy 9% tlenu. W pierwszym analizowanym wariancie (NSR = 1,5 tj. 42-44 l/h) uzyskano redukcję na poziomie 39,8% przy średniej emisji 195 mg/m³. Zauważalna jest tendencja spadkowa emisji NO_X w miarę zwiększania strumienia reagenta dozowanego do komory paleniskowej, co jest zgodne z mechanizmem procesu i sposobem dozowanego strumienia. Wzrost przepływu reagenta jest jednak niewspółmierny do wzrostu sprawności odazotowania, gdyż dla zwiększenia strumienia o 40 l/h (NSR = 2,8) otrzymano wzrost skuteczności o 14,2%. Zwiększanie strumienia reagenta wiąże się jednocześnie z podniesieniem emisji CO w spalinach spowodowaną zjawiskiem termolizy izocyjanianów po rozpadzie mocznika. Szczególnie widoczne jest to dla NSR = 2,8. Na Rys. 5.2 przedstawiono wyniki testów prowadzone dla zmian poziomów dozowania reagenta oraz przy wtrysku mocznika przez pojedynczą ścianę utrzymując stały strumień dozowanego reagenta NSR = 1,5.



Rys. 5.2 Emisja z kotła w trakcie badań FJBS dla średniej mocy 25-26 MWt Tab. 5.2 Wyniki testów obiektowych dla średniej mocy 26 MWt

Parametr	Bazowo	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5
$NO_X, mg/m_n^3$	331	182	183	179	211	212
Stopień redukcji, %	0	44,8	44,6	46,7	36,1	36,2
CO, mg/m_n^3	29	60	63	54	56	44

Dozowanie roztworu mocznika na 3 i 4 poziomie pozwala na uzyskanie wartości bliskich limitom emisji NO_X według standardów IED dla rozpatrywanego kotła. Zmiana sposobu dozowania na osobny pomiędzy lewą a prawą stroną FJBS nie wskazała na zasadnicze zmiany w emisji. Nieznaczna różnica (3-4 pp.) wystąpiła dla przypadku, gdy regent dozowano na poziomie 4-tym. Stanowi to o prawdopodobnie dogodniejszych warunkach temperaturowych na tym poziomie przy wtrysku dla tego przypadku, choć nie jest to koniecznie w związku z jedynie nieznacznym stopniem wzrostu sprawności. Sposoby dozowania przez wyłącznie pojedynczą ścianę na poziomie 4 wykazały niższą sprawność redukcji w porównaniu do pozostałych przypadków, sygnalizuje to najpewniej o zbyt małej objętości spalin objętej dozowania przez co najmniej dwie dysze (jeden poziom dysz po obu stronach komory lub dwa poziomy dysz na jednej ścianie komory paleniskowej) jest znacząca i wynika z konieczności uzyskania odpowiedniego stopnia penetracji spalin roztworem mocznika, który dozowany jest z wysoką prędkością. Dla mocy bliskim maksymalnym (28-29,5 MWt) testowano iniekcje roztworu na poziomach 3 i 4 z późniejszymi zmianami w dystrybucji powietrza stanowiącego

medium napędowe eżektora. Na Rys. 5.3 przedstawiono testy wtrysku reagenta dla średniej mocy bliskiej 28 MWt, przy której realizowano iniekcję reagenta na poziomie 4-tym. Wartości średnie z poszczególnych okresów testowych zamieszczono w Tab. 5.3.

Parametr	Bazowo	Test 1	Test 2	Przerwa	Test 4	Test 5
NO_X , mg/m_n^3	342	183	200	350	189	178
Stopień redukcji, %	0	47	39	0	45	49
$CO, mg/m_n^3$	14	36	50	22	42	47

Tab. 5.3 Wyniki testów obiektowych dla średniej mocy 28 MWt

Wyniki otrzymane z testów wskazują na zasadność stosowania powietrza napędowego eżektorów o wyższych parametrach w związku z faktem spadku skuteczności odazotowania wraz z malejącym ciśnieniem powietrza. Dla testów redukcji ciśnienia podawania reagenta w pierwszym jak i drugim okresie uzyskano podobne zależności. Stopniowe zmniejszanie ciśnienia pędnika (zmiana 1 bar co 15 minut) w teście 2 wskazało na wrażliwość systemu dozowania w związku podniesieniem emisji NO_X z 174 do 235 mg/m_n³. W sytuacji obniżenia ciśnienia o połowę (z 6 do 3 bar) otrzymano średnio o 4 pp. niższą sprawność redukcji.



Rys. 5.3 Emisja z kotła w trakcie badań FJBS dla średniej mocy 28 MWt

Pomijając kwestię ciśnienia pędnika uzyskano korzystne wyniki redukcji, potwierdzające korzystne efekty zabudowy 4-tego poziomu FJBS na wys. 7700 mm w związku z uzyskaniem emisji bliskiej 180 mg/m_n³. W dalszych testach analizowano zmiany wyboru poziomu

dozowania dla mocy maksymalnych w zakres 2, 3 i 4 poziomu we wzajemnych konfiguracjach. Na Rys. 5.4 przedstawiono wyniki testów w formie trendów emisji przy blisko maksymalnej mocy kotła i dozowaniu NSR = 2 dla I serii badań.



Rys. 5.4 Emisja z kotła w trakcie badań FJBS dla średniej mocy 29MWt, seria I Średnie z okresów testów dla danego ustawienia przedstawione w Tab. 5.4, wskazują na dotrzymanie emisji blisko 160 mg/m³ przy dozowaniu reagenta na zaproponowanym 4-tym poziomie wtrysku. Mniej korzystnym ustawieniem jest realizacja procesu przez 3 i 4 poziom jednocześnie dla której uzyskano średnią emisję 203 mg/m³. Dla iniekcji bezpośrednio przez 3 poziom oraz 2 i 3 poziom wspólnie uzyskano średnio podobne skuteczności.

Tab. 5.4 Średnie emisji i sto	pień redukcji NO _X	podczas	testów	obiektow	ych dla	średniej	mocy
	29 MW	/t, seria I					
Listaviania	Bazowo	Test 1	Test 2	Test 3	Test /		

Ustawienie	Bazowo	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
$NO_X, mg/m_n^3$	374	203	226	217	160
Stopień redukcji, %	-	45	39,6	42	57,3
CO, mg/m_n^3	14	18	24	25	26

Powyższe testy obiektowe prowadzono dla pracy kotła bez załączonego wentylatora powietrza wtórnego. Dysze powietrza umieszczone na ścianie przedniej nad sklepieniem zapłonowym dostarczają powietrze przez dysze o średnicy 20 mm do komory paleniskowej. Wpływ zastosowania powietrza wtórnego przedstawiono na Rys. 5.5, gdzie uzyskano spadek emisji średnio o dodatkowe 20 mgNO_X/m_n³. Zarówno obniżenie temperatury płomienia, jak i

zmiana sposobu przepływu spalin w komorze paleniskowej, wpływa pozytywnie na poprawę funkcjonowania systemu SNCR. Dodatkowa ilość powietrza wpływa równocześnie na dopalenie, powstałego w wyniku dozowania mocznika, tlenku węgla.



Rys. 5.5 Emisja z kotła w trakcie badań FJBS dla średniej mocy 29 MWt seria II Tab. 5.5 Średnie emisji i stopień redukcji NO_X podczas testów obiektowych dla średniej mocy 29 MWt seria II

Parametr	Bazowo	Test 1	Test 2
$NO_X, mg/m_n^3$	363	260	197
Stopień redukcji, %	-	28	45,7
CO, mg/m_n^3	60	84	35

Tlen w spalinach wzrósł przeciętnie o 0,32% po włączeniu wentylatora powietrza wtórnego. Mechanizmem realizującym założenia dysz wtórnego powietrza jest powietrze mieszające w metodzie FJBS. Przy wysokim obciążeniu kotła do zwiększenia turbulencji spalin w komorze kotła wykorzystywane są dysze, przez które nie jest dozowany reagenta, a przez które wprowadzane jest powietrze mieszające. Przy dozowaniu na poziomie 4 do zwiększenia turbulencji spalin i wyrównania temperatury w przekroju poprzecznym wykorzystywane mogą być dysze poziomów 1, 2 i 3. Test istotności powietrza mieszającego przedstawiono na Rys. 5.6, gdzie dla kolejnych poziomów zamykano przepływ dla powietrza mieszającego o ciśnieniu

6 bar. Tendencje zmian w emisji NO_X wskazują na stopniowy wzrost zawartości tlenków azotu w miarę zmniejszania strumienia powietrza wykorzystywanego do mieszania. Choć nie są to zmiany mające doniosły charakter to zauważalny jest trend wzrostowy. Przy pozostawieniu systemu FJBS na wariancie projektowanym, gdy przez poziomy 1, 2 i 3 wprowadzane jest powietrze mieszające, uzyskano najkorzystniejsze warunki emisyjne, średnio 171 mg/m³. Średnie z okresów testu przedstawiono w Tab. 5.6.



Rys. 5.6 Emisja z kotła w trakcie badań wpływu powietrza mieszającego dla średniej mocy 29 MWt seria III

Tab. 5.6 Średnie emisji i stopień redukcji NO_X podczas testów obiektowych dla średniej mocy 29 MWt seria III

Parametr	Bazowo	Poziom 1	Poziom 2	Poziom 3	Brak	NSR = 3
$NO_X, mg/m_n^3$	270	191	194	197	171	169
Stopień redukcji, %	0	26,2	25,6	23,7	33,9	34,1
CO, mg/m_n^3	35	34	30	30	45	43,5

Uzyskanie możliwie najwyższego stopnia redukcji było przedmiotem ostatniego z testów, dla którego uzyskano średnio 169 mg/m_n³. W trakcie III serii badań kocioł pracował szczególnie niestabilnie (tlen wahał się w granicach 7,5 do 9,5% z dużą zmiennością). Dla stałych warunków wtrysku reagenta otrzymywano duże wahania w wynikach redukcji, świadcząc o przesuwaniu się pola temperaturowego. Również widoczna jest zależność spadku sprawności odazotowania (wzrost emisji NO) podczas lokalnych spadków stężenia O₂ w spalinach. Obszarem charakterystycznym jest ostatni z testów serii III (180-280 min), gdzie emisja NO wykazuje zależność niemal odwrotnie proporcjonalną do stężenia O₂. Stanowi to o istotności stabilności procesu spalania na ruszcie względem możliwych do osiągnięcia skuteczności odazotowania. Przy niekontrolowanych wzrostach lub zmianach położenia pól temperatury w komorze paleniskowej precyzyjne dozowanie reagenta jest utrudnione, a wybór miejsca dozowania przez system automatyzacji, względem przyjętej strategii zależności od obciążenia, będzie nieskuteczny.

Podsumowując przeprowadzone testy wysunięto następujące założenia do wprowadzenia dla pracy instalacji w układzie automatycznym dla obciążenia bliskiego maksymalnemu.

- Dla osiągnięcia maksymalnej redukcji NO_X reagent dozowany jest na poziomie 4 tym ze wsparciem powietrza mieszającego, dostarczanego przed dysze znajdujące się poniżej,
- Ciśnienie pędnika dla wtrysku reagenta oraz ciśnienie powietrza mieszającego ustawiono na 6 bar,
- Dla obciążenia poniżej 27 MWt stosowane jest połączenie 3 i 4 poziomu FJBS,
- Korzystne dla ograniczania emisji przez SNCR jest włączenie do jej algorytmu działania dodatkowo powietrza wtórnego, które ze względu na brak możliwości regulacji strumienia (ON/OFF) wprowadzono powyżej obciążenia 25 MWt,
- Funkcjonowanie systemu wymaga skomunikowania pomiaru emisji z system dozowania tak aby strumień objętościowy reagenta był zmieniany w miarę aktualnych potrzeb z uwzględnieniem zjawiska histerezy. Ze względu na możliwości finansowe punkt nie został wprowadzony do układu automatyzacji.

5.2 Zabudowa technologii FJBS z układem automatyzacji na kotle WR-25

Na system FJBS składa się kontener technologiczny, opomiarowane i zautomatyzowane układy dystrybucji reagenta na ścianie prawej oraz lewej i układ odprowadzania mieszaniny po czyszczeniu systemu przedstawione kolejno na Rys. 5.7-Rys. 5.10. Początek drogi reagenta rozpoczyna się w kontenerze technologicznym, w którym zabudowane zostały dwa zbiorniki mocznika 1 m³ każdy, z których reagent trafia na pompę tłokową (P-001 lub P-002 na Rys. 5.7) z której zmierzony strumień reagenta dostarczany jest rurociągiem głównym do układu dystrybucji na obydwie ściany. Na każdej ze ścian zabudowany jest zbiornik z dyszą atomizującą reagent zasilany powietrzem sprężonym, to z niego mieszanka w formie aerozolu o niskiej koncentracji mocznika trafia na rurociąg z zabudowanymi zaworami, których funkcjonowanie umożliwia wybór poziomu dozowania reagenta.



Rys. 5.7 Projektowana (a) stacja dozująca z opomiarowaniem oraz (b) stacja docelowa

Gdzie:

FT6 - pomiar transmitowany przepływu wody

FT5 - pomiar transmitowany przepływu mocznika

P-001, P-002 - pompa tłokowa dozująca główna oraz redundantna mocznika

P-003 - pompa wody demineralizowanej

ZB-005 - zbiornik wody po płukaniu instalacji

Pompy zostały zabudowane w układzie równoległym pozwalając na współpracę pompy głównej reagenta i pompy redundantnej w sposób umożliwiający równomierne ich zużycie. Dodatkowa pompa wody pozwala, w przypadku potrzeby, na rozcieńczenie reagenta lub przepłukanie instalacji w przypadku postoju kotła. Na stacji zainstalowana została aparatura kontrolno-pomiarowa w postaci przepływomierzy mocznika oraz wody, których sygnał transmitowany jest do sterownika Allen-Bradly oraz systemu DCS.



Rys. 5.9 Rzut na prawą ścianę kotła z projektowanym systemem FJBS Zużycie powietrza sprężonego jest monitorowane przy użyciu miernika SD2000. ZB-003 i ZB-004 są zbiornikami, w których rozpylany jest roztwór mocznika, tworząc aerozol o niskiej koncentracji masowej mocznika. Mocznik kierowany jest na eżektory o symbolu EP

zamontowane są na ścianie prawej i EL na ścianie lewej. Dysze nieużywane w trakcie funkcjonowania instalacji (poniżej poziomu wtrysku) są wykorzystywane do zawirowywania strugi spalin w komorze paleniskowej lub jeżeli nie zachodzi taka potrzeba, są chłodzone powietrzem o niskim ciśnieniu (powyżej poziomu wtrysku). Zawory kołnierzowe z napędem wieloobrotowym AUMA służą kontroli punktu wtryskowego. Dla poziomu 1 i 2 zamontowano dedykowane napędy dla zaworów, poziom 3 i 4 regulowany jest wspólnie jednym napędem, co wymagało manualnej regulacji przy zmianie obciążeń w zakresie powyżej 27 MWt. Kolektory oraz mieszalnik na ścianie lewej kotła przedstawiono na Rys. 5.10 i Rys. 5.11



Rys. 5.10 Kolektory sprężonego powietrza a - chłodzącego oraz b – mieszającego z elektrozaworami zlokalizowane na ścianie lewej kotła

Na wysokości trzech poziomów eżektorów zainstalowane zostały termopary osłonięte, z których każda wysunięta jest w głąb komory na ok. 50 cm. Bezpośrednie wartości odczytu temperatury transmitowane są do systemu DCS kotłowni oraz sterownika systemu FJBS.



Rys. 5.11 (a) Mieszalnik reagenta i (b) zawory reagenta wraz z napędami elektrycznymi System FJBS został wyposażony w automatyczne sterowanie zunifikowane z układem sterowania kotła WR-25. Przygotowany w oparciu o badania wstępne algorytm działania systemu dobiera strumień reagenta oraz punkt wtrysku aerozolu w zależności od obciążenia, z jakim pracuje kocioł, pobierając dane wejściowe z systemu kotła.





Układ powietrza chłodzącego dysze jest niezależny i niesterowalny przez automatykę, co zabezpiecza dysze systemu przed przegrzaniem. System posiada czujniki bezpieczeństwa, dzięki którym w razie problemów takich jak: brak przepływu powietrza, brak przepływu mocznika, brak mocznika w zbiorniku, automatycznie wyłącza instalację i uruchamia (oprócz przypadku braku powietrza) chłodzenie systemu.

Algorytm dozowania reagenta

Algorytm dozowania zakłada, że dla obciążeń niskich <50%, kiedy do spalania wykorzystywana jest głównie 2-ga i 3-cia strefa skrzyni powietrza podawanego pod ruszty, pierwszy poziom eżektorów FJBS na ścianie prawej, 2,55 m nad poziomem rusztu, stanowi odpowiednie miejsce wprowadzania reagenta. Podczas przechodzenia kotła w obszar wyższych obciążeń następuje uruchamianie coraz wyższych poziomów systemu FJBS oraz zwiększenie strumienia dozowanego przez dysze na ścianie lewej. Jest to związane z podnoszeniem się optymalnego okna temperaturowego metody SNCR oraz jego przesuwaniem w kierunku przesuwu rusztu (bliżej końca części użytecznej rusztu). Sposób doboru poziomu wtrysku w zależności od obciążenia kotła, bazując na badaniach eksperymentalnych w pełnym zakresie pracy kotła oraz badaniach numerycznych dla mocy maksymalnej, przedstawiono na Rys. 5.13. Do sterownika wgrywana jest funkcja w postaci wielomianu, który charakteryzuje krzywą dozowania. Z uwagi na brak uzależnienia systemu dozowania od pomiaru emisji od operatora wymagana była ingerencja w strumień dozowanego reagenta, w związku z czym w niektórych przypadkach następowało odejście od krzywej zapisanej w sterowniku.



Rys. 5.13 Krzywe zużycia reagenta w funkcji mocy

Charakterystyki konsumpcji reagenta oraz powietrza napędowego eżektorów w uzależnieniu od mocy kotła zostały przedstawione na Rys. 5.15, Rys. 5.17 i Rys. 5.19.

5.3 Wyniki ruchów FJBS

Dla obranych założeń projektowych i funkcjonalnych technologii FJBS przeprowadzono badania długookresowe, w trakcie których mierzono skład spalin, O₂, NO_X, CO na wylocie z elektrofiltra, przed wlotem kanału spalin do komina.

Wyniki zobrazowano w oparciu o trzy zakresy pracy kotła:

- 1. Niski \rightarrow 50-60% wartości obciążenia nominalnego,
- 2. Średni i wysoki \rightarrow 60-90% wartości obciążenia nominalnego,
- 3. Maksymalny i przeciążenie \rightarrow 90-103% wartości obciążenia nominalnego.

Przy niskim obciążeniu kotła (Rys. 5.14), dla którego dogodne warunki temperaturowe SNCR ulokowane są stosunkowo blisko warstwy paliwa, jak wspominano wcześniej, istotne jest dozowanie reagenta w ilości umożliwiającej jego całościowe przereagowanie z zawartymi w spalinach tlenkami azotu, szczególnie z uwagi na wąskie okno temperatury SNCR.

Konsumpcja reagenta (Rys. 5.15) utrzymywała się w wartości zapisanej w krzywej algorytmu, i zgodnie z nim stopniowo obniżając się przy obniżaniu wydajności termicznej kotła, wraz z którym nastąpiło przełączenie poziomu wtrysku z 3 na 2 i ostatecznie 1 poziom dla mocy zbliżonej do minimum technicznego jednostki. Podobnie ma się sytuacja ze zużyciem powietrza, które zostaje ograniczone podczas przechodzenia systemu na niższy poziom wtrysku, poprzez dostarczenie do dysz na wyższych poziomach powietrza chłodzącego o niższych parametrach.



Rys. 5.14 Emisja z kotła pracującego z niskim obciążeniem i włączonym systemem FJBS



Rys. 5.15 Konsumpcja mocznika oraz powietrza sprężonego uzależniona od mocy kotła pracującego w zakresie drugim

Chwilowy zawyżony nadmiar stechiometryczny może wiązać się ze wzrostem ilości nieprzereagowanego amoniaku, co widoczne jest na Rys. 5.14, we wstępnym etapie ruchu. Wzrost stężenia amoniaku w spalinach znajduje się jednak w zakresie limitów. Emisja NO_X w zdecydowanie przeważającym przedziale czasu pozostaje poniżej 180 mg/m_n³, w wielu punktach osiągając wartości blisko 140 mgNO_X/m_n³ przy nadal nieobecnym prześlizgu amoniaku. Nie zaobserwowano podwyższonej obecności CO w spalinach w trakcie tego zakresu prac. W obszarze od 60 do 90% wydajności nominalnej kotła uzyskano zbieżne wyniki redukcji których wartości w formie trendów liniowych przedstawiono na Rys. 5.16.



Rys. 5.16 Emisja z kotła pracującego ze średnim obciążeniem i włączonym systemem FJBS

Dla tego zakresu wydajności kotła przeważało dozowanie na poziomie trzecim FJBS. Widoczne jest uzyskanie poziomu emisji poniżej 180 mg NO_X/m_n^3 , przy średniej emisji NO_X wynoszącej 169 mg NO_X/m_n^3 . Zalecany według BAT [1] średni poziom emisji CO poniżej 100 mg/m_n³ również został osiągnięty.



Rys. 5.17 Konsumpcja mocznika oraz powietrza sprężonego uzależniona od mocy kotła pracującego w zakresie drugim

Konsumpcja reagenta była przedmiotem zmian w ramach zapowiedzi przez obsługę stabilnej pracy kotła w nadchodzącym czasie. Z tego powodu z początkowego strumienia 60 l/h reagenta otrzymano niemalże 25% redukcję strumienia do wartości 45 l/h, zachowując przy tym średnią emisję poniżej standardu. Taka możliwość zaszła dzięki zapasowi w emisji, która wynosiła blisko 20 mg/m_n³. W trakcie testów wystąpiła awaria przewodu. Na wykresie widoczna jest przerwa dozowania pomiędzy godzina 9:40 a 10:20, kiedy instalacja została wyłączona, a przewód wymieniony.

Na Rys. 5.18 oraz Rys. 5.19 zaprezentowano dane emisyjne oraz konsumpcje mediów podczas pracy systemu FJBS dla wysokiego obciążenia kotła. Zauważalne jest częstsze, aniżeli ma to miejsce we wcześniejszych przypadkach, wybieganie linii emisji NO_X poza linie standardu 180 mg/m_n³. Patrząc na Rys. 5.19 widoczne jest, że konsumpcja reagenta wybiega również niejednokrotnie ponad wartości zadane w algorytmie, przekraczając czasami 105 l/h (NSR>>3) przy wartościach mocy kotła uznawanych za maksymalne oraz w lekkim przeciążeniu. Prawdopodobnym jest, że wtryskiwany mocznik w części ulega konwersji do NO w związku ze zbyt wysoką temperaturą w komorze paleniskowej, nawet na poziomie 4-tym FJBS. Pomimo zawyżonego zużycia mocznika uzyskano średnią wartość 181 mg/m_n³. Zużycie

powietrza wzrosło w stosunku do wcześniejszych przypadków w związku z wykorzystywaniem poniższych dysz w celu dodatkowego zawirowania spalin.



Rys. 5.18 Emisja z kotła pracującego z wysokim obciążeniem i włączonym systemem FJBS



Rys. 5.19 Konsumpcja mocznika oraz powietrza sprężonego uzależniona od mocy kotła pracującego w zakresie trzecim

W początkowej fazie widoczne jest, że emisja NO oscyluje w granicach 180-200 mg/m_n³ przy mocy kotła na poziomie 29-30 MWt przy dozowaniu reagenta na średnim poziomie 75 l/h (NSR = 2,28). Okresowe podniesienie strumienia do 103 l/h (NSR = 3,12) wykazało osiągnięcie średniej emisji na poziomie 160 mg/m_n³. Tak duży nadmiar stechiometryczny nie ma jednak uzasadnienia dla eksploatacji kotła i był zastosowany w celu zdiagnozowania zapasu emisji. Średni strumień 86 l/h dozowany na czwartym poziomie FJBS utrzymywał emisję NO o średniej wartości 169 mg/m_n³.

Testy na instalacji dowiodły możliwości spełnienia norm emisyjnych w całości obciążenia kotła stosując technologię FJBS. Dla wyższych obciążeń widoczne jest jednak, że strumień reagenta wzrasta, w szczególności powyżej 25MWt, niewspółmiernie do osiąganych efektów. Dla tych obciążeń kotła stwierdzono również średnio niższy tlen w spalinach, co wpływa pozytywnie na pierwotne ograniczanie powstawania tlenków azotu. Z drugiej strony w komorze paleniskowej dochodzi do podwyższenia temperatury, nie pozostając bez wpływu na utrudnioną redukcję NO_X w metodzie SNCR.

Proporcjonalny do mocy wzrost objętości strumienia spalin w komorze kotła powoduje występowanie trudności w objęciu przez strumień reagenta całości spalin, w wyniku czego nawet jeżeli temperatura dozowania mogłaby być uznana za odpowiednią to brak jest odpowiedniego wymieszania reagenta ze spalinami w temperaturze okna SNCR. Opierając się więc na badaniach obiektowych i wstępnych symulacjach CFD wyniki wskazują na koniczność zwiększenia ilości punktów wtryskowych w płaszczyźnie 4-tego poziomu SNCR, również biorąc pod uwagę prześlizg NH₃ otrzymany w wyniku symulacji. Prześlizg NH₃ do spalin podczas badań obiektowych był nieznaczący lub nie występował w ogóle. Może być to związane ze zmianami okna temperaturowego i wyjściem poza górną granicę okna SNCR (utlenianie NH3 do NO) i/lub jednocześnie przez sorpcję amoniaku w postaci soli siarki w i na powierzchni popiołu lotnego. Zawartość siarki w spalinach z kotła sięga wartości około 1500 mg/m³ stanowiąc o dużej dostępności SO₂ dla reakcji z NH₃. Sorpcja NH₃ w popiele lotnym w kotłach rusztowych zachodzi w intensywny sposób w związku z obecnością popiołu lotnego o stosunkowo dużych średnicach i niższej koncentracji w spalinach (w porównaniu do kotłów pyłowych). Niejednokrotnie zauważalne są popioły o stężeniu związków amonowych powyżej 1000 mg/kg. Z punktu widzenia zagospodarowania produktu jakim jest popiół lotny stanowi to wyzwanie. Z reguły żużel i popiół lotny składowane są i zagospodarowywane wspólnie, co biorąc pod uwagę udziały masowe tych produktów w całym strumieniu odpadów (80-85% masy odpadu to żużel) doprowadza do zmniejszenia końcowej koncentracji NH3 w strumieniu odpadów końcowych. Odprowadzenie popiołu lotnego do wanny odżużlacza prowadzi do desorpcji związków amonowych do wody, w wyniku czego powstają jednak ścieki przemysłowe o podwyższonej zawartości amoniaku nienadające się do bezpośredniego wprowadzania do obiegu.

W ramach badań obiektowych popartych wstępnymi obliczeniami numerycznymi osiągnięto cel jakim było utrzymanie emisji NO_X poniżej 180 mg/m³ przy 6% O₂. Charakterystyka wzrostu strumienia reagenta w miarę zwiększania mocy kotła pozwala stwierdzić, że sposób dozowania roztworu mocznika przez dwa eżektory umieszczone na 4-

99

tym poziomie może nie stanowić optymalnego rozwiązania. Kierując się tym faktem postanowiono przeprowadzić wtórne badania numeryczne, celem określenia możliwości wprowadzenia dodatkowych zmian zarówno na istniejącym układzie jak i implementując jego rozszerzenie o większą ilość punktów wtryskowych.

5.4 Metoda hybrydowa FJBS +

Implementacja warstwy SCR w przestrzeń pomiędzy pęczkami podgrzewacza wody w drugim ciągu kotła ma na celu zweryfikowanie możliwości zastosowania tej metody odazotowania oraz określenia jej potencjalnego zastosowania do ograniczenia prześlizgu NH₃ do spalin. Przerwa między pęczkami posiada projektowo 72 cm wysokości, co pozwala na umieszczenie w niej badawczo pojedynczej warstwy katalizatora o wymiarach umożliwiających jego montaż bez konieczności modyfikacji części ciśnieniowej kotła (Rys. 5.20), w związku z dopasowaniem wymiarów każdego z wkładów do przekroju włazu rewizyjnego, zlokalizowanego bezpośrednio na wysokości przerwy.

Kluczowym parametrem dla funkcjonowania SCR jest temperatura spalin, która została zmierzona termoelementem osłoniętym dla dwóch wydajności kotła 17 i 28 MWt. Wartości temperatury przedstawione na Rys. 5.20 (b) są wartościami po obliczeniu wartości skorygowanej w myśl [48]. Analizując wartości widoczne jest, że dla przedstawionych wydajności temperatura zawiera się pomiędzy 255 a 405 °C, co stwarza warunki do prowadzenia odazotowania metodą katalityczną w analizowanej przestrzeni.

Wypełnieniem reaktora był w znacznej większości (4 m³) regenerowany katalizator płytowy (KR) o materiale nośnym TiO₂ + WO₃ + V₂O₅ o powierzchni właściwej 60-80 m²/g umieszczonym na metalowej siatce. W myśl porównania efektywności wprowadzono pojedynczy wkład z wypełnieniem oryginalnym, nowym (KN) o identycznym składzie materiału katalitycznego. Standardowe wymiary pojedynczej skrzyni katalizatora wynosiły 460x460x640 mm, jednak ze względu na konieczność dopasowania wkładu do możliwości montażowych, wymiary zmniejszono do 400x400x500mm. Prezentowany katalizator posiada optymalny punkt pracy w temperaturze blisko 380°C, co w oparciu o wyniki pomiarów temperatury stanowi dogodne jego umiejscowienie przy pracy kotła z pełnym obciążeniem. W miarę obniżania wydajności spodziewany jest spadek efektywności odazotowania spalin w związku z mniej korzystnymi warunkami temperaturowymi (<300 °C dla wydajności poniżej 17 MWt).



Rys. 5.20 Wizualizacja umieszczenia katalizatora (a) oraz wyniki pomiarów temperatury w przestrzeni zabudowy (b)

Walidacja skuteczności katalizatora przebiegała w oparciu o układ pomiarowy z rurek precyzyjnych nierdzewnych, zamontowanych bezpośrednio na wlocie i wylocie z pojedynczego kanału katalizatora (nowego i regenerowanego). Próbki gazu pobierane były na analizator GASMET DX4000, który mierzył stężenie NO_X, NH₃, O₂ oraz H₂O na wlocie i wylocie z wkładów. Posiadając te dane możliwe było wyznaczenie sprawności z jaką przebiegał lokalnie proces odazotowania spalin poprzez pojedynczy wkład katalizatora.



Rys. 5.21 Wkłady katalityczne z układem pomiarowym w kanale spalin

Dwa szeregi rur pęczka (w głębi na Rys. 5.21), które przechodzą obok warstwy katalitycznej zostały uszczelnione watą mineralną w celu skierowania jak największego strumienia spalin na wkłady katalityczne.

Wyniki testów SCR

Skuteczność wkładów katalitycznych zmierzono dla obciążeń kotła 43, 64 oraz 95% wartości nominalnej. Rozpoczęcie testów poprzedzone było uzyskaniem stabilnych warunków pracy kotła, po czym uruchomiono instalację FJBS na parametrach umożliwiających otrzymanie prześlizgu amoniaku do spalin, spełniającego rolę reagenta do prowadzenia procesu katalitycznego na reaktorze SCR. Realizacja tego zadania była prowadzona poprzez wtrysk reagenta na wysokości powyżej optymalnego okna temperatury SNCR, przy czym strumień reagenta przekraczał strumień wymagany do redukcji przy zastosowaniu systemu FJBS bez katalizatora. Strumień reagenta dobierano w oparciu o uzyskanie 100 mg/m³ NO.

Uzyskanie ulotu amoniaku dla poszczególnych obciążeń otrzymano poprzez dozowanie reagenta:

- Dla obciążenia o średniej 41% (12 MWt) wtrysk przez dysze na poziomie 1 i 2,
- Dla obciążenia o średniej 64% (18 MWt) wtrysk przez dysze na poziomie 3,
- Dla obciążenia o średniej 95% (28 MWt) wtrysk przez dysze na poziomie 4.

W badaniu kierowano się uprzednio otrzymanymi wynikami redukcji przy samodzielnej pracy instalacji SNCR, co stanowiło wyznacznik do obliczenia wspólnej, uśrednionej skuteczności połączonych systemów FJBS i jego rozwinięcia o SCR. Na Rys. 5.22 przedstawiono wykres zbiorcze z pomiaru CEMS (ciągły pomiar emisji) na kominie z okresu testów prowadzonych dla obciążenia 41 i 64% wartości nominalnej. Dla obciążenia 64% na Rys. 5.23 i Rys. 5.24 przedstawiono wybrane dane z pomiaru analizatorem GASMET DX-4000 prezentujące skuteczność wkładu nowego (KN) i regenerowanego (KR) przy różnych współczynnikach dozowania (SR). Wynikiem testów przeprowadzonych dla obciążenia 18,5 MWt jest uzyskanie średnio 80 i 50% redukcji NO_X dla KN i KR odpowiednio. Analizując dane widoczne jest, że dla KN zmierzono średnio wyższe stężenie NO_X na wlocie do kanału SCR, 167 mgNO_X/m_n³ w porównaniu do 124 mgNO_X/m_n³ dla KR.



Rys. 5.22 Emisja na wylocie z komina z okresu badań SCR dla obciążenia 41 i 64% wartości nominalnej



Rys. 5.23 Emisja przed i za katalizatorem nowym KN przy średniej mocy 18,5 MWt temperatura spalin ok. 300 °C



Rys. 5.24 Emisja przed i za katalizatorem regenerowanym KR przy średniej mocy 18,5 MWt - temperatura spalin ok. 300 °C

Tab. 5.7 Porównanie skuteczności KN i KR z badań SCR przy obciążeniu 41 i 64%

Obciążenie średnie kotła, MWt	Wlot do KN, mg NOX/mn3	Wylot z KN, mg NO _X /m _n ³	Konwersja NO _X na KN, %	Wlot do KR, mg NO _X /m _n ³	Wylot z KR, mg NO _X /m ³	Konwersja NO _X na KR, %
12.5	185	82	55	130	67	48
18.5	167	34	80	124	53	57

Wyższa koncentracja NO_X na wlocie do KN aniżeli KR sygnuje wzrost prawdopodobieństwa zderzenia cząsteczki reagenta z cząsteczką NO_X, co promuje uzyskanie wyższej skuteczności redukcji. Rzędy wielkości stężeń KR i KN na wlocie nie są jednak tak różne, aby fakt ten miał determinujący wpływ na efekt końcowy. Wyższa skuteczność dla KN jest przede wszystkim związana z wyższa aktywności wypełnienia. Włączając spodziewaną temperaturę procesu SCR w trakcie testu uzyskane średnie skuteczności można uznać za wartości wysokie. Testy wskazały na zużycie przez warstwę NH₃ o stężeniu 10-15 mg/m³ przy średnim obciążeniu kotła. W miarę zwiększania mocy kotła oczekiwany jest spadek konwersji NH₃ przez warstwę katalityczną w związku ze wzrostem strumienia objętościowego spalin, a co za tym idzie również wzrostem prędkości przepływu przez wypełnienie katalityczne, obniżając jednocześnie czas kontaktu amoniaku z NO na powierzchni aktywnej.

Na Rys. 5.25 przedstawiono dane z badań metody hybrydowej FJBS+, w trakcie których wystąpiła trudność z uzyskaniem odpowiedniego prześlizgu amoniaku przy dozowaniu

roztworu w objętości 100 l/h, w związku z warunkami temperaturowymi w komorze paleniskowej. Wtrysk reagenta na poziomie 4 pozwolił na otrzymanie prześlizgu rzędu 5-7 mg/m_n³ NH₃ w spalinach, który jak sugerują dane okazał się wystarczający do osiągnięcia lokalnej redukcji na poziomie 87% i 50% dla KN i KR odpowiednio (Rys. 5.26 i Rys. 5.27). Stężenie tlenków azotu na wlocie do katalizatora wahało się od 160 do 220 mg/m_n³. Zastosowanie katalizatora pozwoliło na lokalne zmniejszenie emisji NO_X do 30 mg/m_n³ (KN) przy emisji na kominie wynoszącej w większości punktów od 145 do 180 mg/m_n³. Warunki temperaturowe przed katalizatorem można uznać za korzystne z tendencją do punktowego wychodzenia poza zakres 400°C (potencjalny wzrost udziału SO₃ w spalinach za katalizatorem).



Rys. 5.25 Emisja na wylocie z komina z okresu badań SCR dla obciążenia 95% wartości nominalnej

Zauważalne jest, że pomimo stosunkowo nieznacznego prześlizgu NH₃ selektywna reakcja przebiega w sposób efektywny, jednak nie zachodzi ona jednakowo w całej objętości warstwy katalitycznej w związku ze średnią emisją z kotła na poziomie 164 mg/m_n³. Sugeruje to występowanie miejsc, w których redukcja katalityczna zachodzi w stopniu nieznacznym lub nie zachodzi w ogóle w związku z brakiem dostępności NH₃ w spalinach. Dla zwiększenia utylizacji NO przy wykorzystaniu SCR korzystnym może być przesunięcie/dodanie miejsc dozowania reagenta lub, jeżeli priorytetem jest uzyskanie wysokiej skuteczności metody SCR jako niezależnego systemu, ich rozmieszczenie bezpośrednio nad reaktorem.



Rys. 5.26 Emisja przed i za katalizatorem nowym KN przy wysokiej mocy 28 MWt - średnia temperatura spalin blisko 400 °C



Rys. 5.27 Emisja przed i za katalizatorem regenerowanym KR przy średniej mocy 28 MWt - średnia temperatura spalin blisko 400 °C

Tab. 5.8 Porównanie skuteczności KN i KR z badań SCR przy obciążeniu 95%

Obciążenie średnie kotła,	Wlot do KN, mg NO _X /m _n ³	Wylot z KN, mg NO _X /m _n ³	Konwersja NO _X na KN,	Wlot do KR, mg NO _X /m _n ³	Wylot z KR, mg NO _X /m _n ³	Konwersja NO _X na KR,
MWt			%			%
28	136	18	87	185	93	50

Badania wskazuję, że implementacja reaktora SCR w przestrzeni za górnym pęczkiem podgrzewacza wody przynosi korzystne efekty redukcji katalitycznej z możliwą do uzyskania skutecznością redukcji powyżej 90% po zainstalowaniu siatki punktów wtryskowych amoniaku. Dla analizowanego obiektu ze standardem emisyjnym NOx180 skuteczność odazotowania dostarczana przez metody SNCR wsparte metodami pierwotnymi pozwala na spełnienie limitów emisyjnych. Reaktor SCR może być pomocny w sytuacji nadmiernej emisji NH₃, funkcjonując jako reduktor prześlizgu amoniaku (ang. ammonia slip catcher). Zabudowa reaktora SCR w myśl samodzielnej pracy dla WR-25 w układzie High-dust wiąże się z wydłużeniem przerwy pomiędzy PPW w II ciągu kotła lub zabudową tzw. plecaka, który również stanowi o wydłużeniu ciągu spalinowego oraz spodziewanemu zwiększeniu obciążenia lub zabudowie nowego wentylatora ciągu większej mocy. W przypadku dalszego zaniżania standardów emisji, zabudowa reaktora High-dust na każdym z kotłów WR-25, jeżeli na obiekcie występuje większa ich liczba, może nie mieć przełożenia ekonomicznego w związku z występującymi kosztami inwestycyjnymi zmian w układzie ciśnieniowym, zabudowie układu zdmuchiwaczy oraz podwyższonym ryzykiem zatruwania katalizatora, bezpośrednio wpływającym na jego żywotność. W sytuacji, gdy obiekt posiada dostęp do taniego paliwa odpadowego, korzystnym może być instalacja SCR w układzie tail-end, stworzona łącznie dla wszystkich kotłów. Ostateczny wybór oraz lokalizacja SCR jak zawsze związany jest z przeprowadzeniem wnikliwej analizy ekonomicznej i sytuacyjnej obiektu. Z uwagi na obecność w katalizatorze związków chemicznych stanowiących warstwę aktywną katalitycznie (tlenki metali ciężkich), stosowalność SCR w obiektach o przewidywanym krótkim okresie eksploatacji może nie mieć uzasadnienia ekonomicznego, a ślad środowiskowy związany z produkcją i utylizacją katalizatora może przewyższyć korzyści uzyskane w różnicy skuteczności pomiędzy SNCR i SCR. Niemniej jednak SCR pozostaje dotychczas najskuteczniejszą ze stosowanych metod o uzasadnieniu ekonomicznym.

6 WTÓRNE PRACE OPTYMALIZACYJNE

6.1 Implementacja dodatkowych punktów iniekcji na poziomie 4-tym FJBS

Kierując się wzrostem konsumpcji reagenta przy przechodzeniu kotła w obszary wyższych obciążeń zaproponowano rozszerzenie poziomu 4-tego o dodatkowe punkty wtrysku w oparciu o dokonane badania obiektowe oraz symulacje numeryczne. Rozszerzenie systemu zostało zrealizowane poprzez dodanie dwóch miejsc iniekcji reagenta na każdą ścianę w sposób pokazany na rys. Rys. 6.1. Implementacja dodatkowych punktów w założeniu ma doprowadzić do korzystniejszego wymieszania reagenta ze spalinami i doprowadzić do zmniejszenia prześlizgu amoniaku w spalinach w związku z niższą punktową koncentracją reagenta wprowadzanego w spaliny. Etap został wykonany przy użyciu ówcześnie uzyskanego modelu numerycznego.



Rys. 6.1 Rozmieszczenie dodatkowych dysz na 4-tym poziomie FJBS

Kolorem niebieskim na Rys. 6.1a oznaczono eżektory wykorzystywane przy wtrysku reagenta dla wszystkich 3 dysz na każdej ze stron. W wariancie I eżektory rozstawione są naprzemiennie, tak aby uniknąć bezpośredniego wpływu strumienia wypływającego z eżektorów znajdujących się na ścianie przeciwnej. W Tab. 6.1 zestawiono wyniki dla systemu rozszerzonego na 4-tym poziomie z wynikami z poprzednich symulacji dla tego poziomu z pojedynczym eżektorem. Kierując się uzyskanymi wynikami można stwierdzić o wzroście skuteczności o 4 pp. w każdym z analizowanych przypadków NSR. W miarę wzrostu skuteczności dochodzi do lepszego wykorzystania reagenta, a co za tym idzie zmniejszenia prześlizgu NH₃ w spalinach.
		2		
	Liczba eżektorów na	Emisja NO _X ,	Skuteczność	NH ₃ , mg/m _n ³
	poziomie 4	mg/m_n^3 przy 6% O ₂	redukcji, %	przy 6 % O ₂
NSR=1	2	212	48	7,2
	6	194	52	5,7
NSR=2	2	161	61	20,1
	6	141	65	13,4

Tab. 6.1 Wyniki symulacji numerycznej dla rozszerzenia 4-tego poziomu FJBS o dodatkowe eżektory.

Symulacja dla przedstawionego przypadku stanowi jednak rozwiązanie wprost teoretyczne, gdyż nie zaistniała fizyczna możliwość rozszerzenia instalacji o dodatkowe punkty dozowania. Na uwadze należy mieć wzrost kosztów inwestycyjnych oraz eksploatacyjnych instalacji w związku z wymogiem zabudowy dodatkowej armatury, automatyki oraz zwiększeniem strumienia powietrza dostarczanego przez eżektory.

6.2 Pole temperaturowe kotła wyznaczone w oparciu o dane z ruchu

Informacje zawarte w [47], dane uzyskane podczas ruchów instalacji oraz dodatkowe pomiary wykonane dla niskiego obciążenia kotła posłużyły do przeanalizowania możliwości dalszego doskonalenia systemu odazotowania spalin, w tym również na sporządzenie prawdopobnego rozkładu temperatur w komorze kotła dla szeregu obciążeń. Ponowne pomiary temperatury wykonano dla obciążenia blisko minimum technicznego kotła, tj. 13 MWt. Podobnie jak wcześniej do pomiaru wykorzystano porty usytuowane w istniejących odgięciach rur ekranowych, przedstawionych na Rys. 6.2.



Rys. 6.2 Lokalizacja portów pomiarowych na ścianie lewej kotła WR-25





Dla blisko minimalnego obciążenia kotła okno temperaturowe SNCR jest znacznie węższe i występuje bliżej rusztu. Pomiar wskazuje, że optymalnym miejscem montażu dysz byłoby więc miejsce nad portem 1, gdzie temperatura nie przekracza 1100 °C. Z drugiej strony obszar okna jest na tyle wąski, że występuje wysokie ryzyko prześlizgu amoniaku. Fakt ten stwarza wymóg precyzyjności dozowania, który również motywowany jest wynikami zmian temperatury liczonych jako różnica pomiędzy pojedynczym punktem na jednym poziomie i odpowiadającemu mu punktowi powyżej np. pkt 1 i pkt 4. Dane zaprezentowane w Tab. 6.2 i Tab. 6.3 wskazują na większe średnie zmiany temperatur przy niskim obciążeniu aniżeli ma to miejsce przy obciążeniu maksymalnym.

Szerokość, m	ΔT_{3-6}	ΔT_{2-5}	ΔT_{1-4}	Szerokość, m	ΔT_{6-9}	ΔT_{5-8}	ΔT_{4-7}
0,5	1	-57	-108	0,5	17	64	134
1	-2	-27	-31	1	23	19	-49
1,5	16	-62	-9	1,5	18	-8	-122
2	25	-33	-115	2	8	-25	-194
2,5	24	-20	-130	2,5	9	-19	-1
3	25	-33	-115	3	8	-25	-194
3,5	16	-62	-5	3,5	18	-8	-122
4	-2	-27	-31	4	23	19	-49
4,5	1	-57	-108	4,5	17	64	134
$ \overline{\Delta}\overline{T} $	12	42	72	$ \overline{\Delta T} $	16	28	111

Tab. 6.2 Zmiany temperatury pomiędzy 1 a 2 poziomem portów, 12,5 MWt

Tab. 6.3 Zmiany temperatury pomiędzy 2 a 3 poziomem portów, 12,5 MWt

Średnia z modułu zmian temperatury $|\overline{\Delta T}|$ w odległości 0,8 od ściany przedniej, tj. pkt 1, 4 i 7 dla pomiarów przy 12,5 MWt wyniosła 72 i 110 dla porównania poziomów 1-2 oraz 2-3, natomiast dla pkt 29 MW już tylko 30. Duże wartości gradientu temperatury przy niskim obciążeniu stanowią o wąskim oknie temperaturowym dla procesu SNCR.

Pomiary wykonane przez [47] przedstawione w formie wykresu płaszczyznowego przedstawiono na Rys. 6.4 natomiast wartości gradientów temperatury w

Tab. 6.4. Widoczne jest, że przy wyższych obciążeń kotła temperatura w komorze paleniskowej posiada niższe wartości gradientów temperatury.



Rys. 6.4 Pole temperatury na poziomie a) 1,45 m, b) 2,55 m dla pomiarów przy 29 MWt

Szeroko	ość komory, m	ΔT2-5
0,6		-2
1,2		71
1,8		10
2,2		39
2,45		40
2,7		29
3,3		10
3,9		71
4,5		-2
	$ \overline{\Delta T} $	30

Tab. 6.4 Zmiany temperatury pomiędzy 1 a 2 poziomem portów (punkty 2 i 5), 29 MWt

Termoelementy osłonięte, zamontowane w miejscach zabudowy jednostek FJBS, posłużyły do ciągłego pomiaru temperatury w odległości ok. 0,5 m od ściany kotła. Punkty L1 i L2 na ścianie lewej zostały zlokalizowane w portach 5 i 8, natomiast punkty P1 i P2 zostały umieszczone w odpowiadającej lokalizacji na ścianie prawej. Punkty L3 i P3 umieszczono 0,9 m powyżej punktów L2 i P2 odpowiednio. Charakterystyki pomiarowe temperatury względem mocy kotła przedstawiono na Rys. 6.5 i Rys. 6.6 odpowiednio dla ściany prawej i lewej. Wyniki są średnimi z miesięcznej pracy kotła, podczas której zebrano dane dla pełnego zakresu obciążenia. Wzrost temperatury wraz z obciążeniem posiada niemalże liniową charakterystykę do obciążenia 24 MWt zarówno dla punktów na lewej i prawej ścianie. Przy obciążeniach wyższych zarejestrowano wyższe wahania wartości dla punktu P1 i L1 najpewniej związane z wyższym miejscowym obciążeniem cieplnym rusztu.



Rys. 6.5 Wartości temperatur mierzonych termoelementami osłoniętymi na wysokości dysz FJBS na ścianie prawej [83]

Wskazania temperatury na ścianie prawej dla tego przedziału temperatur posiadają wyższe wahania, co tłumaczyć można bezpośrednim wpływem obecności w tym miejscu płomienia. Temperatura maksymalna sięga ok. 870 °C i występuje najbliżej rusztu, w pkt. L1 i P1. Niezależnie od strony kotła charakterystyki przebiegu zależności układają się podobnie, co świadczy o zbieżności procesu spalania na każdym z rusztów. W miarę wzrostu obciążenia widoczne jest zacieranie różnic pomiędzy wskazaniami dla pkt. L1 i L2 oraz pomiędzy P1 i P2.

Zmiany pola temperatury w dużej mierze uwarunkowane są składem spalanego paliwa oraz sposobem w jaki prowadzony jest proces na ruszcie, na co wpływ ma prędkość posuwu rusztu, wysokość warstwy paliwa oraz sposób rozdziału powietrza (ilość stref powietrza oraz bilans powietrza pierwotnego i wtórnego).



Rys. 6.6 Wartości temperatur mierzonych termoelementami osłoniętymi na wysokości dysz FJBS na ścianie lewej [83]

Łącząc zależność pomiędzy temperaturą a mocą kotła oraz pomiarami temperatury dla maksimum i minimum obciążenia na Rys. 6.7 oraz Rys. 6.8 przedstawiono aproksymacje pola temperatury, w funkcji obciążenia, z punktami pomiarowymi zlokalizowanymi na wys. 1,45 m. Aproksymacja rozkładu temperatury pozwala na oparty na pomiarach wgląd w przebieg zmian zachodzących w warunkach termicznych i może stanowić wyznacznik do implementacji technologii SCNR na kotle. Bazując w szczególności na średniej temperaturze z pomiarów długookresowych możliwe jest sporządzenie wstępnej relacji pomiędzy wtryskiem reagenta a doborem wysokości punktu jego wprowadzania. Analizując Rys. 6.7 i Rys. 6.8 widoczne jest stopniowe zanikanie różnic wskazań temperatury pomiędzy rusztami (tworzenie się pojedynczego rdzenia) oraz przesuwanie się dogodnego z punktu widzenia SNCR pola temperaturowego w kierunku posuwu rusztu, co wskazuje na istotność implementacji punktów

iniekcji, zgodnie z przesuwaniem się pola temperaturowego wraz ze wzrostem obciążenia, w kierunku przesuwania się rusztu (dla wymiarów na wykresie przesuwanie się w kierunku lewym). Wzrost strumienia gazów oraz wspomniana powyżej charakterystyka termiczna wskazuje na słuszność twierdzenia o konieczności kaskadowego zwiększania liczby punktów wtryskowych na ich poziomach w miarę wzrostu obciążenia kotła.



Rys. 6.7 Aproksymacja pola temperatury, °C na poziomie 1,45 m dla obciążenia a) 19 oraz b) 21 MWt

Brak przepływu tłokowego (Rys. 4.5), jak dla kotłów pyłowych, powoduje, że wtrysk reagenta w stosunkowo małej komorze paleniskowej musi być szczególnie precyzyjny. Przy wsparciu metod pierwotnych, systemów wprowadzających zawirowania i zwiększania intensywności mieszania w komorze paleniskowej pole temperaturowe może zostać w pewnym stopniu wyrównane, polepszając warunki dla wtrysku reagenta. Wtrysk na 4-tym poziomie został umieszczony w miejscu przewidywanym do objęcia spalin reagentem jeszcze w komorze paleniskowej i przed zwrotem spalin do drugiego ciągu. Obszar drugiego ciągu, dokładnie w przestrzeń między festonem, a pęczkami podgrzewacza wody, który mógłby być uznany za miejsce korzystne ze względu na panujące tam warunki, może wiązać się z ryzykiem bezpośredniego kontaktu reagenta z powierzchniami ogrzewalnymi i/lub docieraniem związków pośrednich rozpadu mocznika tj. HNCO, NH₃, NCOO itp., stanowiąc



Rys. 6.8 Aproksymacja pola temperatury, °C na poziomie 1,45 m dla obciążenia a) 23 oraz b) 25 MWt

duże zagrożenie dla intensyfikacji procesów korozyjnych stosunkowo zimnych (150 °C) elementów stalowych, w tym przypadku rur podgrzewacza wody II ciągu. W rozdziale 7 przedstawiono badania dotyczące wpływu bezpośredniego kontaktu ciekłego roztworu mocznika z materiałem powierzchni ogrzewalnych kotła wyposażonego w system SNCR współpracujący z jednostką w okresie 720 h.

6.3 Porównanie technologii FJBS z klasycznym SNCR

Poniższe zestawienie powstało w oparciu o dane i ceny ze stycznia 2020 r. i obrazuje orientacyjne porównanie systemu FJBS, bazującego na dozowaniu mocznika w postaci aerozolu z klasycznym systemem SNCR stosującym wodę demineralizowaną do wtrysku reagenta. W obliczeniach przyjęto identyczną konsumpcję reagenta dla obu systemów. Analizując Tab. 6.5 zauważyć można, że wprowadzenie do komory paleniskowej wody wiążę się z kilkoma negatywnymi efektami, tj. oprócz kosztów przygotowania wody demineralizowanej również pokrycia kosztów związanych z zakupem paliwa jakie musi zostać dodane w bilansie kotła na odparowanie wody i skojarzonym z tym zwiększeniem zakupu certyfikatów CO₂. Woda zamieniona w parę zwiększa swą objętość 1600 krotnie wpływając jednocześnie na obciążenie wentylatora ciągu spalin.

Metoda FJBS (obliczenia dla 1 kotła WR-25)			29,5	MW		
Koszt mocznika z pomiarów	4	kg/MW	118	kg/h	62,18	zł/h
Koszt wody DEMI			0	m³/h	0,00	zł/h
Koszt wody SUROWEJ			0	m³/h	0,00	
Koszt odparowania wody DEMI			0	kg/h	0,00	
Koszt sprężonego powietrza tech/h			400	m _n ³/h	20,00	zł/h
Koszt sprężonego powietrza aut/h (FJBS nie używa zaworów (ustawników pozycyjnych)	0,11	m _n ³/ust poz.	0	m _n ³/h	0,00	zł/h
				Suma	82,18	zł/h
Metoda wtrysku SNCR (obliczenia dla 1 kotła WR-25)			29,5	MW		
Koszt mocznika	2,7	kg/MW	79,6	kg/h	48,89	zł/h
Koszt wody DEMI			0,9	m³/h	8,37	zł/h
Koszt wody SUROWEJ			0,25	m³/h	1,162 5	zł/h
Koszt paliwa na odparowanie wody DEMI	123, 4	kg pal/h	0,68	MW	38,2	zł/h
Koszt CO ₂ od spalenia paliwa na wodę DEMI			284	kg CO ₂ /h	28,1	zł/h
Koszt przetłoczenia dodatkowej ilości spalin (wentylator 90kW +10%)	90	h	9		2,67	zł/h
Koszt sprężonego powietrza /h			100	m _n ³	5,00	zł/h
Koszt sprężonego powietrza aut/h (oszacowano konieczność zastosowania 12 moc pełna i 10 średnia zaworów (ustawników pozycyjnych)	0,11	m _n ³/na ust. poz.	1,32	m _n ³	0,892	zł/h
				Suma	133,2	zł/h
PORÓWNANIE KOSZTÓW EKSPLOATACJI ODAZOTOWANIA						
Wzrost kosztów eksploatacyjnych - wtrysk SNCR				SNCR	133,2	zł/h/jed.
Wzrost kosztów eksploatacyjnych - FJBS				FJBS	82,18	zł/h/jed.
Godzinowe obniżenie kosztów eksploatacji (Wtrysk SNCR- FJBS)					51,08	zł/h/jed.
Stosunek kosztów SNCR/FJBS					1,62	

Tab. 6.5 Porównanie ekonomiczne zastosowania FJBS i SNCR bazującego na wodzie demineralizowanej

Podobna sytuacja nie ma miejsca w przypadku zastosowania powietrza sprężonego, którego wytworzenie jednostkowo wydaje się kosztowne jednak w porównaniu do obniżenia sprawności kotła pozwala na obniżenie kosztów eksploatacji o ponad 400 tyś. zł przyjmując 8000h pracy kotła rocznie. Korzystnym jest fakt zastosowania technicznego powietrza sprężonego (nie jest wymagane osuszania adsorpcyjne do niskiego punktu rosy). Prócz kosztów eksploatacyjnych należy wziąć pod uwagę różnice w kosztach inwestycyjnych, co w tym przypadku nie było analizowane. Potencjalnym miejscem do dalszego zwiększania oszczędności jest opracowanie systemu wykorzystującego powietrze z wentylatora lub dmuchawy.

7 ZAGROŻENIE ZWIĄZANE Z KOROZJĄ POWIERZCHNI OGRZEWALNYCH

Wspomniane we wcześniejszych rozdziałach metody wtórne, w związku z charakterystyką substancji wprowadzanych do komory paleniskowej, nie pozostają bez wpływu na ryzyko eksploatacji. Idealny przebieg reakcji redukcji selektywnej tlenków azotu w komorze paleniskowej prowadzi do powstania azotu atmosferycznego, wody (pary wodnej) i dwutlenku węgla. W rzeczywistości reakcja jest wieloetapowa, a rozpad mocznika prowadzi do powstania związków pośrednich reakcji, takich jak amoniak, kwas izocyjanowy i karbaminian amonu, które są promotorami korozji. Jeżeli reagent nie odparuje i nie przereaguje w całości z gazem, to ciekła lub parowa postać reagenta oraz jego związki pośrednie wsiąkając w osad popiołowy na powierzchniach ogrzewalnych kotła stanowią bezpośrednie ryzyko ubytku materiału rur. Zagrożeniem może być proces korozji realizowany przy udziale Cl, który obecny w spalinach może reagować z NH₃ jako związkiem otrzymanym po rozkładzie mocznika, tworząc NH₄Cl. Reakcja taka może zachodzić w temperaturze poniżej 330°C, gdyż powyżej tej temperatury zachodzi reakcja o odwrotnym charakterze. Przenikanie chlorku amonu do osadów popiołowych może więc stanowić zagrożenie dla niskotemperaturowych ścian ogrzewalnych kotła, jakie występują w kotłach wodnych ciepłowniczych. Powstający w i pod osadem kwas solny ma pH zbliżone do 1 [84].

Poniższy opis choć stanowi o korozji wywołanej układem SNCR na ciepłowniczym kotle pyłowym o mocy 81 MWt, to przebieg procesu i ryzyko są analogiczne jak dla kotłów rusztowych zaopatrzonych w systemy odazotowania oparte na moczniku. Ogólna postać reakcji SNCR to (7.1):

$$4NO + 2NH_2CONH_2 + 2H_2O + O_2 \leftrightarrow 4N_2 + 6H_2O + 2CO_2$$
(7.1)

Jest to jednak reakcja wieloetapowa i obejmuje w pierwszym etapie rozkład mocznika pod wpływem temperatury na gazowy kwas izocyjanowy HNCO i amoniak, które w dalszym etapie (7.2), (7.3), reagują z tlenkami azotu.

$$NH_2CONH_2 \rightarrow HNCO + NH_3$$
 (7.2)

Kwas izocyjanowy uczestniczy również w redukcji NO rozkładając się w obecności pary wodnej na amoniak i CO₂ (7.3).

$$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2 \tag{7.3}$$

Rozkład mocznika może przebiegać również w kontakcie z wodą, kiedy zachodzi endotermiczna reakcja, w wyniku której powstaje silnie żrący karbaminian amonu (7.4):

$$NH_2CONH_2 (aq) + H_2O (l) \leftrightarrow NH_4COONH_2 (aq) \Delta H = -23kJ/mol$$
(7.4)

który może ulec rozkładowi do NH3 i CO2 (7.5):

$$NH_4COONH_2 (aq) \leftrightarrow 2NH_3 (g) + CO_2 (g) \Delta H = +136 kJ/mol$$
(7.5)

Innym sposobem rozkładu karbaminianu jest jego występowanie w postaci jonowej w roztworze wodnym:

$$\mathrm{NH}_{2}\mathrm{COONH}_{4} \rightarrow \mathrm{NH}_{4^{+}} + \mathrm{NH}_{2}\mathrm{COO}^{-} \tag{7.6}$$

Jon amoniaku jest wtedy uważany za kwas Brønsteda o pH poniżej zera. Atak korozyjny jest wynikiem jego reakcji z metalem, co stwierdza się w reakcji:

$$2Me + 2NH_4 \rightarrow 2Me^+ + H_2 + 2NH_3$$
(7.7)

Warunkiem wystąpienia takiej korozji jest dotarcie ciekłego roztworu do rur. W kotle wodnym, przy stosunkowo niskich temperaturach rur (ok. 150-170°C), ciekły roztwór może nie tylko stykać się z rurą, ale także wsiąkać w osady popiołu, co dodatkowo wydłuża proces wżerowy. Endotermiczny charakter reakcji (7.5) powoduje, że konwersja karbaminianu amonu do NH₃ zachodzi dopiero w wyższych temperaturach. Powoduje to, że zawarty w złożu wodny roztwór NH4COONH2 jest w stanie reagować z materiałem rury. Sam amoniak może być korozyjny dla stopów niklu, natomiast jego pochodne (cyjanoferaty powstające w wyniku działania kwasu izocyjanowego na stal) mogą być silnie korozyjne dla stali węglowej. W literaturze opisane sa przypadki korozji występującej z powodu zastosowania systemu SNCR lub spalania paliw alternatywnych opartych na związkach amonowych [85, 86]. W [87] opisano przypadek wystąpienia głębokich wżerów w materiale rury przegrzewacza oraz poniżej lanc wtryskowych systemu SNCR po dwóch tygodniach eksploatacji instalacji. Analiza osadów wykazała zawartość azotanu amonu NH4NO3, który jest promotorem korozji. Autorzy wskazali na zbyt duży rozmiar kropli jako czynnik powodujący negatywne efekty. Remedium na problem okazało się przejście na zasilanie układu SNCR wodą amoniakalną. Odpowiednia adaptacja technologii SNCR do geometrii komory paleniskowej jak i przestrzeganie okna temperaturowego, odpowiedni czas reakcji chemicznej oraz kontrola szybkości odparowania mocznika są kluczowymi parametrami kontrolnymi dla bezpiecznej pracy układu SNCR, a ostatecznie kotła. Zakładając sprawność 55% i maksymalny poślizg amoniaku 15 mg/m³_n, zakres temperaturowy metody wynosi 920-1090°C. Dla mocznika granice, po przekroczeniu których sprawność redukcji spada do zera, to około 740 i 1220°C [25]. Jeśli więc kropla roztworu mocznika dostanie się do warstwy ścianek membrany, redukcja NO_X ustaje, a powstałe związki nie reagują z tlenkami azotu. Przemiana mocznika w kwas izocyjanowy

zachodzi już w temperaturze 250-330 °C [88], [89], więc może zachodzić również w pobliżu lub nawet na powierzchni ścianki.

Obrazem korozji wywołanej nieprawidłowym działaniem systemu SNCR jest analiza wykonana na kotle WP-70, który jest kotłem ciepłowniczym na pył węglowy o konstrukcji wieżowej. Ośmiokątne palenisko ekranowane rurami 31,8 x 3,2 mm w podziałce 36 mm przechodzi w kwadratowy kanał, w którym najpierw znajdują się grodzie ekranu przedniego, nad nimi grodzie ekranu tylnego, spomiędzy których pobierane są gorące spaliny do młynów. Blisko nad grodziami znajdują się pęczki konwekcyjne. Drugi ciąg kotła jest pozbawiony powierzchni ogrzewalnych, poza umieszczonymi na końcu regeneracyjnymi podgrzewaczami powietrza ROPP typu B 20,5/800. Kocioł wyposażony jest w niskoemisyjny układ paleniskowy. Trójpoziomowe palniki strumieniowe rozmieszczone w układzie tangencjalnym wyposażone w separację strumieni powietrza pierwotnego i wtórnego zasilane są pyłem węglowym z młynów wentylatorowych pracujących niezależnie dla każdego poziomu palnika (M4-M6). Nad palnikami zamontowane są dysze Over Fire Air (OFA) w celu ograniczenia powstawania NO_X, nad nimi znajdują się lance systemu dozowania mocznika metodyką Selektywnej Niekatalitycznej Redukcji. Informacje dotyczące wydajności i parametrów kotła oraz paliwa w nim stosowanego przedstawiono w Tab. 7.1 oraz Tab. 7.2 odpowiednio.

Parametr	Jednostka	Wartość
Moc termiczna kotła	MWt	81,4
Minimalne (techniczne) obciążenie termiczne	MWt	40
Ciśnienie projektowe wody	MPa	3
Dopuszczalne ciśnienie wody	MPa	1,6
Minimalne ciśnienie wody na wylocie z kotła	MPa	0,8
Maksymalna temperatura wlotowa wody	°C	70
Minimalna temperatura wlotowa wody	°C	55
Maksymalna temperatura wylotowa wody	°C	150

Tab. 7.1 Projektowe parametry pracy kotła WP-70

Tab.	7.2	Parametry	y paliwa	spalanego	W	kotle	WP-70)
------	-----	-----------	----------	-----------	---	-------	-------	---

Wartość opałowa	$Q^{r_{i}}$	kJ/kg	19 978
Zawartość popiołu	A ^r	%	29.6
Wilgoć całkowita	W^{r}_{t}	%	8.7
Zawartość siarki	Sr	%	0.62
Zawartość chloru	Cl ^r	%	0.26

Ubytki w rurach paleniskowych pojawiły się po pracy kotła przez około 720 godzin, czyli po około miesiącu pracy kotła. Przy uwzględnieniu 3 mm grubości ścianki rury, szybkość korozji wynosi $w_{cor} = 4172$ nm/h. Tak szybka utrata materiału wskazuje, że nie może to być

typowy proces korozji wysokotemperaturowej, dla którego $w_{cor} = 1600$ nm/h uważa się za wartość bliską maksymalnej. Rury, które uległy uszkodzeniu pokazano na Rys. 7.1.





Rys. 7.1 Rury komory paleniskowej objęte procesem korozji wżerowej

Kształt wnęk wskazuje na koncentrację związków silnie korozyjnych w bocznych przestrzeniach między rurami, gdzie występują warunki niekorzystne dla odparowania kwasu. Powierzchnia czołowa rur wykazuje stosunkowo mniejsze ubytki w materiale.

Wstępem do badań było przeprowadzanie pomiaru składu spalin w przyściennej warstwie gazu w obszarze, który uległ uszkodzeniu. Pomiary prowadzono zarówno podczas pracy systemu SNCR jak i z jej wyłączeniem (Tab. 7.3). Maksymalne stężenie CO wynosiło blisko 1200 ppm, co jest wartością zdecydowanie zbyt niską, aby można było stwierdzić o wysokotemperaturowej korozji typu Low-NO_X. Dodatkowo przy ścianach obecny jest tlen, którego obecność wyklucza atmosferę redukcyjną (powyżej 2% O₂ w każdym z mierzonych punktów).

Szybkość z jaką postępuje proces korozji zdecydowanie wskazuje na występowanie reakcji, w których materiał rur ma kontakt z silnie korozyjnymi związkami. Produkty korozji pojawiają się bezpośrednio w osadzie spieczonym na rurach.

Nr	Moc kotła	O ₂ DCS	Pracujące palniki	Praca systemu SNCR	Praca SNCR na śc. przedniej	
1	_	5,0%				
2	70 MW	4,5%	Górne +	NIE	NHE	
3	70 IVI W	3,7%	środkowe	NIC	NIE	
4	_	4,0%				
5		5,5%	Górne + środkowe	TAK	TAK	
6	- 44 MW	5,5%	Dolne + środkowe	ТАК	TAK	
7	70 MW	4,0%	Dolne + środkowe	ТАК	ТАК	

Tab. 7.3 Plan pomiaru emisji w warstwie przyściennej

Tab. 7.4 Wyniki pomiaru składu gazu w warstwie przyściennej

	Nr	O_2	СО	NO		Nr	O_2	СО	NO
_	pkt	[%]	[ppm]	[ppm]	_	pkt	[%]	[ppm]	[ppm]
	1G	4,62	220	319	_	1G	-	-	-
4	1D	3,35	180	275	~	1D	6,17	95	178
1 -	2G	8,87	57	102	5 -	2G	6,75	123	139
-	2D	3,74	134	238	-	2D	5,73	106	183
-	3G	3,86	224	316	-	3G	7,01	137	128
-	3D	4,77	328	200	-	3D	5,85	108	161
	1G	-	-	-		1G	-	-	-
-	1D	1,97	560	- 262 100 256	-	1D	4,62	91	150
-	2G	6,59	164	100	_	2G	6	180	94
2 -	2D	3,46	104	256	6 -	2D	5,2	97	137
-	3G	5,91	139	94		3G	6,49	224	65
-	3D	3,8	1036	213		3D	6,13	145	137
	1G	-	-	-		1 G	-	-	-
-	1D	2,09	1030	238	-	1D	2,79	456	162
-	2G	5,24	97	87	_	2G	3,28	98	128
3 -	2D	2,89	414	218	/ -	2D	3,42	199	144
-	3G	5,18	100	74	-	3G	5,42	106	100
-	3D	3,32	1202	174	-	3D	4,49	146	176
	1G	-	-	-					
-	1D	3,77	265	254					
-	2G	5,61	139	138					
4 -	2D	3,53	160	253					
-	3G	5,58	188	145					

Przy podstawowej pracy jednostki kotłowej w składzie osadu rurowego, popiołu lotnego czy dennego nie występuje azot. Jeżeli więc pojawia się on w składzie może to wskazywać na docieranie związków amonowych bezpośrednio do ścian komory. Badania SEM-EDS szeregu

205

3D

4,29

917

próbek osadu pobranych bezpośrednio z rur wyciętych z kotła w celu określenia składu pierwiastkowego przedstawiono na Rys. 7.2.



Próbka D

Rys. 7.2 Próbki osadu pobrane z powierzchni rur oraz ich zdjęcia SEM

Analiza EDS dla każdej próbki została przedstawiona w Tab. 7.5. W każdym z analizowanych punktów dla próbki A wykazano obecność promotorów korozji S, Cl i N. Wysoki udział Fe i O wskazuje również na obecność tlenków żelaza, które również mogą wchodzić w skład produktów korozji. Dla próbki A można zaobserwować bardzo wysoki udział masowy Cl = 23,4% oraz podwyższony udział N = 7,4%, natomiast udział S = 1,6%. Udział Fe = 35,1% wskazuje, że w próbce występują produkty korozji materiału rury, zarówno w postaci tlenków, jak i chlorków. Możliwe jest również skojarzenie Fe i S. Jednocześnie na badanym obszarze nie stwierdzono obecności Na, K i Ca, a udział Mg należy uznać za niewielki. Wskazuje to, że Cl był związany z żelazem i azotem, ewentualnie jako FeCl₂ i NH₄Cl.

Próbka	С	Ν	0	Mg	Al	Si	S	Cl	Fe
А	2.6	7.4	27.9	0.1	0.8	1.1	1.6	23.4	35.1
В	10.1	5.2	30.9	0.6	4.0	5.2	1.0	1.1	39.6
С	15.1	7.5	29.2	0.6	4.8	5.7	0.5	0.4	32.7
D	11.9	11.4	34.8	0.6	3.0	3.5	0.3	-	32.4

Tab. 7.5 Wyniki analizy widma EDS dla poszczególnych próbek osadów

Próbka B charakteryzuje się również wysoką zawartością azotu, przy stosunkowo niskich udziałach siarki i chloru. Zawartość 39,5% żelaza wskazuje na jego wiązanie w postaci tlenkowej nie wykluczając obecności związków również w postaci azotanowej. Tak wysoki udział żelaza w silnie rozdrobnionej próbce wskazuje jednak na proces korozji, którego produkty odpadły od rur. Podobne wyniki zaobserwowano podczas analizy próbki C, co wskazuje na podobieństwo źródeł obu tych próbek. Dla próbki D widoczny jest stosunkowo wysoki udział masowy azotu (11,4%). Udział siarki (0,3%) jest niski, a chloru nie wykazano. Udział żelaza na poziomie 32,4% wskazuje, że azot może być związany z żelazem, choć żelazo występuje głównie w tlenkach. Należy wspomnieć, że większy udział Fe w próbkach osadów popiołowych niż stwierdzony w popiołach weglowych jest zupełnie normalny w osadach wysokotemperaturowych, co wynika z dużej bezwładności cząstek popiołu zawierających tlenki żelaza, ułatwiając im uderzanie w powierzchnię rury i zatrzymywanie się tam. Jeżeli jednak w próbkach oprócz żelaza obecne są promotory korozji S, Cl i N, to prawdopodobieństwo wystąpienia korozji jest większe. Analiza SEM-EDS wykazała obecność promotorów korozji, a obecność związków azotowych w osadach wskazuje na prawdopodobne powstawanie w ich obecności silnie korozyjnych związków, takich jak NH4Cl. Typowo azot w osadach popiołowych pozostaje poniżej granicy wykrywalności.

Dostępność amoniaku w uszkodzonym obszarze w pobliżu ścian szczelnych nie jest jednak oczywista dla prawidłowo działającej instalacji odazotowania spalin. Korzystnym rozwiązaniem jest determinacja obecności amoniaku w gazie poprzez pomiar in-situ przy użyciu analizatora gazowego z metodą FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy), którego użycie było niemożliwe ze względu na brak miejsca pomiędzy kanałami spalin do montażu sondy. Kierując się faktem braku obecności NH₃ w typowych spalinach kotłowych przy spalaniu węgla kamiennego, otrzymanie jakkolwiek podwyższonego poziomu wskazań stężenia NH₃ może potwierdzić tezę o ryzyku docierania reagenta do ścian. Zamiennie do metody FTIR wykonano pomiary wskaźnikowe z użyciem rurek sorpcyjnych firmy Dräger typu 6733231 o zakresie pomiarowym od 2 do 30 ppm oraz typu CH20501 Ammonia 5/a o zakresie pomiarowym 5-70 ppm (pomiar do 5 min) i 50-600 ppm (pomiar 1-10 s). Do zassania próbki użyto dedykowanej pompki Dräger Accuro. Pomiar wykonano zarówno przy pracującej instalacji SNCR jak i z jej wyłączeniem. Wyniki dla każdego z przypadku przedstawiono na Rys. 7.3. Materiał sorpcyjny w rurkach zmienił całkowicie kolor już po kilku sekundach od zasysania próbki gazu, wskazując, że stężenie NH₃ przy ścianie kotła może być wyższe niż maksymalny zakres dla rurek wskaźnikowych. Testy dla pracy kotła bez wtrysku SNCR wskazały na zawartość amoniaku w spalinach poniżej 30 ppm, świadcząc o potencjalnej retencji amoniaku w warstwie osadowej.



Rys. 7.3 Pomiar stężenia NH₃ w warstwie przyściennej przy a) czynnej pracy instalacji SNCR b) wyłączonej instalacji SNCR

Poszczególne pomiary pozwoliły wyeliminować podejrzenia występowania korozji wysokotemperaturowej i stwierdzić wysokie prawdopodobieństwo wpływu funkcjonowania systemu SNCR na powstanie zjawiska. Pierwszą nasuwającą się przyczyną jest zbyt duży zasięg lanc, najpewniej spowodowany niedostateczną atomizacją roztworu wodnego reagenta. Potencjalnym powodem może być również wprowadzenie

Wykorzystując techniki obliczeń numerycznych stworzono model 3D kotła WP-70 w programie ANSYS Fluent, bazujący na metodyce literaturowej dla kotłów pyłowych [90][91][92]. Ze względu na zjawiska procesowe geometria kotła obejmowała komorę spalania

kotła z palnikami strumieniowymi i dyszami OFA, dolny lej popiołu oraz przejście kanału komory spalania z przekroju oktagonalnego na kwadratowy. W celu dyskretyzacji domeny obliczeniowej przygotowano numeryczną siatkę typu poly-hexacore przy użyciu modułu Meshing zawartego w programie ANSYS Fluent. W ten sposób uzyskano siatkę z obszarami o większej koncentracji małych rozmiarów komórek w istotnych miejscach, takich jak obszar palnika oraz obszary o relatywnie większych prędkościach przepływu gazu. Ostateczna liczba elementów siatki wyniosła blisko 1 milion. Geometrię komory paleniskowej kotła i jego siatkę numeryczną przedstawiono na Rys. 7.4.





Założenia modelu oraz warunki brzegowe dla poszczególnych powierzchni ograniczających domenę obliczeniowa przedstawiono w Tab. 7.6 i Tab. 7.7 odpowiednio. Modele użyte w obliczeniach w dużej mierze pokrywają się z tymi dla modelu kotła rusztowego WR25. Różnica leży we wprowadzaniu cząstek paliwa. Sferyczne cząstki w temperaturze 108°C, wprowadzane są przez powierzchnie reprezentujące palnik, z wykorzystaniem rozkładu Rosin-Rammler, z końcową liczbą 2357 cząstek. Dla ścian komory paleniskowej założono funkcję DPM typu jet-film, udostępniając możliwość lokalizacji styku kropel reagenta na ich powierzchni. Dla powierzchni wylotu z komory spalania i leja żużlowego wybrano opcje ucieczki cząstek DPM. Temperatura ścian została ustalona na 180 °C przy emisyjności ustawionej na wartość 0,7.

Powstawanie NO_X w oprogramowaniu Fluent, ograniczone jest do NO. W modelu wykorzystano mechanizmy termiczny i paliwowy do tworzenia tlenku azotu. Stężenia OH i O przyjęto w stanie równowagi cząstkowej, pośrednie związki azotu przyjęto jako HCN, NH₃ i

NO oraz zdecydowano, że azot zawarty w węglu stałym reaguje tylko do NO. Reagent wprowadzany jest w ilości odpowiadającej stosunkowi stechiometrycznemu 2 w postaci 10% roztworu mocznika z wodą poprzez wbudowany model atomizera metodą DPM.

Algorytm v-p	SIMPLE
Algorytm obliczeniowy v-p	Coupled/Rhie-Chow: Distance based
Model lepkości (turbulencji)	Realizable k-ε
	Species transport
	Volumetric reaction
Model interakcji chemicznej	Finite-Rate/Eddy-Dissipation
	Ideal-gas
	Cp mixing-law
	Discrete Ordinates
	Theta Divisions 4
Model radiacyjnej wymiany ciepła	Phi Divisions 4
	Theta Pixels 3
	Phi Pixels 3
Absorbcja gazów	Weighted sum of gray gases (WSGGM)
Spalania azaćaj stalaj wagla	Kinetic Diffusion
Sparame części stałej węgia	Single rate

Tab	7.6 Główne	założenia	modelu	numery	veznego	kotła	WP70
I ao.	7.0 Olowine	Laiozeina	moderu	numer	yezhego	Kotia	111/0

Tab. 7.7 Warunki brzegowe modelu kotła WP70

Miejsce	Parametr	Wartość
Wlot (Inlet)	Strumień powietrza	42 kg/s
	Rozdział powietrza:	
	Powietrze pierwotne	32%
	Powietrza wtórne I	28%
	Powietrze wtórne II	7%
	Powietrze OFA	32%
	Strumień paliwa	15,5 t/h
	Temperatura mieszanki pył/powietrze	108 °C
	Temperatura powietrza wtórnego	250 °C
	Koncentracja	0,307
	Intensywność turbulencji	10%
Wylot	Ciśnienie	-200 Pa
	Zapobieganie przepływowi wstecznemu	Tak
Ściany szczelne	Temperatura	150 °C
	Emisyjność	0,7

Parametr	Jednostka	Wartość
Liczba polidyspersji	-	1.08
Minimalna średnica	μm	1
Maksymalna średnica	μm	339
Średnia średnica	μm	
Liczba średnic	_	10

Tab. 7.8 Rozkład cząstek paliwa

Wyniki analizy numerycznej uwzględniają założenie o prawdopodobieństwie wystąpienia procesu korozyjnego warunkowanego obecnością związków amonowych na ścianach komory paleniskowej. Trajektoria cząstek roztworu reagenta oraz zobrazowane w formie konturów szybkości odparowania mocznika na ścianach kotła zostały przyjęte jako wizualne narzędzia weryfikacji docierania reagenta do ścian.

Weryfikacja modelu w zakresie rozkładu temperatury z danymi pochodzącymi z pomiarów obiektowych została przedstawiona w Tab. 7.9. Wyniki stanowią porównanie pomiarów temperatury z systemu DCS (Distributed Control System) z odpowiednimi wartościami uzyskanymi z symulacji CFD mierzonymi na poziomie 13200 mm (pierwszy poziom systemu SNCR).

Tab. 7.9 Porównanie wartości temperatur DCS z wynikami z CFD

Port	Temperatura DCS, K	Temperatura CFD, K
Ściana przednia	1027	992
Ściana prawa	1013	996
Ściana lewa	993	1034

Zestawiając ze sobą pomiary temperatury uzyskano średnie odchylenie 2,5% od pomiarów obiektowych, pozwalając stwierdzić, że pole temperatury jest stosunkowo zgodne z warunkami panującymi w komorze spalania obiektu rzeczywistego. Na rys. Rys. 7.5 i Rys. 7.6 przedstawiono odpowiednio kontury pola temperatury oraz stężenia O₂ i NO_x w przekroju przez komorę paleniskową. Poziomy palników oznaczono jako M4, M5, M6, zgodnie z symbolami młynów wentylatorowych zasilających każdy z poziomów palników.

Najwyższa temperatura wystąpiła na styku płomieni wydobywających się z palników, czyli w osi komory spalania, a konkretnie na poziomie środkowych palników (przekrój przez M5). gdzie zwiększoną emisję NO_X zauważono w obszarze strumienia palnika oraz w środku osi kotła nad palnikami. Rys. 7.6 wskazuje również na poprawne działanie systemu OFA, gdyż po jego zastosowaniu zwiększa się stężenie tlenu oraz realizowany jest pierwotny mechanizm redukcji NO_X.

Temperatura i średnie stężenie składników spalin w przekroju poprzecznym na wlocie do kwadratowego kanału za kotłem wynoszą: 890 °C, $O_2 = 3,67\%$, $CO = 5 \text{ mg/m}_n^3$, $CO_2 = 20,1\%$, $NO = 548 \text{ mg/m}_n^3$ przy 6% O_2 .



Rys. 7.5 Pole temperatury w przekroju poprzecznym i poziomym przez palniki



Rys. 7.6 Stężenia tlenu i tlenków azotu w przekroju przez palniki

Defekty materiału rur stwierdzono po okresie pracy kotła przy obciążeniu nominalnym, dla którego aktywny wtrysk reagenta odbywał się na 3-cim, najwyższym poziomie lanc. Dla tego poziomu zrealizowano obliczenia podstawowej pracy układu oraz przeprowadzono obliczenia dla dyszy pełnostożkowej o dużo wyższych stopniu atomizacji.

Zamontowany na końcu lancy atomizer (a), którego rozpylanie wspomagane jest powietrzem poprzez jego dodanie do roztworu przed jego wtryskiem do komory spalania, stanowi pierwotne rozwiązanie dozowania w reagenta. Drugą dyszą jest ciśnieniowa dysza wirowa (b) o pełnym stożkowym strumieniu atomizacji z równocześnie mniejszym zasięgu. Charakterystykę atomizacji dyszy w formie rozkładu średnic kropel oraz zasięg cząstek wydobywających się z dyszy przedstawiono na Rys. 7.7 oraz Rys. 7.8.



Rys. 7.7 Dystrybucja cząstek dla rozpatrywanych dysz



Rys. 7.8 Zasięg pojedynczej lancy w formie trajektorii cząstek roztworu mocznika barwiony jako średnica kropli, m

Dla wariantu podstawowego krople są znacznie większe, ich średni rozmiar wynosi około $d_{sc} = 3 \text{ mm}$, natomiast w przypadku dyszy wirowej jest to $d_{sc} = 0,39 \text{ mm}$. Otrzymany zasięg lanc (a) porównano z nagraniem dostarczonym z badań lanc.

Główny analizowany przypadek, nadmierny zasięg lanc, O ile w pierwszym przypadku mamy do czynienia ze zbyt dużym zasięgiem lancy, o tyle należy również zwrócić uwagę na odpowiednie pokrycie spalin reagentem. Zbyt mała atomizacja i prędkość wyrzutu cząstek może spowodować, że mocznik nie będzie miał możliwości pokrycia objętości spalin potrzebnej do skutecznej redukcji NO_X . Środkiem zaradczym może być wprowadzenie reagenta w wielu punktach na wielu poziomach, stanowiąc jedocześnie wyzwanie ekonomiczne, a zwłaszcza operacyjne.

Na Rys. 7.9 przedstawiono układ i lokalizację dysz na ostatnim, trzecim poziomie wtrysku.



Rys. 7.9 Umiejscowienie lanc wtryskowych mocznika na górnym, trzecim poziomie układu wtryskowego

Na Rys. 7.10 przedstawiono szybkość parowania mocznika na ścianach komory kotła z widokiem na ścianę tylną i prawą. Reagent wprowadzony przez lance w wariancie (a) natrafia na ścianę nieznacznie poniżej rejonu, który spowodował awarię pracy. W tych warunkach odparowanie mocznika następuje głównie na ścianach kotła, a nie jak w przypadku wariantu (b) w objętości spalin. Zgodnie z uzyskanym modelem, atomizacja i zasięg dyszy





znacznie wyższej wysokości i w mniejszym stopniu niż w wariancie (a).

Charakterystyka programu, jak również procesu powoduje, że redukcja NO_X, występuje dla cząstek całkowicie odparowanych. Kierując się wynikami obliczeń numerycznych można

stwierdzić, że dozowanie reagenta w wariancie a) pozwala polepszone jego odparowanie w objętości komory. Proces redukcji na ścianach, zgodnie z źródłami literaturowymi i przebiegiem reakcji (7.1), nie może zachodzić w sposób pozwalający całkowicie odparować roztworowi mocznika. Szczególnie biorąc pod uwagę fakt, że mocznik posiada wyższą temperaturę parowania niż woda, 133 °C i 100 °C odpowiednio. Ciągłość dozowania reagenta powoduje utrzymywanie osadu w stanie nasycenia roztworem zawierającym związki amonowe. Dostępność HCl w spalinach przy spalaniu węgla o zawartości chloru na poziomie 0,26% przyczyniać się może do wiązania chloru z amoniakiem, czego końcowym efektem jest proces korozji wżerowej na powierzchni rur. Model numeryczny nie zawiera w sobie rzeczywistej geometrii rur z jakich zbudowana jest komora paleniskowa (płaska ściana) oraz pomija opory przepływu związane z obecnością spieczonego na nich osadu. Nieuwzględnienie poszczególnych składowych nie posiada jednak parametrów wpływających na trajektorię cząstek w komorze paleniskowej.

Dla dyszy pełnostożkowej uzyskano wyniki porównywalne z górną granicą sprawności dla typowej instalacji SNCR wspomaganej metodami pierwotnymi. Skład spalin przeliczony na 6% O₂ dla każdego przypadku przedstawiono w Tab. 7.10.

Parametr	Jednostka	Wariant pracy SNCR		
		Bazowy	SNCR a)	SNCR b)
Temperatura, K	Κ	890	858	854
O_2	%	3,94	3,87	3,67
СО	mg/m ³ n	5	12	31
CO ₂	%	20,16	20,19	20,32
NO	mg/m ³ n	548	386	198
NH ₃	mg/m ³ n	<0.1	2	64
Sprawność SNCR	%	-	29	63

Tab. 7.10 Wyniki analizy CFD dla procesu odazotowania w kotle WP70

Analizując tabelę Tab. 7.10 widoczny jest wzrost zawartości CO, CO₂ i NH₃ w spalinach w wariancie b). Stężenie amoniaku w spalinach wzrasta przy zmianie końcówki lancy w związku z polepszeniem warunków do odparowania roztworu. Proces rozkładu mocznika charakteryzuje się pośrednim powstawaniem CO, który musi być jednocześnie uwzględniony w bilansie kotła. Powstały w reakcji tlenek węgla jest następnie utleniany, co powoduje wzrost stężenia CO₂ i jednoczesny spadek stężenia O₂. Spadek temperatury związany jest z wtryskiem roztworu mocznika z wodą, dokładniej z ilością energii potrzebnej do ogrzania i odparowania roztworu. Z obliczeń numerycznych wynika, że rodzaj zastosowanej dyszy na końcu lancy ma kluczowe znaczenie dla procesu odazotowania, a sama jego zmiana prowadzić może do zmniejszenia strumienia reagenta dozowanego do komory paleniskowej (w oparciu o uzyskane

skuteczności odazotowania oraz wzrost stężenia NH₃ w spalinach). Obliczenia zostały przygotowane dla pojedynczego obciążenia kotła oraz strumienia reagenta dozowanego do kotła, aby odzwierciedlić pracę układu w okresie wystąpienia awarii. Dla celów optymalizacyjnych słusznym jest wykonanie większej liczby punktów pracy kotła i instalacji SNCR.

Podsumowanie

W rozdziale przedstawiono informacje na temat zagrożenia korozją w kotle konwencjonalnej energetyki cieplnej na przykładzie kotła ciepłowniczego WP70 opalanego węglem kamiennym. Przedstawiono badania wstępne, obejmujące pomiar składu spalin warstwy przyściennej i analizę laboratoryjną składu osadów popiołowych, wykonane w zamiarze stwierdzenia rodzaju zachodzącego w komorze paleniskowej procesu ubytku materiału. Kierując się uzyskanymi danymi stwierdzono ryzyko docierania roztworu mocznika lub związków pośrednich jego rozkładu do powierzchni ogrzewalnych komory paleniskowej. Wykorzystując numeryczną mechanikę płynów odwzorowano proces dozowania reagenta do kotła, otrzymując pokrywające się z rzeczywistością miejsce docierania strugi roztworu. Implementacja rozwiązania mającego na celu zmniejszenie rozmiaru kropli, według obliczeń, stanowi o zmniejszeniu zagrożenia związanego z procesem korozji wżerowej.

Przedstawiony model został wykonany dla pojedynczego (nominalnego) obciążenia kotła. Dla zapewnienia bezpieczeństwa pracy SNCR zasadne jest przeprowadzenie obliczeń CFD w pełnym zakresie obciążeń, również przy spodziewanych zmianach jakości paliwa.

Stwierdzono, że podstawowym zabezpieczeniem przed korozją SNCR dla analizowanego typu instalacji jest taki dobór zasięgu lancy, aby reagent nie stykał się z zagrożoną powierzchnią. Prawidłowy przepływ reagenta powinien spełniać dwa warunki:

strumień ciekłego reagenta nie powinien docierać do obszaru, w którym temperatura spalin spada poniżej 700°C,

- strumień ciekłego reagenta powinien całkowicie odparować do fazy gazowej przed dotarciem do zagrożonej powierzchni.

8 PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Przeprowadzone badania eksperymentalne w skali laboratoryjnej oraz obiektowej, badania numeryczne poszczególnych elementów potwierdziły tezy postawione w pracy mówiące o konieczności indywidualnego podejścia do projektowania instalacji SNCR dla kotłów rusztowych oraz konieczności stosowania badań wstępnych obiektowych. Do najważniejszych wniosków z przeprowadzonych badań należą:

- Zastosowanie eżektora jako urządzenia wtryskowego reagent wiąże się z uzyskaniem głębszej penetracji spalin przez reagent,
- Proponowany system FJBS pozwala na dotrzymanie emisji NO_X dla rozpatrywanej jednostki energetycznej na poziomie standardów zawartych w IED,
- Przy maksymalnych obciążeniach kotła w komorze paleniskowej kotła występują warunki temperaturowe wychodzące poza okno temperaturowe metody SNCR, co sugeruje przeniesienie w skrajnych przypadkach punktów wtryskowych za feston kotła,
- Charakterystyka wzrostu temperatury w komorze paleniskowej jest liniowa do momentu osiągnięcia 25 MWt, świadcząc o osiągnięciu maksymalnego strumienia ciepła wymienianego w komorze paleniskowej i zwiększenia istotności wymiany ciepła w II i III ciągu kotła,
- Dla uzyskania redukcji NO_X w pełnym zakresie pracy kotła wymagany jest wielopoziomowy, kaskadowy system wtrysku reagenta,
- Przy maksymalnych obciążeniach i przeciążeniu wtrysk reagenta przez pojedynczy poziom instalacji wymaga nieliniowego wzrostu strumienia reduktanta w celu uzyskania limitów emisji IED,
- Badania numeryczne wskazały na konieczność zastosowania, przy maksymalnym obciążeniu kotła, większej ilości punktów wtryskowych w poziomie,
- Warunki temperaturowe kotła w przestrzeni pomiędzy pęczkami podgrzewacza drugiego ciągu pozwalają na bezinwazyjny montaż reaktora SCR, który stanowić może reduktor NH₃ wytworzonego przy wtrysku reagenta SNCR,
- Zastosowanie instalacji SNCR bazującej na moczniku może wiązać się z ryzykiem dla jednostki kotłowej w postaci wystąpienia wzmożonego procesu korozyjnego w przypadku niekontrolowanego zasięgu lanc systemu dozowania,

- Dla instalacji bazujących na wodnym wtrysku reagenta zalecane jest stosowanie metod monitoringu ryzyka korozji lub okresowe pomiary grubości ścian membranowych,
- Zastosowanie powietrza sprężonego jako medium napędowe systemu SNCR niesie za sobą przewagę ekonomiczną w porównaniu do zasilania systemu wodą demineralizowaną.

SPIS TABEL

Tab. 1.1 Poziomy emisji NOx do powietrza ze spalania węgla kamiennego lub brunatnego	.11
Tab. 4.1 Modele turbulencji w programie ANSYS Fluent	.50
Tab. 4.2 Główne założenia modelu numerycznego	.55
Tab. 4.3 Ustawienia dla równań modelu spalania	.55
Tab. 4.4 Warunki brzegowe	.56
Tab. 4.5 Porównanie wartości temperatury uzyskanych z pomiarów i CFD	.58
Tab. 4.6 Warunki brzegowe i właściwości płynu	.66
Tab. 4.7 Ustawienia dla równań modelu eżektora	.66
Tab. 4.8 Modele turbulencji użyte w analizie CFD eżektora	.67
Tab. 4.9 Błędy względne z porównania modeli turbulencji	.69
Tab. 4.10 Proces rozpadu mocznika w dwóch krokach	.75
Tab. 4.11 Uproszczony mechanizm SNCR dla amoniaku w siedmiu krokach	.75
Tab. 4.12 Ustawienia modelu NO _X dla WR-25	.75
Tab. 4.13 Parametry dozowania reagenta do komory paleniskowej w modelu CFD	.76
Tab. 4.14 Temperatura na wylocie z komory paleniskowej oraz czas przebywania cząstek w	V
kotle	.77
Tab. 5.1 Wyniki testów obiektowych dla 25-26 MWt	.83
Tab. 5.2 Wyniki testów obiektowych dla średniej mocy 26 MWt	.84
Tab. 5.3 Wyniki testów obiektowych dla średniej mocy 28 MWt	.85
Tab. 5.4 Średnie emisji i stopień redukcji NO $_{ m X}$ podczas testów obiektowych dla średniej mo	эсу
29 MWt, seria I	.86
Tab. 5.5 Średnie emisji i stopień redukcji NO $_{ m X}$ podczas testów obiektowych dla średniej mo	эсу
29 MWt seria II	.87
Tab. 5.6 Średnie emisji i stopień redukcji NO_X podczas testów obiektowych dla średniej mo	эсу
29 MWt seria III	.88
Tab. 5.7 Porównanie skuteczności KN i KR z badań SCR przy obciążeniu 41 i 64%1	04
Tab. 5.8 Porównanie skuteczności KN i KR z badań SCR przy obciążeniu 95%1	107
Tab. 6.1 Wyniki symulacji numerycznej dla rozszerzenia 4-tego poziomu FJBS o dodatkow	/e
eżektory1	09
Tab. 6.2 Zmiany temperatury pomiędzy 1 a 2 poziomem portów, 12,5 MWt1	11
Tab. 6.3 Zmiany temperatury pomiędzy 2 a 3 poziomem portów, 12,5 MWt1	11
Tab. 6.4 Zmiany temperatury pomiędzy 1 a 2 poziomem portów (punkty 2 i 5), 29 MWt 1	12
Tab. 6.5 Porównanie ekonomiczne zastosowania FJBS i SNCR bazującego na wodzie	
demineralizowanej1	16
Tab. 7.1 Projektowe parametry pracy kotła WP-70 1	119
Tab. 7.2 Parametry paliwa spalanego w kotle WP-701	119
Tab. 7.3 Plan pomiaru emisji w warstwie przyściennej1	121
Tab. 7.4 Wyniki pomiaru składu gazu w warstwie przyściennej 1	121
Tab. 7.5 Wyniki analizy widma EDS dla poszczególnych próbek osadów1	123
Tab. 7.6 Główne założenia modelu numerycznego kotła WP701	126
Tab. 7.7 Warunki brzegowe modelu kotła WP701	126
Tab. 7.8 Rozkład cząstek paliwa1	127
Tab. 7.9 Porównanie wartości temperatur DCS z wynikami z CFD1	127
Tab. 7.10 Wyniki analizy CFD dla procesu odazotowania w kotle WP701	131

SPIS ILUSTRACJI

Rys. 1.1 Schemat formowania NO z azotu zawartego w paliwie	. 14
Rys. 1.2 Zależność koncentracji formowania NO _X w zależności od temperatury dla	
poszczególnych mechanizmów przy spalaniu węgla [6]	. 17
Rys. 1.3 Schemat procesu stopniowania powietrza	. 19
Rys. 1.4 Schemat procesu stopniowania paliwa i powietrza	. 20
Rys. 1.5 Struktura wypełnień katalitycznych a) typu plastra miodu (honeycomb) b) blaszan	ιy
[]	. 22
Rys. 1.6 Układ przepływowy High-dust SCR na podstawie [17]	. 23
Rys. 1.7 Układ High-dust [20]	. 24
Rys. 1.8 Układ Low-dust [20]	. 24
Rys. 1.9 Układ Tail-end [20]	. 25
Rys. 1.10 Porównanie krzywych zależności skuteczności metody SNCR opartej o wtrysk	
mocznika od temperatury [25]	. 26
Rys. 1.11 Porównanie krzywych zależności skuteczności metody SNCR opartej o wtrysk	
amoniaku od temperatury [25]	. 26
Rys. 1.12 Skuteczność odazotowania w funkcji temperatury [26]	. 27
Rys. 1.13 Układ technologiczny SNCR na podstawie [17]	. 28
Rys. 1.14 Sprawność redukcji NO _X i optymalna temperatura reakcji SNCR z i bez dodatku	
metali alkalicznych [39]	. 32
Rys. 1.15 Układ a) ROFA oraz b) ROTAMIX zainstalowany na kotle BP-1150 []	. 33
Rys. 1.16 Lanca wtryskowa Yara [31]	. 34
Rys. 1.17 Umbrella-SNCR firmy GE Power [33]	. 35
Rys. 1.18 a) rura perforowana EcoTube oraz b) zasada działania technologii EcoTube [32].	. 35
Rys. 3.1 Sylwetka kotła WR-25	. 40
Rys. 3.2 Miejsca odgięć w ekranach ścian bocznych wykorzystane do pomiaru temperatury	У
	. 42
Rys. 3.3 Temperatura w komorze paleniskowej na poziomie 2480 mm dla 29 MWt	. 43
Rys. 3.4 Temperatura w komorze paleniskowej na poziomie 3580 mm dla 29 MWt	. 43
Rys. 3.5 Jednostka FJBS z wyszczególnieniem elementów technologicznych	. 44
Rys. 3.6 Lokalizacja jednostek FJBS na ścianach kotła w wersji 3 poziomów wtrysku	. 45
Rys. 4.1 Metoda FVM bazująca na obliczaniu a) w środku objętości kontrolnej i b) w węzła	ach
[]	. 48
Rys. 4.2 Siatka numeryczna dla modelu WR25	. 56
Rys. 4.3 Rozkład (a) temperatury oraz (b) prędkości w przekroju centralnym kotła WR-25,	°C
	. 57
Rys. 4.4 Rozkład (a) stężenia NO oraz (b) O ₂ w przekroju centralnym kotła WR-25	. 57
Rys. 4.5 Izopowierzchnie temperatury - kolor seledynowy 920 °C, kolor szary 1100 °C	
ograniczające okno temperaturowe metody SCNR	. 59
Rys. 4.6 Sylwetka kotła z zainstalowanym 4-tym poziomem dysz FJBS	. 59
Rys. 4.7 Schemat pomiaru rozpływu powietrza z eżektora	. 62
Rys. 4.8 Sposoby traktowania przepływu w okolicy ścian	. 63
Rys. 4.9 Siatka numeryczna eżektora oraz przestrzeni pomiarowej	. 65
Rys. 4.10 Wykres analizy elementów siatki wobec (a) jakości ortogonalnej (ang. orthogona	ıl
quality) oraz (b) skośności (ang. Skewness)	. 65
Rys. 4.11 Wartości prędkości przepływu powietrza mierzonej oraz z CFD w odległości 0,5	m
od wylotu ze strumienicy	. 68
Rys. 4.12 Wartości prędkości przepływu powietrza mierzonej oraz z CFD w odległości 1 m	n
od wylotu ze strumienicy	. 68

Rys. 4.13 Wartości prędkości przepływu powietrza mierzonej oraz z CFD w odległości 1,5 m od wylotu ze strumienicy.
Rys. 4.14 Lokalizacja parametru zmienianego l _s w geometrii CFD (a) oraz eżektor zabudowany w kotle
Rys. 4.15 Zależność współczynnika zassania i wskaźnika pędu dla zmiennej lokalizacji wlotu
Rys. 4.16 Zależność prędkości na wylocie eżektora w funkcji temperatury zasysanego
medium (otoczenia)
Rys. 4.17 Zależność Er i MR eżektora w funkcji temperatury zasysanego medium
Rys. 4.19 Emisja NO w przekroju centralnym kotła, przekroju przez 4 poziom FJBS oraz w lokalizacji festonu dla bazowej pracy kotła
Rys 4 20 Emisia NO w przekroju centralnym kotła przekroju przez 4 poziom FIBS oraz w
lokalizacii festonu przy dozowaniu 27 4 kg/h mocznika 32 5%
Rys. 4.21 Emisia NO w przekroju centralnym kotła, przekroju przez 4 poziom EIBS oraz w
lokalizacii festonu przy dozowaniu 54.8 kg/h mocznika 32.5%
Rvs. 4.22 Emisia NO w przekroju centralnym kotła, przekroju przez 4 poziom FJBS oraz w
lokalizacji festonu przy dozowaniu 82,2 kg/h mocznika 32,5%
Rys. 4.23 Wykres zależności emisji NO _X , NH ₃ oraz skuteczności SNCR od strumienia
reagenta
Rys. 5.1 Emisja z kotła przy zmianach strumienia reagenta dla 25 MWt
Rys. 5.2 Emisja z kotła w trakcie badań FJBS dla średniej mocy 25-26 MWt
Rys. 5.3 Emisja z kotła w trakcie badań FJBS dla średniej mocy 28 MWt85
Rys. 5.4 Emisja z kotła w trakcie badań FJBS dla średniej mocy 29MWt, seria I86
Rys. 5.5 Emisja z kotła w trakcie badań FJBS dla średniej mocy 29 MWt seria II
Rys. 5.6 Emisja z kotła w trakcie badań wpływu powietrza mieszającego dla średniej mocy 29 MWt seria III
Rys. 5.7 Projektowana (a) stacja dozująca z opomiarowaniem oraz (b) stacja docelowa90
Rys. 5.8 Rzut na lewą ścianę kotła z projektowanym systemem FJBS91
Rys. 5.9 Rzut na prawą ścianę kotła z projektowanym systemem FJBS91
Rys. 5.10 Kolektory sprężonego powietrza a - chłodzącego oraz b – mieszającego z
elektrozaworami zlokalizowane na ścianie lewej kotła
Rys. 5.11 (a) Mieszalnik reagenta i (b) zawory reagenta wraz z napędami elektrycznymi93
Rys. 5.12 Ekran układu sterującego instalacji
Rys. 5.13 Krzywe zużycia reagenta w funkcji mocy
Rys. 5.14 Emisja z kotła pracującego z niskim obciązeniem i włączonym systemem FJBS95
Rys. 5.15 Konsumpcja mocznika oraz powietrza sprężonego uzależniona od mocy kotła pracującego w zakresie drugim96
Rys. 5.16 Emisja z kotła pracującego ze średnim obciążeniem i włączonym systemem FJBS
Rys. 5.17 Konsumpcja mocznika oraz powietrza sprężonego uzależniona od mocy kotła pracującego w zakresie drugim
Rys. 5.18 Emisja z kotła pracującego z wysokim obciążeniem i włączonym systemem FJBS
Rys. 5.19 Konsumpcja mocznika oraz powietrza sprężonego uzależniona od mocy kotła pracujacego w zakresie trzecim
Rys. 5.20 Wizualizacja umieszczenia katalizatora (a) oraz wyniki pomiarów temperatury w przestrzeni zabudowy (b)
Rys. 5.21 Wkłady katalityczne z układem pomiarowym w kanale spalin

Rys. 5.22 Emisja na wylocie z komina z okresu badań SCR dla obciążenia 41 i 64% wartości nominalnej
Rys. 5.23 Emisja przed i za katalizatorem nowym KN przy średniej mocy 18,5 MWt - temperatura spalin ok. 300 °C
Rys. 5.24 Emisja przed i za katalizatorem regenerowanym KR przy średniej mocy 18,5 MWt - temperatura spalin ok. 300 °C
Rys. 5.25 Emisja na wylocie z komina z okresu badań SCR dla obciążenia 95% wartości nominalnej
Rys. 5.26 Emisja przed i za katalizatorem nowym KN przy wysokiej mocy 28 MWt - średnia temperatura spalin blisko 400 °C
Rys. 5.27 Emisja przed i za katalizatorem regenerowanym KR przy średniej mocy 28 MWt - średnia temperatura spalin blisko 400 °C 106
Rys. 6.1 Rozmieszczenie dodatkowych dysz na 4-tym poziomie FJBS 108
Rys. 6.2 Lokalizacja portów pomiarowych na ścianie lewej kotła WR-25 109
Rys. 6.3 Pole temperatury na poziomie a) 1,45 m, b) 2,55 dla pomiarów przy 13 MWt 110
Rys. 6.4 Pole temperatury na poziomie a) 1,45 m, b) 2,55 m dla pomiarów przy 29 MWt 111
Rys. 6.5 Wartości temperatur mierzonych termoelementami osłoniętymi na wysokości dysz
FJBS na ścianie prawej []112
Rys. 6.6 Wartości temperatur mierzonych termoelementami osłoniętymi na wysokości dysz
FJBS na ścianie lewej [83] 113
Rys. 6.7 Aproksymacja pola temperatury, °C na poziomie 1,45 m dla obciążenia a) 19 oraz b)
21 MWt
Rys. 6.8 Aproksymacja pola temperatury, °C na poziomie 1,45 m dla obciążenia a) 23 oraz b) 25 MWt
Rys. 7.1 Rury komory paleniskowej objęte procesem korozji wżerowej 120
Rys. 7.2 Próbki osadu pobrane z powierzchni rur oraz ich zdjęcia SEM 122
Rys. 7.3 Pomiar stężenia NH ₃ w warstwie przyściennej przy a) czynnej pracy instalacji SNCR
b) wyłączonej instalacji SNCR 124
Rys. 7.4 a) geometria i b) siatka reprezentująca przekrój przez płaszczyznę palników 125
Rys. 7.5 Pole temperatury w przekroju poprzecznym i poziomym przez palniki 128
Rys. 7.6 Stężenia tlenu i tlenków azotu w przekroju przez palniki 128
Rys. 7.7 Dystrybucja cząstek dla rozpatrywanych dysz 129
Rys. 7.8 Zasięg pojedynczej lancy w formie trajektorii cząstek roztworu mocznika barwiony jako średnica kropli, m
Rys. 7.9 Umiejscowienie lanc wtryskowych mocznika na górnym, trzecim poziomie układu
wtryskowego 130
Rys. 7.10 Odparowanie mocznika w kg/s na ścianach komory spalania w wariancie pracy
dyszy a) podstawowej i b) pełnostożkowej dla wszystkich punktów wtrysku 130

LITERATURA

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2015/2193 z dnia 25 listopada 2015 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania. https://eur-lex.europa.eu/
- [3] Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów.
- [4] Haagen-Smit A. J.: Ind. Eng. Chem. 1952, 44, 6, 1342–1346, https://doi.org/10.1021/ie50510a045
- [5] https://www3.epa.gov/region1/airquality/nox.html
- [6] Pronobis M.: Modernizacja kotłów energetycznych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2002.
- [7] Pronobis M.: Environmentally Oriented Modernization of Power Boilers, Chapter 4, Reduction of nitrogen oxide emissions
- [8] Zeldovich, Y. B.: The Oxidation of Nitrogen in Combustion Explosions, Acla Physicochimica U.S.S.R, 1946
- [9] Malte P.C., Pratt D.T.: Measurements of Atomic Oxygen and Nitrogen Oxides in Jet Stirred Combustion. Fifteenth Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1975: 1061-1070
- [10] McKee C., Mortimer m.: The effect of temperature on the rate of a chemical reaction.
 W: Chemical Kinetics and Mechanism. Royal Society of Chemistry, 2002, s. 66. DOI: 10.1039/9781847557803-00065
- [11] Fenimore C.P.: Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. Symposium (International) on Combustion. 1971, 13: 373-380
- [12] Mertens J. D., Dean A. J., Hanson R. K., and Bowman C. T.: Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1992: 701.
- [13] Szkarowski A.: Technologia redukcji emisji NO_X metodą dozowanego skierowanego balastowania płomienia. https://ros.edu.pl/images/roczniki/archive/pp_2001_003.pdf
- [14] Pronobis M.: Modernizacja kotłów energetycznych, PWN, Warszawa, 2017.
- [15] Miller B. G.: Emission Control Strategies for Power Plants, Clean Coal Engineering Technology, 2011
- [16] Duo et al.: Can. J. Chem. Eng, 1992, 70: 1014-1020.
- [17] Sorrels JL., Randall DD., Schaffner KS., Richardson Fry C. EPA Air Pollution Control Cost Manual, Chapter 2, Selective Catalytic Reduction, June 2019.
- [18] Steam: Its Generation and Uses. Babcock & Wilcox.
- [19] Ye, B., Jeong B., Lee Mj. et al.: Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NOx reduction in industrial applications: stationary sources. Nano Convergence, 2022, 9, 51. https://doi.org/10.1186/s40580-022-00341-7
- [20] Nova I., Beretta A., Groppi G., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P.: 6 Monolithic Catalysts for NO x Removal from Stationary Sources, 2005. DOI: 10.1201/9781420028003.ch6
- [21] Du Y., Wang Ch., Lv Q., Deng L., Che D.: Influence of sodium on deactivation and regeneration of SCR catalyst during utilization of Zhundong coals, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering 11, 2016, p. 973-980
- [22] Du Y., Yang G., Chen Y., Ran J., Zhang L.: The different poisoning behaviors of various

alkali metal containing compounds on SCR catalyst, Applied Surface Science **392**, 2017, p. 162-168

- [23] LOW-DUST SCR system experience for coal fired boilers. Hitachi America Ltd.
- [24] Kordyaczny H., Śpiewak I.: Nowoczesne technologie odazotowania spalin dla przemysłu i energetyki a zmieniające się regulacje środowiskowe. Rafako S.A
- [25] Pronobis M., Wejkowski R., Jagodzińska K., Kress T.: Simplified method for calculating SNCR system efficiency, E3S Web of Conferences 14, 2017, p. 1-10.
- [26] Von der Heide B.: Advanced SNCR Technology for Power Plants. POWER-GEN International Las Vegas, December 2011
- [27] Institute of Clean Air Companies (ICAC). Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR) for controlling NOx Emissions; White Paper. Prepared by the SNCR Committee of ICAC. February 2008
- [28] Ruszak M. et al.: The application of RANS CFD for design of SNCR technology for a pulverized coal-fired boiler. Polish Journal of Chemical Technology, 19, 2, 101-106. 10.1515/pjct-2017-0035
- [29] The Cadmus Group, Inc., Bechtel Power Corporation, and Science Applications International Corporation: Selective Noncatalytic Reduction for NOx Control on Coal-Chapter 1 – Selective Noncatalytic Reduction 1-65 fired Boilers, Draft Report. Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency. May 1998
- [30] Teuber Z., Motyczyńska T.: SNCR niekatalityczna metoda redukcji NO_X dla dużych bloków energetycznych [SNCR the non-catalytic reduction of NOx emissions for big power plants] (11th International Conference on Boiler Technology, Szczyrk, 2010)
- [31] Aleksik A.: Redukcja tlenku azotu w przemysłowym spalaniu odpadów przy zastosowaniu wtrysku mocznika [Reduction of nitrogen oxide using urea injection in an industrial waste incineration] (PhD thesis, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, 1997)
- [32] Rini M.J., Nicholson J.A., Cohen M.B.: Evaluating the SNCR Process for Tangentially-Fired Boilers. Joint Symposium on Stationary Combustion NOx Control, Bal Harbor, Florida. May 24–27, 1993
- [33] Østberg M., Dam-Johansen K., Johnsson J.E.: Influence of mixing on the SNCR process Chem Eng Sci, 52, 1997, pp. 2511-2525
- [34] Kwiczala A.: Badania hybrydowego połączenia katalitycznej i niekatalitycznej redukcji tlenków azotu. Praca doktorska, Politechnika Śląska, 2021.
- [35] Bae S., Roh S., & Kim S.: NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process. Chemosphere. 65, 2006, 170-5. 10.1016/j.chemosphere.2006.02.040.
- [36] Javed M., Nimmo W., Mahmood A., Irfan N.: Effect of oxygenated liquid additives on the urea based SNCR process. Journal of environmental management. 2009, 90: 3429-35. 10.1016/j.jenvman.2009.05.021.
- [37] Yang W., Zhou J., Zhou Z., Chen Z., Liu J., Cen, K.: Action of oxygen and sodium carbonate in the urea-SNCR process. Combustion and Flame - COMBUST FLAME. 2009, 156: 1785-1790. 10.1016/j.combustflame.2009.06.008.
- [38] Ayoub, M., Irfan, M. F., & Yoo, K.-S.: Surfactants as additives for NOx reduction during SNCR process with urea solution as reducing agent. Energy Conversion and Management, 2011, 52(10): 3083–3088. https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2011.04.010
- [39] Hao J., Yu W., Lu P., Zhang Y., Zhu X.: The effects of Na/K additives and flyash on NO

reduction in a SNCR process. Chemosphere. 2014: 122. 10.1016/j.chemosphere.2014.11.055.

- [40] Yao T., Duan Y., Yang Z., Li Y., Wang L., Zhu C., Zhou Q., Zhang J., She M., Liu, M.: Experimental characterization of enhanced SNCR process with carbonaceous gas additives. Chemosphere. 2017 177. 10.1016/j.chemosphere.2017.03.004
- [41] Gramatyka F., Ostrowski P.: SJBS method of reducing NOx emissions from industrial steam boilers. Conference 'Power engineering and environment' Ostrava, 2009
- [42] https://www.kierunekenergetyka.pl/Resources/art/6084/bmp_5236ced6c6236.pdf
- [43] Blasiak W., Żmuda R., Kinal E.: Efekty rocznej pracy kotła BP-1150 w PGE ELEKTROWNIA OPOLE S.A po wyposażeniu go w instalacje usuwania NOX – ROFA i ROTAMIX.
- [44] https://www.yara.pl
- [45] https://www.icsco.eu
- [46] https://www.ge.com
- [47] Wejkowski R., Ostrowski.P, Kalisz S., Pronobis M., Szczypek W.: Zastosowanie Systemu DeNOx z wykorzystaniem napędów strumienicowych FJBS w kotle WR-25. XIV Konferencja Naukowo – Techniczna – Modernizacja kotłów rusztowych, Szczyrk 2017
- [48] Pitts W. M., Braun E., Peacock R. D., Mitler H. E., Johnsson E. L., Reneke P. A., Blevins, L. G.: Temperature uncertainties for bare-bead and aspirated thermocouple measurements in fire environments, Thermal Measurements: The Foundation of Fire Standards, Tsukuba, 2003
- [49] Moukalled F., Mangani L., Darwish M.: Review of Vector Calculus. In: The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics. Fluid Mechanics and Its Applications, vol 113. Springer, Cham. 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16874-6_2
- [50] Chen L., https://www.math.uci.edu/~chenlong/226/FVM.pdf
- [51] ANSYS FLUENT 12.0 User's Guide
- [52] Mätzing H., Ghermann H., Seifert H., Stapf D.: Modelling grate combustion of biomass and low rank fuels with CFD application. Waste management, 2018, 676-697.
- [53] Hussain A.: CFD modeling of grate furnace designs for municipal solid waste combustion. Asian transactions of Engineering 2012
- [54] Yin C et al.: Mathematical modeling, and experimental study of biomass combustion in a thermal 108 MW grate-fired boiler. Energy Fuels 2008, 22:1380e90
- [55] Świeboda T., Krzyżyńska R., Bryszewska-Mazurek A., Mazurek W., Czapliński T., Przygoda A.: Advanced approach to modeling of pulverized coal boilers for SNCR process optimization - review and recommendations. International Journal of Themofluids 2020
- [56] B. E. Launder, D. B. Spalding.: *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*. Academic Press, London, England, 1972
- [57] Caridi D., Couling D., Gharebaghi M., Gubba S., Irons R., Ma, L., Pourkashanian M., Pranzitelli A., Williams A.: Comparison of RANS and LES Turbulence Models for Predicting Air-coal and Oxy-coal Combustion Behaviours. Conference: 2nd Oxyfuel Combustion Conference, 2011
- [58] Tyliszczak A., Boguslawski A., Nowak D. Numerical simulations of combustion process in a gas turbine with a single and multi-point fuel injection system, Applied Energy 2016, 174:153-165

- [59] Mehrabian R., Obernberger I., Scharler R: 3D CFD modelling of solid biomass combustion in grate furnaces - IEA Bioenergy Task 32: Biomass Combustion and Cofiring, 2013
- [60] Goerner K., Klasen T.: Modelling, simulation and validation of the solid biomass combustion in different plants - Progress in Computational Fluid Dynamics Vol. 6, 2006 225-234
- [61] Collazo, J.; Porteiro, J.; Patiño, D.; Granada, E. Numerical Modeling of the Combustion of Densified Wood under Fixed-Bed Conditions. Fuel 2012, 93, 149–159.
- [62] Yin C, Rosendahl L, Clausen, Clausen S, L. Hvid S: Characterizing and modeling of an 88MW grate-fired boiler burning wheat straw: experience and lessons. Energy 2012;41:473e82
- [63] Rezeau A. Díez, L. I., Royo J., Díaz-Ramírez M.: Efficient Diagnosis of Grate-Fired Biomass Boilers by a Simplified CFD-Based Approach. Fuel Process. Technol. 2018, 171, 318-329
- [64] Zhou A., Xu H., Yang W., Tu Y., Xu M., Yu W., Boon S. K., Subbaiah P.: Numerical Study of Biomass Grate Boiler with Coupled Time-Dependent Fuel Bed Model and Computational Fluid Dynamics Based Freeboard Model. Energy Fuels 2018, 32 (9), 9493 – 9505
- [65] Modliński N.: Numerical simulation of SNCR (selective non-catalytic reduction) process in coal fired grate boiler. Energy 1 December 2015, 92:67e76. Part 1.
- [66] Blasiak W., Yang W. H., Dong W.: Combustion performance improvement of grate fired furnaces using Ecotube system, Journal of the Energy Institute, 2006, 79:2, 67-74, DOI: 10.1179/174602206X103530
- [67] Shiehnejadhesar A., Mehrabian R., Hochenauer C., Scharler R.: The Virtual biomass grate furnace an overall CFD model for biomass combustion plants. Energy Procedia August 2017, 120:516e23
- [68] Coppalle A. and Vervisch P.: The Total Emissivities of High-Temperature Flames. Combustion and Flame, 1983, 49:101-108
- [69] Smith T. F., Shen Z. F., Friedman J. N.: Evaluation of Coefficients for the Weighted Sum of Gray Gases Model. J. Heat Transfer, 104:602-608, 1982
- [70] Li A., Ahmadi G.: Dispersion and Deposition of Spherical Particles from Point Sources in a Turbulent Channel Flow. *Aerosol Science and Technology*, 16:209-226, 1992.
- [71] Saffman P. G.: The Lift on a Small Sphere in a Slow Shear Flow. J. Fluid Mech., 22:385-400, 1965
- [72] Hernik B.: Numerical simulation of In-Furnace Jet Boiler System combined with SNCR technology in the WR-40 boiler, International Conference on Boiler Technology, Szczyrk, Orle Gniazdo 27-28.10.2015
- [73] Kær S.K., Rosendahl L., Baxter L.L.: Towards a CFD-based mechanistic deposit formation model for straw-fired boilers. Fuel, 2016, 85, 833–848. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.08.016
- [74] Williams A., Backreedy R., Habib R., Jones J.M., Pourkashanian M.: Modelling coal combustion: The current position. Fuel, 2002, 81: 605–618. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00158-2
- [75] Barontini F.: Experimental and Numerical Investigation of a Small-Scale Fixed-Bed Biomass Boiler. Chemical Engineering Transactions, 2017
- [76] Litka R., Kalisz S.: Numerical modelling of a stoker furnace operated under indirect co-

firing of biomass, Chemical and Process Engineering, 201637(2).

- [77] Kruczek S.: Ktoły, konstrukcje i obliczenia. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. 2001
- [78] Schlichting H.: Boundary Layer Theory, ISBN 0-07-055334-3, 7th Edition, 1979
- [79] Baulch D. L., Drysdall D. D., Horne D. G., Lloyd A. C.: Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, volume 1,2,3. Butterworth, 1973
- [80] Hanson R. K., Salimian S.: Survey of Rate Constants in H/N/O Systems. In W. C. Gardiner, editor, Combustion Chemistry, page 361, 1984
- [81] Brouwer J., Heap M. P., Pershing D. W., and Smith P. J.: A Model for Prediction of Selective Non-Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia, Urea, and Cyanuric Acid with Mixing Limitations in the Presence of CO. In 26th Symposium (Int'l) on Combustion, The Combustion Institute, 1996
- [82] Rota R., Antos D., Zanoelo E. F., Morbidelli M.: Experimental and Modeling Analysis of the NOxOUT Process. Chemical Engineering Science, 57:27-38, 2002
- [83] Raport z ruchu próbnego instalacji FJBS. N-ergia Sp. z o.o. 2019
- [84] Groysman A.: Physicochemical Behavior of Engineering Materials in Ammonia and its Derivatives (Education Example)
- [85] Starostin M., Grinberg Dana A., Dinner O., Shter G. E., Grader G. S.: High-Temperature Corrosion of Stainless Steels and Ni Alloys During Combustion of Urea–Ammonium Nitrate (UAN) Fuel. Oxid Met (2017) 87:39–56 DOI 10.1007/s11085-016-9655-7.
- [86] Wu W., Wei B., Li G., Chen L., Wang J., Ma J.: Study on ammonia gas high temperature corrosion coupled erosion wear characteristics of circulating fluidized bed boiler," Engineering Failure Analysis, vol. 132, p. 105896, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.ENGFAILANAL.2021.105896
- [87] Ekholm K., Tuurna S., Yli-Olli S.: Boiler tube corrosion caused by urea injection of SNCR system. In Baltica XI: International Conference on Life Management and Maintenance for Power Plants VTT Technical Research Centre of Finland, 2019.
- [88] Kleemann M., Elsener M., Koebel M., Wokaun A., Hydrolysis of isocyanic acid on SCR catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 39, no. 11, pp. 4120– 4126, 2000, doi: 10.1021/IE9906161
- [89] Knol K. E., Bramer E. A., Valk M.: Reduction of nitrogen oxides by injection of urea in the freeboard of a pilot scale fluidized bed combustor.
- [90] Hernik B.: "Numerical Research of the Modification of the Combustion System in the OP 650 Boiler," Energies 2020, Vol. 13, Page 725, vol. 13, no. 3, p. 725, Feb. 2020, doi: 10.3390/EN13030725
- [91] Zhang X., Zhou J., Sun S., Sun R., Qin M.: Numerical investigation of low NOx combustion strategies in tangentially-fired coal boilers, Fuel, vol. 142, pp. 215–221, Feb.2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2014.11.026.
- [92] Jo H., Kang K., Park J., Ryu C., Ahn H., and Go Y.: Optimization of Air Distribution to Reduce NOx Emission and Unburned Carbon for the Retrofit of a 500 MWe Tangential-Firing Coal Boiler, Energies 2019, Vol. 12, Page 3281, vol. 12, no. 17, p. 3281, Aug. 2019, doi: 10.3390/EN12173281