

# Dostosowanie kotłów rusztowych do standardów emisyjnych tlenków azotu a jakość popiołu lotnego

*Influence of Secondary Low-NO<sub>x</sub> Emission Mode on Stoker Boiler Fly Ash Quality*

DOI: 10.15199/9.2020.6.1

IZABELLA MAJ  
PRZEMYSŁAW GARBACZ

**Słowa kluczowe:** kocioł rusztowy, popiół lotny, emisja NO<sub>x</sub>, SNCR, SCR

## Streszczenie

Ciepłownicze kotły rusztowe muszą być dostosowane do wymagań emisyjnych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska D.U. 2018 poz. 680 z dnia 1 marca 2018 r. Istniejące średnie obiekty ciepłownicze (MCP) zostaną objęte od 01.01.2025 r. nowymi limitami emisji tlenków azotu. Osiągnięcie podanych w ustawie emisji jest uwarunkowane zastosowaniem wtórnych metod redukcji NO<sub>x</sub>, dlatego pojawia się coraz więcej metod odazotowania spalin z kotłów rusztowych. Jest to jednak wciąż temat stosunkowo nowy, a nieprawidłowo działające instalacje deNO<sub>x</sub> są powodem problemów eksploatacyjnych, m.in. wzrost zawartości NH<sub>3</sub> w spalinach oraz popiele. Zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym popiół lotny może być użytecznym materiałem odpadowym z procesu spalania i znaleźć zastosowanie w branży budowlanej, musi jednak spełnić szereg wymagań. Jednym z nich jest zawartość amoniaku przypadająca na kilogram popiołu. Aby określić wpływ instalacji deNO<sub>x</sub> na stężenie amoniaku w produktach spalania (spalinach i popiele lotnym) sporządzono bilans związków amonowych w procesie odazotowania spalin metodą SCR emitowanych z kotła rusztowego WR-25 pracującego w jednej z polskich ciepłowni.

**Keywords:** stoker boilers, fly ash, NO<sub>x</sub> emission, SNCR, SCR

## Abstract

Stoker boilers have to be adapted to the emission requirements in accordance with the Regulation of Polish Ministry of the Environment (DU. 2018 item 680 of March 1, 2018). Existing Medium Combustion Plants (MCP) will be covered from 01.01.2025 with new emission limits for nitrogen oxides. Achievement of the emissions specified by law is strongly dependent on the use of secondary NO<sub>x</sub> reduction methods, which is why more and more denitrification methods dedicated to stoker boilers appear. However, this is still a relatively new topic on Polish energy market. DeNO<sub>x</sub> installation can be a reason of operational problems, including increase in NH<sub>3</sub> content in flue gas and fly ash. According to the principles of the circular economy, fly ash can be a useful material for application in construction industry, however it has to meet a number of requirements. One of them is ammonia content per kilogram of ash. For WR-25 grate boiler operating in one of the Polish heat plants a balance of ammonium compounds in the process of denitrification of flue gas by SCR method has been compiled. This procedure allows to determine the impact of deNO<sub>x</sub> installation on concentration of ammonia in combustion products (flue gas and fly ash).

© 2006-2019 Wydawnictwo SIGMA-NOT Sp. z o.o.  
All right reserved

## 1. Wprowadzenie

Kotły rusztowe opalane węglem stanowią ogromną część majątku wytwórczego w polskim ciepłownictwie. Jednak mimo ich dużej popularności nie przywiązywano wagi do rozwoju metod oczyszczania spalin emitowanych przez te kotły. Kotły rusztowe nie były wyposażone w żadne urządzenia do redukcji emisji tlenków azotu, stąd doświadczenia projektowe i eksploatacyjne w tym

zakresie są bardzo niewielkie. Rodzaj i sposób prowadzenia instalacji redukcji tlenków azotu ma bezpośredni wpływ na zawartość związków amonowych w popiele i spalinach (tzw. poślizg amoniaku, ang. ammonia slip). Nadmierna zawartość amoniaku w popiele lotnym stanowi istotną wadę handlową. Popiół taki jest nieatrakcyjny dla odbiorcy i nie może być wykorzystany w budownictwie ze względu na uciążliwy zapach i potencjalną szkodliwość dla zdrowia.

Typowe stężenie tlenków azotu w spalinach z kotłów węglowych rusztowych wynosi 300-400 mg/m<sup>3</sup><sub>n</sub>. Jak wynika z obserwacji autorów oraz innych doświadczeń eksploatacyjnych stężenie to zależy głównie od sposobu prowadzenia kotła, a szczególnie od liczby wykorzystywanych stref podmuchu powietrza pierwotnego, prędkości

dr inż. **Izabella Maj**; osoba do kontaktu: izabella.maj@polsl.pl  
mgr inż. **Przemysław Garbacz**; przemyslaw.garbacz@polsl.pl  
Politechnika Śląska, Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych,  
Konarskiego 20, 44-100 Gliwice

TABELA. Porównanie wad i zalet technologii SNCR i SCR [5]-[8]

TABLE. Advantages and disadvantages of SNCR and SCR

Technologia	Zalety	Wady
SNCR	<ul style="list-style-type: none"> <li>- umożliwia redukcję NO<sub>x</sub> poniżej 180 mg/m<sup>3</sup>,</li> <li>- niskie koszty inwestycyjne</li> <li>- stosunkowo prosta konstrukcja,</li> <li>- nieskomplikowany montaż,</li> <li>- niskie zużycie energii</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- niższa skuteczność redukcji NO<sub>x</sub>,</li> <li>- wyższe zużycie reagenta,</li> <li>- wymaga utrzymania okna temperaturowego,</li> <li>- wymaga odpowiedniego sposobu wtrysku reagenta</li> </ul>
SCR	<ul style="list-style-type: none"> <li>- wyższa skuteczność redukcji NO<sub>x</sub> (do 80-95%),</li> <li>- umożliwia redukcję NO<sub>x</sub> poniżej 100 mg/m<sup>3</sup>,</li> <li>- niższe zużycie reagenta,</li> <li>- niższy poziom amoniaku w spalinach</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- katalizator jest mało odporny na zanieczyszczenie popiołem lotnym, zatrucie metalami ciężkimi, erozję,</li> <li>- montaż katalizatora często wymaga zmian konstrukcyjnych w ciągu spalinyowym,</li> <li>- wyższe koszty inwestycyjne (nawet czterokrotnie w porównaniu do SNCR)</li> </ul>

posuwu rusztu i wysokości warstwy węgla na ruszcie [1]. Wśród mechanizmów powstawania tlenków azotu (mechanizm termiczny, mechanizm szybki, tzw. prompt oraz mechanizm paliwowy) w kotłach rusztowych największe znaczenie ma ten ostatni. Jest to mechanizm utleniania azotu zawartego w związkach organicznych w paliwie. Z danych literaturowych wynika, że mechanizm paliwowy jest dominujące głównie przy niskich wartościach temperatury spalania, a więc warunków typowych pracy kotłów rusztowych. Według dostępnym danych w temperaturze poniżej 1200°C 95% emisji NO<sub>x</sub> pochodzi z azotu paliwowego [2]-[4].

## 2. Metody redukcji tlenków azotu w spalinach z kotłów rusztowych

Rozporządzenie Ministra Środowiska D.U. 2018 poz. 680 z dnia 1 marca 2018 r. wprowadziło nowe wymagania dotyczące emisji oraz jej monitoringu w wypadku średnich obiektów spalania energetycznego. W wyniku wdrożonego dokumentu istniejące średnie obiekty ciepłownicze (MCP) zostaną objęte od 01.01.2025 r. nowymi limitami. Osiągnięcie podanych w ustawie limitów jest uwarunkowane zastosowaniem wtórnych metod redukcji NO<sub>x</sub>, a więc metody selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) lub katalitycznej (SCR). Wybór metody zależy od szeregu czynników ekonomiczno-eksploatacyjnych (tab.).

W związku z koniecznością dostosowania ciepłowniczych kotłów rusztowych do wymagań emisyjnych pojawia się coraz więcej rozwiązań instalacji przeznaczonych do usuwania tlenków azotu. Zazwyczaj wykorzystują one metody niekatalityczne, ze względu na niższe koszty inwestycyjne. Kompleksowa metoda projektowania instalacji SNCR do kotłów rusztowych została przedstawiona w [1]. Umożliwia ona określenie parametrów konstrukcyjnych i eksploatacyjnych instalacji wraz z projektowaniem lanc wprowadzających reagent do kotła. Z kolei opracowana na Politechnice Śląskiej technologia FJBS (*Furnace Jet Boiler System*) wykorzystuje metodę SNCR oraz jej rozszerzenie o wkład katalityczny zlokalizowany w II ciągu kotła, tworząc układ hybrydowy – połączenie metod SNCR i SCR. Technologia FJBS wykorzystuje zespół wentylatorów strumienicowych składający się z 8 dysz wtryskowych umieszczonych na 4-ech poziomach komory paleniskowej kotła, przez które wtryskiwany jest wodny roztwór mocznika (jako reagent) oraz sprężone powietrze jako czynnik napędowy dysz wtryskowych. Określenia miejsca wtrysku reagenta przy nominalnej pracy kotła było wspomagane symulacją numeryczną. Przeprowadzono badania eksploatacyjne, które pozwoliły na dostosowanie działania

instalacji do pełnego zakresu pracy kotła (49-103%) oraz jej optymalizację [9]-[11].

## 3. Wpływ instalacji odazotowania spalin na zawartość amoniaku w popiele lotnym

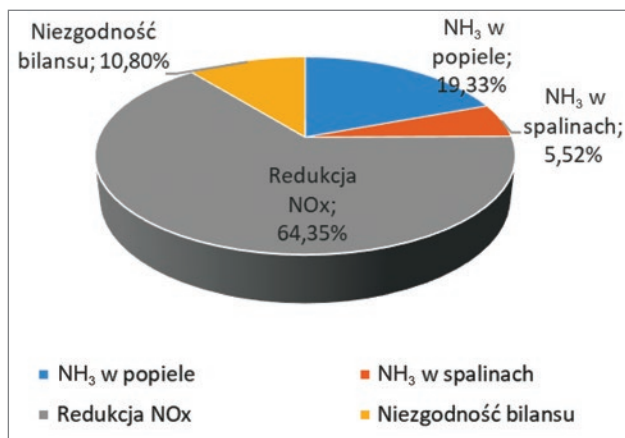
Problem odazotowania spalin w kotłach rusztowych jest stosunkowo nowym zagadnieniem, dlatego niewiele jest badań na temat wpływu instalacji deNO<sub>x</sub> na jakość popiołu lotnego.

Zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym popiół lotny może być użytecznym materiałem odpadowym z procesu spalania. Jest szeroko stosowany w branży budowlanej; badane są również inne sposoby jego wykorzystania w materiałach inżynierskich i budowlanych, takich jak tworzywa sztuczne, geokompozyty czy materiały ceramiczne. Jednak wykorzystanie popiołu lotnego związane jest ze spełnieniem szeregu wymagań, a jednym z nich jest zawartość amoniaku przypadająca na kilogram popiołu. Nieprawidłowo działająca instalacja deNO<sub>x</sub> wpłynie na szereg problemów eksploatacyjnych, m.in. przekroczenie dopuszczalnej zawartości NH<sub>3</sub> w spalinach oraz popiele.

W środowisku alkalicznym (beton, zaprawy itp.) amoniak jest uwalniany do otoczenia w postaci cząsteczkowej (gazowej) i jest przyczyną charakterystycznego, niepożądanego zapachu. Obecność związków amonowych w betonie nie wpływa niekorzystnie na jego właściwości, jednak stanowi niewątpliwą wadę handlową, szczególnie wtedy gdy beton ma być stosowany w pomieszczeniach zamkniętych. Obecnie brak jest oficjalnych norm zawartości amoniaku w popiele lotnym, lecz ich wprowadzenie wydaje się być kwestią czasu. W zależności od specyfikacji badanego miejsca (w tym wentylacji) stwierdzono, że zapach amoniaku nie jest wyczuwalny w przypadku popiołu lotnego zawierającego nie więcej niż 100 do 200 mg NH<sub>3</sub>/kg. Odbiorcy popiołu zazwyczaj przyjmują, że maksymalna zawartość amoniaku w popiele nie powinna przekraczać 100 mg NH<sub>3</sub>/kg (USA); pojawiają się także wartości niższe, do 50 mg NH<sub>3</sub>/kg (Niemcy). Jednak popiół z elektrowni wyposażonej w instalację SCR może zawierać do 2500 mg NH<sub>3</sub>/kg, co uniemożliwia jego zastosowanie w przemyśle budowlanym. Ograniczenie zawartości amoniaku w popiele lotnym jest więc korzystne z punktu widzenia zarówno producenta, jak i odbiorcy.

Najważniejsze parametry procesowe, które mają wpływ na sprawność procesu redukcji tlenków azotu oraz na ilość związków amonowych w popiele i spalinach to:

- Stosunek molowy reagenta do początkowego poziomu NO<sub>x</sub>,



Rys. Bilans związków amonowych w produktach spalania kotła WR-25 z instalacją SNCR

Fig. Ammonia compounds balance in WR-25 boiler with SNCR installation

- Temperatura reakcji (okno temperaturowe),
- Czas reakcji (czas przebywania reagentów w strefie kanału temperaturowego),
- Metoda i miejsce wprowadzenia reagenta do gazów spalinowych,
  - Rodzaj użytego reagenta i ewentualne dodatki,
  - Żądany stopień redukcji NO<sub>x</sub>,
  - Ilość węgla w popiele (niedopał),
  - Rodzaj i stopień zużycia katalizatora oraz miejsce jego montażu w ciągu spalinowym,
  - Skala instalacji.

Zawartość amoniaku i soli amonowych w popiele lotnym jest związana z ilością amoniaku obecnego w spalinach. Według danych literaturowych do 80% nieprzereagowanego amoniaku z SCR jest pochłanianie z popiołu lotnego [12]. W większości amoniak w popiele lotnym występuje w postaci soli amonowych (głównie siarczan amonu i dwusiarczan amonu). Występują również mniejsze ilości innych soli, takich jak chlorek amonu. Oprócz powstawania soli amonowych amoniak może również zostać zaadsorbowany powierzchniowo na węglu, jeśli znajduje się on w popiele. Reakcja węgla z amoniakiem występuje w temperaturze 200-400°C i prowadzi do przyłączenia grupy funkcyjnej na powierzchni węgla [12]. Znane są badania [13] pokazujące, że próbka popiołu zawierającego węgiel wykazała większy wychwyty amoniaku niż próbka niezawierająca węgla. Dodatkowo popiół z węgla wykazuje spadek pochłaniania amoniaku ze wzrostem temperatury, tzn. w niższej temperaturze więcej amoniaku przechodzi do popiołu, mniej do spalin [13].

#### 4. Bilans związków amonowych w procesie odazotowania spalin w kotle WR-25

Aby określić wpływ instalacji deNO<sub>x</sub> na stężenie amoniaku w produktach spalania (spalinach i popiele lotnym) zestawiono bilans związków amonowych w procesie odazotowania spalin metodą SNCR kotła rusztowego WR-25 pracującego w jednej z polskich ciepłowni. Do kotła podawano 40% roztwór wodny mocznika będący substratem w procesie odazotowania. Produktami były związki amonowe obecne w popiele i amoniak w postaci slipu w spalinach. W obliczeniach uwzględniono także stechiometryczną ilość mocznika zużytego w reakcji redukcji tlenków

azotu z poziomu 310 do 125 mg/m<sub>3n</sub>. Zawartość amoniaku oraz tlenków azotu w spalinach była mierzona w sposób on-line analizatorem FTIR marki Gaset. Udział amoniaku w popiele lotnym pobranym spod elektrofiltra został oznaczony metodą spektrofotometryczną wg normy PN-ISO 7150-1:2002. Dodatkowo określono niezgodność bilansu  $\delta$  jako różnicę między wejściowym i wyjściowymi strumieniami związków amonowych wyrażoną w procentach. Rozkład związków amonowych w procesie przedstawiono na rys.

Badania wykonane w kotle rusztowym WR-25 z instalacją SNCR pokazują, że 64,23% mocznika zostaje wykorzystane w reakcji redukcji tlenków azotu, 19,33% zostaje związane w popiele lotnym, a do 5,52% ilości unoszona jest w spalinach (przy niezgodności bilansu na poziomie 10,80%). Taki rozkład związków amonowych w produktach spalania odpowiada danym literaturowym i jest jasną informacją dla operatora instalacji, że nadmiar molowy reagenta znajdzie się w popiele.

#### 5. Podsumowanie

Wprowadzanie coraz bardziej restrykcyjnych norm dotyczących emisji tlenków azotu sprawia, że dotrzymanie jakości popiołu lotnego, wymaganej przez jego odbiorców z branży budowlanej, staje się trudniejsze. Znaczna zawartość amoniaku w popiele lotnym jest wadą handlową, która zniechęca odbiorców do wykorzystania popiołu. W związku z wymaganiami odbiorców konieczne wydaje się opracowanie nieenergochłonnej metody desorpcji NH<sub>3</sub> z popiołu. Dobór metody usuwania amoniaku z popiołu powinien uwzględniać wpływ poszczególnych związków występujących w popiele, jego skład pierwiastkowy oraz rozmiar cząstek popiołu na wpływ procesu desorpcji NH<sub>3</sub>. Większość obecnie znanych metod usuwania amoniaku z popiołu polega na procesach wysokotemperaturowych lub mieszaniu popiołu z wodą. Wpływa to na niską opłacalność usuwania amoniaku z popiołu i niewielkie zainteresowanie odbiorców popiołu. Dodatkowo badania desorpcji termicznej amoniaku z popiołu lotnego prowadzone na Politechnice Śląskiej pokazują, że desorpcja w pierwszej fazie (ok. 30 minut) jest procesem gwałtownym, który może stanowić zagrożenie dla osób pracujących przy instalacji, a także osób odpowiedzialnych za załadunek i transport, a nawet pobór próbek do analizy zawartości NH<sub>3</sub>, zwłaszcza w przypadku dużych, początkowych zawartości amoniaku w popiele wynikających z nieprawidłowo działającej instalacji odazotowania.

#### Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach projektu „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus” ([www.ccf.polsl.pl](http://www.ccf.polsl.pl)) finansowanym w programie TEAM-TECH Core Facility Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej.

#### LITERATURA

- [1] Krawczyk P. Metoda projektowania instalacji odazotowania spalin w technologii SNCR dla węglowych kotłów rusztowych. Prace Naukowe Mechanika z. 270. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej. Warszawa 2019.
- [2] Kordylewski W. Spalanie i Paliwa. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2005.
- [3] Hein K., G. ager: Results of combustion for the reduction of NO<sub>x</sub> emission. Combust. Model. Burn. Replace. Strateg. ASME, vol. 10, 1990.

- [4] C. Yin, A. Rosendahl, S. Kaer: Grate-firing of biomass for heat and power production. *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 34, no. 6, 2008.
- [5] Wrzesińska B., R. Krzywda, T. Wąsowski, P. Krawczyk, K. Badyda. 2015. „Technologia selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu pod kątem zastosowania jej w kotłach dla energetyki przemysłowej”. *Przemysł Chemiczny*, vol. 1 (4).
- [6] Brandenberger S., O. Krocher, A. Tissler, R. Althoff. 2008. “The state of the art in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts”. *Catal. Rev.* vol 50 (4).
- [7] Wejkowski R., W. Wojnar. 2018. “Selective catalytic reduction in a rotary air heater (RAH-SCR)”, *Energy* vol. 145.
- [8] Muzio L., G. Quartucy, J. Ciechanowicz. 2002. “Overview and status of post-combustion NO<sub>x</sub> control: SNCR, SCR and hybrid technologies”. *Int J. Environ. Pollut.*, vol. 17 (1/2).
- [9] Ostrowski P., R. Wejkowski, P. Garbacz, N. Pawelec. 2019. „Badania instalacji odazotowania spalin w kotle rusztowym w celu dostosowania emisji NO<sub>x</sub> do ustawowych wymagań”. *Rynek Energii* nr 6.
- [10] Pronobis M., R. Wejkowski, P. Ostrowski, P. Garbacz: „Zastosowanie systemu SNCR-SCR z wykorzystaniem napędów strumienicowych FJBS w kotle WR25. Modernizacja kotłów rusztowych. Dostosowanie kotłów rusztowych do standardów emisyjnych LCP oraz MCP”. XV Konferencja naukowo-techniczna 2019, Politechnika Śląska. Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych. Zakład Kotłów i Wytwornic Pary
- [11] Garbacz P., R. Wejkowski: „Numeryczne badania systemu FJBS w kotle rusztowym. Aktualne problemy budowy i eksploatacji kotłów.” Międzynarodowa XIII Konferencja Kotłowa ICBT 2018. Politechnika Śląska. Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych. Zakład Kotłów i Wytwornic Pary.
- [12] Brendel G., J. Bonetti, R. Rathbone, R. Frey Jr.: investigation of ammonia adsorption on fly ash due to installation of selective catalytic reduction systems. United States: N. p., 2000. Web. doi:10.2172/834465
- [13] Külaots I., Y. Gao, R. Hurt and E. Suuberg: Adsorption of Ammonia on Coal Fly Ash. 2011 International Ash utilization Symposium, Center of Applied Energy Research, University of Kentucky, paper #59.



## Forum Budowlane „Budownictwo Zrównoważone”

PŁOCK 3-4 lipca 2020

### Forum Budowlane Płock 2020 **2021** „Budownictwo zrównoważone”

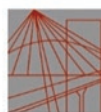
Termin: 3-4 lipiec 2020 r.

Miejsce: Płock

Organizatorzy:



**Politechnika  
Warszawska**  
FILIA W PŁOCKU



MAZOWIECKA  
OKRĘGOWA  
I Z B A  
INŻYNIERÓW  
BUDOWNICTWA

Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej wraz z Mazowiecką Okręgową Izbą Inżynierów Budownictwa, mając na uwadze kryzys spowodowany rozprzestrzenieniem się wirusa COVID-19 na terenie całego kraju, podjęły decyzję o przełożeniu zaplanowanego na **3-4 lipca Forum Budowlanego „Budownictwo Zrównoważone” Płock 2020 na rok następny**. Decyzja organizatorów z Politechniki Warszawskiej i Mazowieckiej Okręgowej Izby Inżynierów Budownictwa zrodziła się z głębokiej troski o bezpieczeństwo i zdrowie Uczestników wydarzenia oraz z możliwości osiągnięcia zakładanych celów naukowych, promocyjnych i integracyjnych.

Z uwagi na bogaty i społecznie istotny program naukowo-konferencyjny Forum, połączony z V Regatami Żeglarskimi o Puchar Przewodniczącego MOIIB, **Komitet Organizacyjny wstępnie określił, że Forum Budowlane w Płocku „Budownictwo zrównoważone” odbędzie się 2-3 lipca 2021 roku.**