

Instalacja do badania katalizatorów i procesu
redukcji tlenków azotu w spalinach z gazu
koksowniczego – na przykładzie projektu
*„Innowacyjna technologia redukcji zawartości NO_x
w spalinach z dużych źródeł spalania zasilanych
gazem koksowniczym”*

Piotr Żarczyński¹

Andrzej Strugała²

Wacław Janicki³

¹ ArcelorMittal Poland

² Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

³ Promont Sp. Z o.o.



ArcelorMittal



XXXV
Jubileuszowa

www.min-pan.krakow.pl/se

Konferencja

z cyklu: Zagadnienia surowców energetycznych
i energii w gospodarce krajowej

09-12.10.2022, Zakopane

Projekt pt. *„Innowacyjna technologia redukcji zawartości NOx w spalinach z dużych źródeł spalania zasilanych gazem koksowniczym”* współfinansowany w ramach umowy o dofinansowanie numer: "POIR.01.01.01-00-0496/18" podpisanej z Narodowym Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, poddziałanie 1.1.1



Fundusze Europejskie
Inteligentny Rozwój



**Rzeczpospolita
Polska**



Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju

Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego



Agenda

Podstawowe informacje o ArcelorMittal Poland

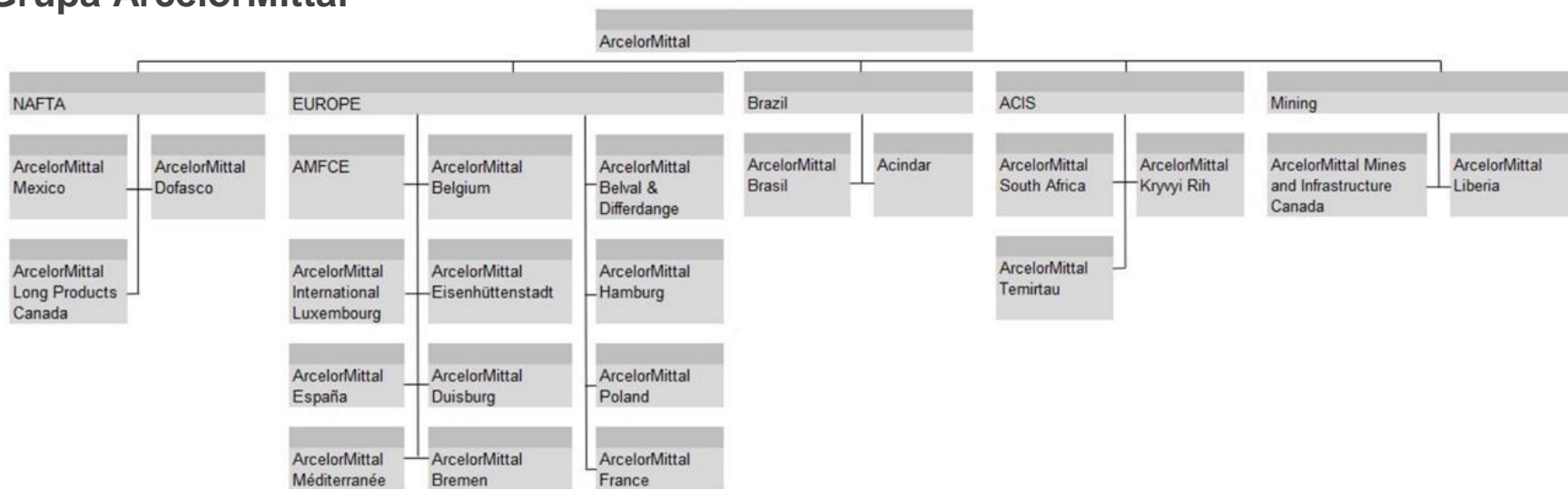
Geneza projektu badawczo-rozwojowego

Program badawczy

Główne wyniki

Wnioski

Grupa ArcelorMittal



AM Group jest największym światowym producentem stali:

- **Działalność produkcyjna w 16 krajach,**
- **Sprzedaż w ponad 155 krajach,**
- **158 tys. pracowników,**
- **Znacząca działalność R&D.**

Główne obszary działalności grupy ArcelorMittal (2021 r.)

- **Produkcja i sprzedaż stali: 62,9 mln ton,**
- **Znaczący producent rudy żelaza: 50,9 mln ton,**
- **Niemal pełna samowystarczalność w koks: 19,3 mln ton,**
- **Produkcja węgla koksowego i PCI,**
- **Lider w zakresie działalności R&D.**

Działalność badawczo-rozwojowo Grupy ArcelorMittal

Pozycja (za 2021)	Liczba	Centrum R&D	Zakres wsparcia:
Produkty ze znakiem towarowym	> 200	Hamilton, Kanada	produkty dla przemysłu budowlanego i samochodowego
		East Chicago, USA	produkty dla przemysłu samochodowego i energetyki
Aktywne patenty	724	Gandrange, Franja	produkcja prętów i drutów
Nowe produkty i rozwiązania	51	Esch-sur-Alzette, Luksemburg	budownictwo, stal konstrukcyjna
		Le Creusot, Franja	blachy specjalne, stale nierdzewne i stopowe
Centra R&D	11	Gent, Belgia	proces metalurgiczny, produkty dla energetyki i branży elektrycznej
Personel badawczy	> 1500	Maizières Auto, Francja	produkty dla przemysłu samochodowego
Programy badawcze w toku	> 150	Maizières Packaging, Francja	rozwiązania w obszarze pakowania produktów, procesów technologicznych, górnictwa, produktów dla przemysłu samochodowego
		Avilés, Hiszpania	Procesy techniczne i ekonomiczne w przedsiębiorstwach
Analizy LCA	37	Kraj Basków	Budownictwo
		Tubarão, Brazylia	Innowacje w produktach stalowych dla przemysłu samochodowego, energetyki, budownictwa, przemysłu maszynowego i AGD

ArcelorMittal Poland – kim jesteśmy?

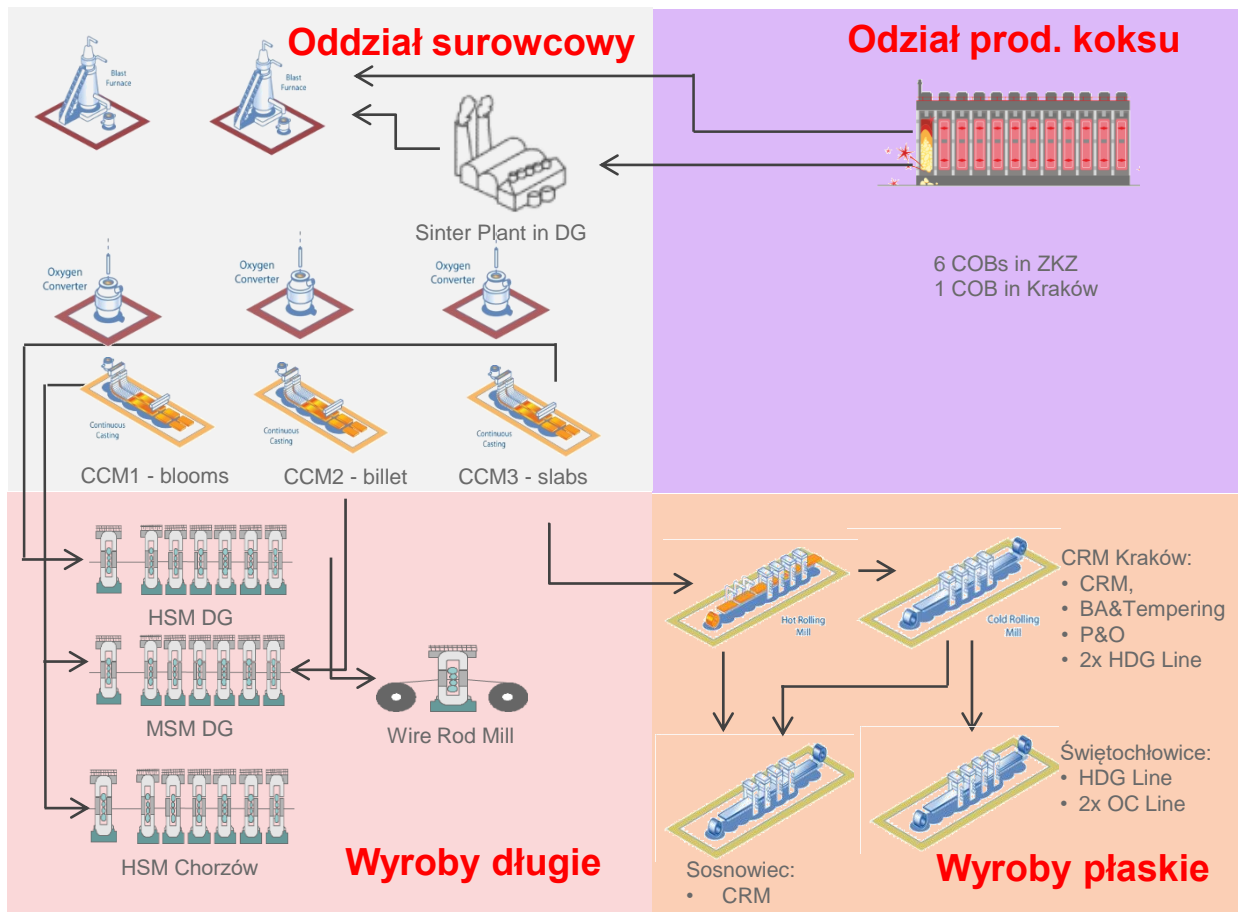
Podstawowe informacje:

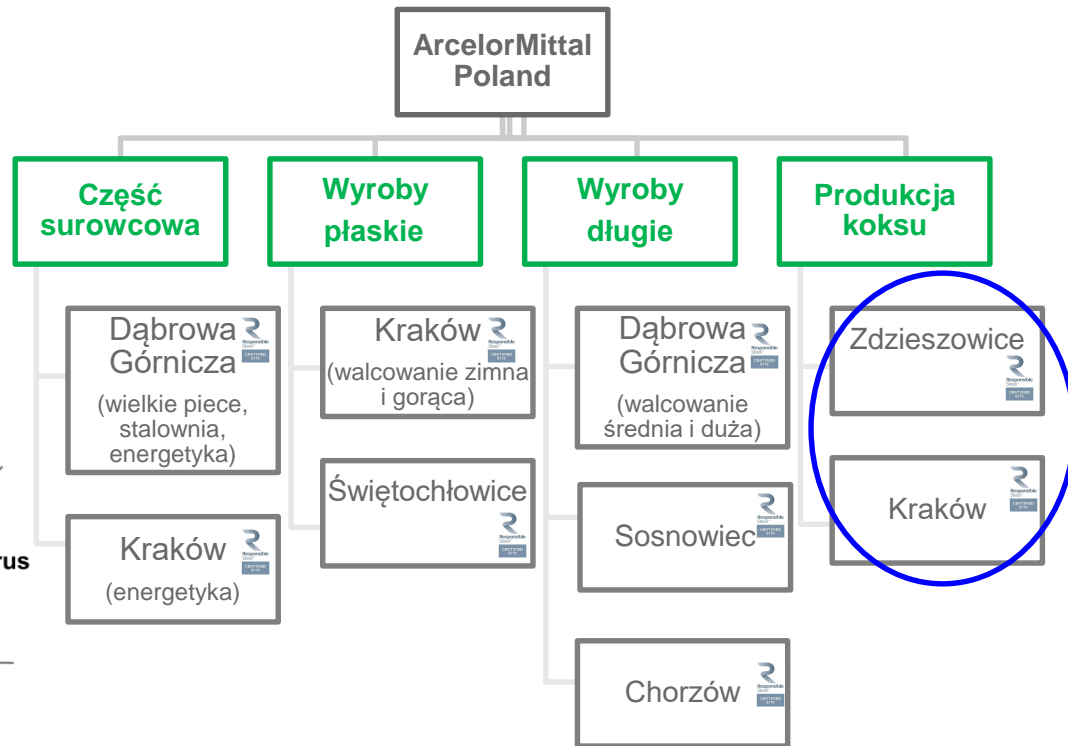
- ✓ Największy, zintegrowany producent stali w Polsce
- ✓ Jedyne producent długiej szyny (120 m) w Europie
- ✓ Największa koksownia w UE
- ✓ Spółka kreująca pracę i rozwój w obszarze oddziaływania
- ✓ Znaczący płatnik podatków lokalnych i krajowych

Podstawowe liczby:

- ✓ Produkcja stali: ~4,0 mln ton
- ✓ Produkcja koksu: 4,2 mln ton
- ✓ 6 oddziałów w 3 województwach
- ✓ Zatrudnienie: ~ 9,6 tys.

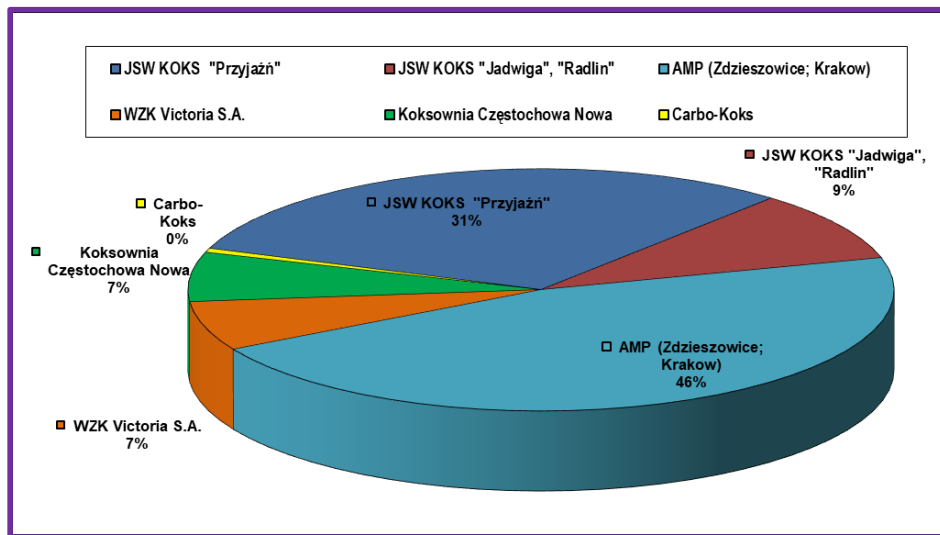
Instalacje i przebieg procesu





Pozycja rynkowa koksowni ArcelorMittal Poland

- Koksownia w Zdzeszowicach to największy krajowy producent koksu (ca 3,6 mln Mg/a i 1670 mln Nm³/a),
- W 2021 roku łączna produkcja koksowni AMP w Zdzeszowicach i Krakowie wyniosła ca 4,19 mln Mg, co stanowi łącznie około 46% produkcji krajowej.



Agenda

Podstawowe informacje o ArcelorMittal Poland

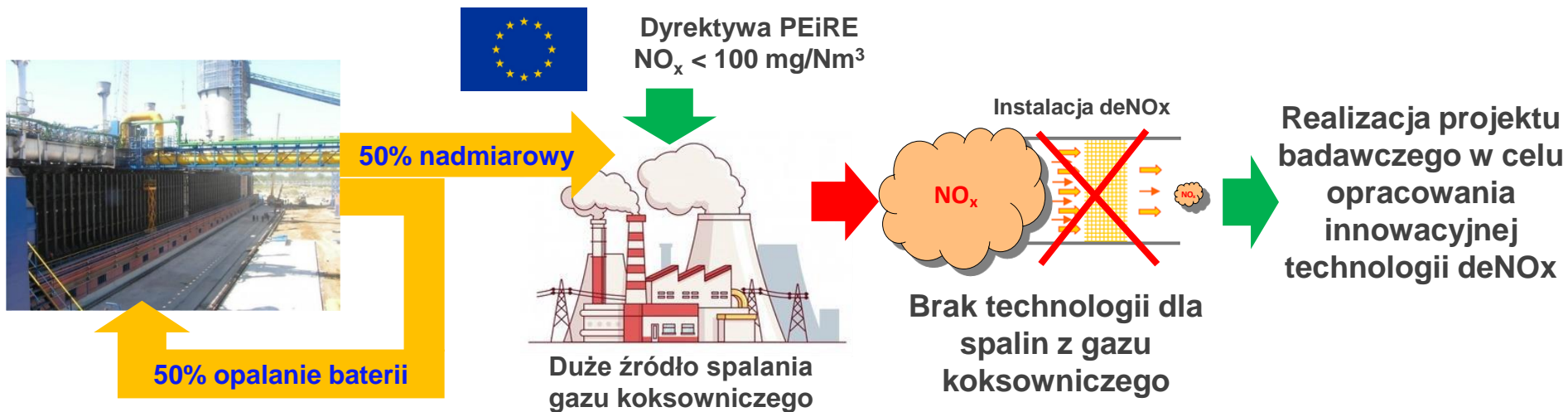
Geneza projektu badawczo-rozwojowego

Program badawczy

Główne wyniki

Wnioski

Zagospodarowanie gazu koksowniczego w Koksowni Zdzeszowice



Gaz koksowniczy – ogólna charakterystyka:

- ✓ **Wartościowe** paliwo gazowe – ponad **50% wodoru** (H_2),
- ✓ **Znacząca wielkość produkcji** w Polsce – ok. **4,1 mld Nm^3/a** (ok. **25%** wolumenu rocznego zużycia **gazu ziemnego** w Polsce),
- ✓ W warunkach Koksowni Zdzeszowice własna **produkcja technologicznej pary, energii elektrycznej i ciepła determinuje** możliwość **funkcjonowania zakładu** oraz istotnie wpływa na **opłacalność produkcji** koksu.

Przesłanki rozpoczęcia projektu badawczo-rozwojowego

Wymagania prawne

- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada w sprawie emisji przemysłowych oraz Decyzja wykonawcza (UE) 2017/1442 z dnia 31 lipca 2017 ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznych, obowiązujące na obszarze całej Unii Europejskiej.
- Konieczność redukcji zawartości NO_x w spalinach od 17.08.2021 do poziomu poniżej 100 mg/Nm³.

Przyczyny uruchomienia projektu badawczo-rozwojowego:

- ✓ W przemyśle **znane i stosowane** są rozwiązania w zakresie redukcji zawartości NO_x w spalinach z węgla i gazu ziemnego.
- ✓ **Brak** w praktyce przemysłowej **technologii redukcji NO_x do wymaganego poziomu dla spalin z gazu koksowniczego** ze względu na ich specyficzne właściwości:
 - ✓ zawartość pary wodnej,
 - ✓ związki siarki,
 - ✓ resztkowa zawartość cyjanowodoru,
 - ✓ zawartość chloru,
 - ✓ zawartość alkaliów,
 - ✓ resztkowa zawartość węglowodorów smołowych.

Agenda

Podstawowe informacje o ArcelorMittal Poland

Geneza projektu badawczo-rozwojowego

Program badawczy

Główne wyniki

Wnioski

Charakterystyka projektu

Tytuł

Innowacyjna technologia redukcji zawartości NO_x w spalinach z dużych źródeł spalania zasilanych gazem koksowniczym

Główny wskaźnik

Zawartość NO_x w spalinach z gazu koksowniczego poniżej 100 mg/Nm³

Ramy czasowe:

10.2018 – 10.2022

Miejsce realizacji:

ArcelorMittal Poland S.A. Koksownia Zdieszowice

Wykonawca naukowy:

Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie – Wydział Energetyki i Paliw

Budżet:

Udział środków z NCBiR: ok. 41,3%

Charakterystyka elektrociepłowni w Koksowni Zdzeszowice

- ✓ Układ 3 kotłów OG-140 – moc cieplna 300 MW,
- ✓ Układ 3 turbozespołów – moc dyspozycyjna 64 MW,
- ✓ Roczne zużycie gazu koksowniczego: 0,4 mld Nm³,
- ✓ Wspólny emitor,
- ✓ Instalacje towarzyszące.



Podejście do przygotowania projektu (1/2)

1. Podział na fazy i etapy:

- I faza: **badania przemysłowe** – obejmuje **etap I i II**,
- II faza: **eksperymentalne prace rozwojowe** – obejmuje **etap III i IV**.

2. Skalowanie:

- Prace **analityczne, koncepcyjne i badania** w skali laboratoryjnej,
- Badania na **stanowisku badawczym** w warunkach przemysłowych,
- Budowa **prototypowej instalacji pilotażowej** i **długookresowe testy** eksploatacyjne dla opracowanej technologii,
- Wytworzenie **narzędzia informatycznego** umożliwiającego **adaptację opracowanej technologii** do potrzeb konkretnego użytkownika.



Podejście do przygotowania projektu (2/2)

3. Orientacja na **wieloaspektową innowacyjność** rozwiązania:




- ✓ **Unikatowe stanowisko badawcze** do badania procesów katalitycznych i katalizatorów.
- ✓ **Prototypowa instalacja pilotażowa** do redukcji zawartości NOx w spalinach z gazu koksowniczego.
- ✓ **Nowe układy katalizatorów** oparte na **krajowych rozwiązaniach**, powstałych w oparciu o doświadczenia krajowych jednostek naukowo-badawczych, a także hybrydowe układy katalizatorów komercyjnych.
- ✓ **Alternatywne** dla amoniaku NH₃ **czynniki redukujące** (np. mocznik, węglowodory).
- ✓ **Nowe układy katalityczne** pozwalające na **obniżenie temperatury** prowadzenia **procesu SCR**.
- ✓ **Założenia** do projektu **technologii redukcji** zawartości **NOx** do poziomu max. **50 mg/Nm³**.
- ✓ **Narzędzie informatyczne** umożliwiające **implementację innowacyjnej technologii** w warunkach konkretnego użytkownika.

R&D project – etapy (1/2)

Etap I

1. Szczegółowe **pomiary i analiza parametrów gazu koksowniczego i jego spalin**, umożliwiające prawidłowe **zaprojektowanie stanowiska badawczego** zasilanego spalinami z gazu koksowniczego 
2. **Inwentaryzacja** potencjalnych dostawców **katalizatorów komercyjnych i wytwórców katalizatorów** wg receptur zaproponowanych w projekcie oraz dostawców rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów 

Etap II

1. **Wytworzenie 1-2 katalizatorów** w oparciu o recepturę i wytyczne wykonawcy badań
2. Pozyskanie **5-6 komercyjnych katalizatorów**, 
3. **Badania fizykochemiczne świeżych i przetestowanych katalizatorów** (szczegółowa charakterystyka),
4. Opracowanie **dokumentacji projektowej stanowiska do badania katalizatorów**, 
5. **Budowa stanowiska** do badania katalizatorów zasilanego spalinami z gazu koksowniczego,
6. **Badania wybranych katalizatorów i ich kombinacji** celem oceny ich aktywności, selektywności i stabilności, a także wyznaczenia optymalnych parametrów ich pracy,
7. **Wytypowanie katalizatorów i/lub ich kombinacji do badań w prototypowej instalacji pilotażowej deNOx**,
8. **Wytyczne do projektu prototypowej instalacji pilotażowej deNOx** 

R&D project – etapy (2/2)

Etap III

1. **Badania na stanowisku badawczym trzech wytypowanych** w II etapie **układów katalizatorów** z rozszerzeniem programu badawczego o testy długoterminowe, badania alternatywnych czynników redukujących, badania układów katalizatorów w aspekcie możliwości osiągnięcia większego stopnia redukcji NOx w spalinach z gazu koksowniczego,
2. Wykonanie **projektu i budowa prototypowej instalacji pilotażowej**, składającej się z trzech równoległych sekcji oczyszczania spalin z zastosowaniem w nich 3 różnych układów katalitycznych.

Etap IV

1. **Wielomiesięczne testy eksploatacyjne** na prototypowej instalacji pilotażowej,
2. **Ocena technologiczna, ekologiczna i ekonomiczna** opracowanej technologii,
3. Opracowanie **modelu komputerowego** dla symulacji procesów redukcji zawartości NOx w spalinach z gazu koksowniczego – wytworzenie narzędzia informatycznego umożliwiającego **adaptację opracowanej technologii do potrzeb konkretnego użytkownika**.

Przyczyny przerwania projektu R&D przed jego ukończeniem

1. **Pandemia związana z Covid-19** od początku 2020 – lockdown, ograniczenia w dostępie do zakładu, specjalne procedury pracy, załamanie łańcuchów dostaw itd.
2. **Niespodziewane i nieprzewidywalne zmiany w prawie**
 - W dniu 27 stycznia 2021 r. Sąd III instancji (organ TSUE) stwierdził nieważność decyzji wykonawczej Komisji (UE) 2017/1442 z dnia 31 lipca 2017 r. ustanawiającej konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania (LCP), ze względu na wady prawne w czasie jej podejmowania.
 - Zgodnie z tym wyrokiem dotychczasowe Konkluzje miały być utrzymane w mocy do czasu wejścia w życie w nowego aktu, który je zastąpi (do 27.01.2022 roku).

W tej sytuacji można było oczekiwać, że nowe regulacje prawne w zakresie emisji NO_x będą miały ten sam limit emisyjny NO_x, tj. poniżej 100 mg/Nm³ spalin. Jednak w świetle realizowanej w UE polityki w zakresie ekologii, z dużą dozą prawdopodobieństwa można się spodziewać, że nowe limity emisyjne NO_x będą bardziej wymagające (np. 50 lub nawet 75 mg/Nm³ spalin).

W tych warunkach kontynuacja projektu badawczego w aktualnym zakresie jak i formie obarczona była wysokim ryzykiem, iż nowe i nieznane na tamtą chwilę regulacje prawne mogły wypaczyć sens i wartość merytoryczną całego projektu.

Agenda

Podstawowe informacje o ArcelorMittal Poland

Geneza projektu badawczo-rozwojowego

Program badawczy

Główne wyniki

Wnioski

Skład gazu koksowniczego zasilającego elektrociepłownię w Koksowni Zdieszowice

Pozycja	Składniki oczyszczonego gazu koksowniczego (na podstawie 31 analiz)									
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO	CO ₂	N ₂	O ₂
Średnia	59,10	22,91	1,79	0,59	0,08	0,02	5,51	1,88	7,79	0,32
Min.	57,40	22,29	1,62	0,52	0,07	0,02	5,25	1,70	6,49	0,23
Max.	60,88	23,78	1,92	0,64	0,10	0,03	5,79	2,15	9,08	0,62
SD	0,80	0,39	0,07	0,03	0,01	0,01	0,15	0,1	0,77	0,08
względne SD	0,01	0,02	0,04	0,05	0,13	0,5	0,03	0,05	0,1	0,25
CV, %	1	2	4	5	13	50	3	5	10	25

1. Średni skład jest zbliżony do składu typowego
2. Obserwuje się wysoką zawartość wodoru
3. Niski współczynnik zmienności, poza C₃H₆ i C₃H₈ (niska zawartość w gazie koksowniczym) oraz N₂ and O₂.

Charakterystyka gazu koksowniczego zasilającego elektrociepłownię w Koksowni Zdzieszowice

	Ciepło spalania		Wartość opałowa		Liczba Wobbego		Gęstość kg/Nm ³	Gęstość względna
	kJ/Nm ³	kWh/m ³	kJ/Nm ³	kWh/m ³	kJ/Nm ³	kWh/m ³		
Średnia	19 050	5,29	16 823	4,67	32 021	8,89	0,46	0,35
Min.	18 621	5,17	16 446	4,57	30 710	8,53	0,44	0,34
Max.	19 491	5,41	17 227	4,79	33 190	9,22	0,48	0,37
SD	228	0,06	205	0,06	610	0,18	0,01	0,01
względne SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03
CV, %	1	1	1	1	2	2	2	3

1. Średnie ciepło spalania oraz wartość opałowa są zbliżone do danych literaturowych.
2. Obserwuje się niską zmienność tych parametrów.

Charakterystyka i rozkład temperatury spalin w poszczególnych punktach kotła i ciągu spalin

- ✓ **Stwierdzono niską zawartość ditlenku siarki** – od 0 do 7 ppm – jest bardzo **korzystna dla** pracy planowanej **instalacji deNOx**. Niskie wartości wskazują także na efektywny proces oczyszczania gazu koksowniczego.
- ✓ **Największą zmiennością** wśród składników spalin charakteryzuje się **CO**, co może być związane ze zmiennością współczynnika nadmiaru powietrza.
- ✓ **Średnia zawartość NOx** wyniosła ok. **270 mg/Nm³**, czyli powyżej nowych limitów (max. 100 mg/Nm³).
- ✓ Analiza rozkładu temperatury spalin wykazała, że **przed podgrzewaczem obrotowym** powietrza istnieją **korzystne warunki do włączenia instalacji deNOx** – brak konieczności podgrzewania spalin przed procesem katalitycznym.

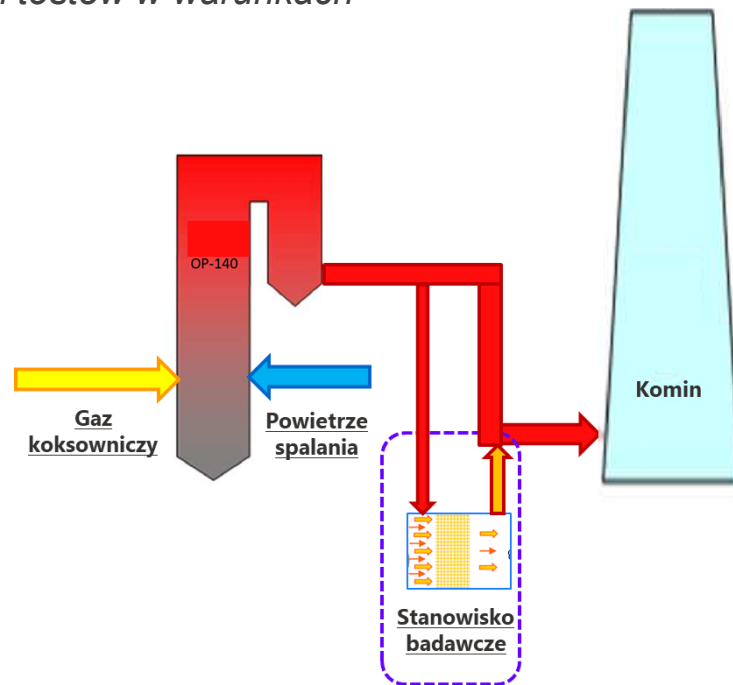
Miejsce planowanej zabudowy stanowiska badawczego w ciągu odprowadzania spalin

Funkcja:

Prowadzenie badań eksperymentalnych i długotrwałych testów w warunkach rzeczywistych dla spalin z gazu koksowniczego.

Parametry stanowiska badawczego:

- *Możliwość badania katalizatorów w różnych formach,*
- *Objętość złoża katalizatora: 50-200 dm³,*
- *Przepływ spalin: 100-500 Nm³/h,*
- *Zasilanie spalinami: by-pass podłączony do traktu spalinowego kotła OG-140.*



Założenia dot. stanowiska badawczego

1. **Cztery pionowe reaktory badawcze** usytuowane równolegle i zasilane jednym strumieniem spalin wprowadzanym od góry.
2. **Spaliny** będą podawane do każdego z 4-ech reaktorów za pomocą wspólnego wentylatora **z regulacją przepływu przez poszczególne reaktory** za pomocą indywidualnych układów regulacji.
3. **Trzy reaktory** przeznaczone będą **do badań katalizatorów komercyjnych i ich kombinacji**, natomiast **czwarty reaktor** przeznaczony będzie do badań **katalizatorów wyprodukowanych wg receptur katalizatorów opracowanych przez AGH i PWr.**
4. Temperatura spalin w zakresie **260 and 350°C.**
5. **Czynniki redukujące NO_x** (zwane dalej reduktorami) stosowane będą:
 - ok. 24 %-owy roztwór **wody amoniakalnej** – produkt handlowy.
 - 32,5 %-owy roztwór wodny mocznika **AdBlue** – produkt handlowy,
 - **węglowodory gazowe** (np. w postaci propanu-butanu, gaz koksowniczy).
6. **Formy katalizatorów:**
 - a) komercyjne: **plaster miodu, pofałdowana płyta, płytowe,**
 - b) katalizatory przygotowane wg receptur: pakiety 3÷5 warstw o przekroju 150×150 mm i grubości 90 mm, z pustymi przestrzeniami o wysokości 50 mm.
7. Możliwość umieszczenia w każdym z reaktorów dwóch warstw katalizatora o max. wysokości do 1 m każda i przekroju poprzecznym: 150×150 mm.

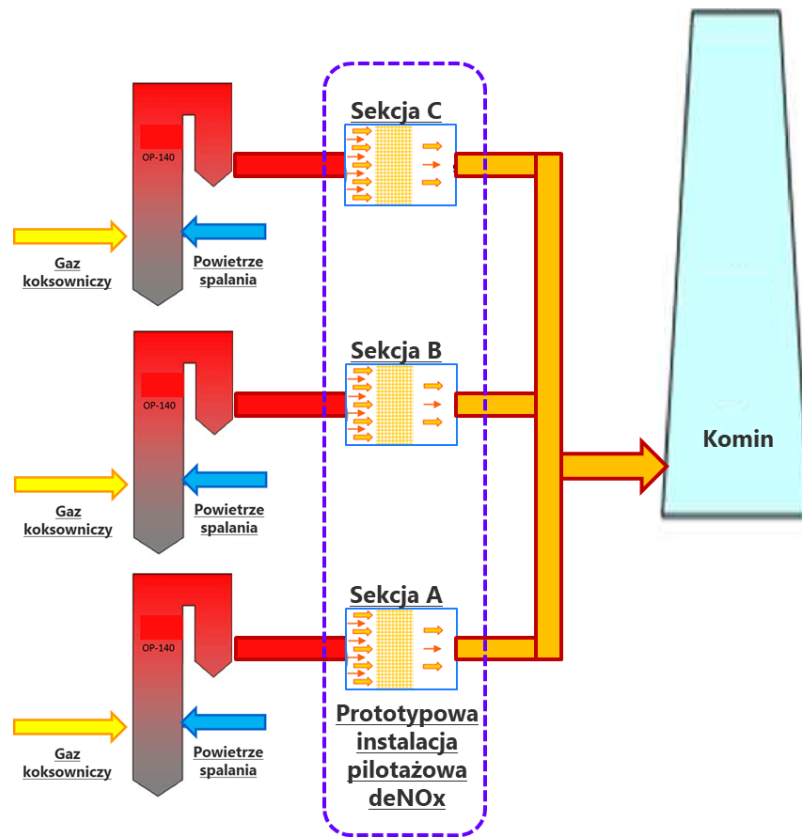
Charakterystyka prototypowej instalacji pilotażowej

Funkcja:

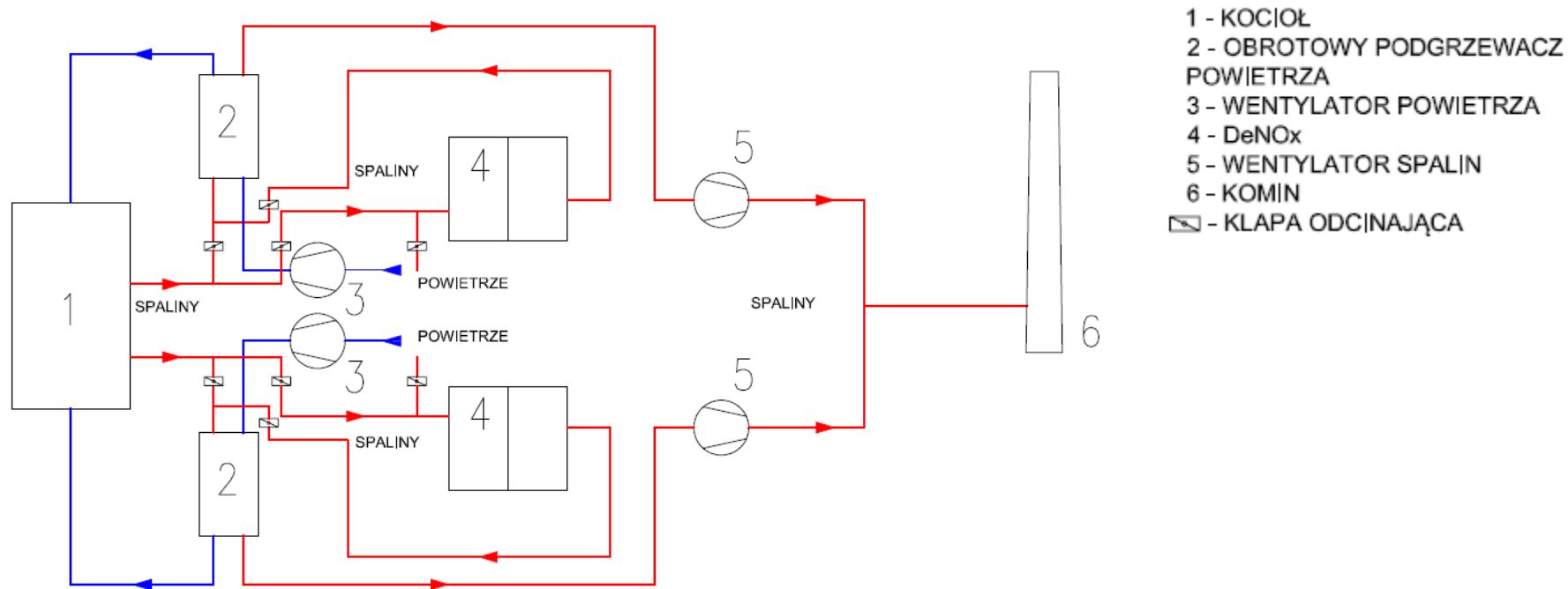
Weryfikacja w skali pilotażowej wytypowanych wariantów układów katalitycznych

Parametry instalacji pilotażowej:

- Trzy równoległe sekcje oczyszczania spalin z zastosowaniem w nich 3 różnych układów katalitycznych,
- Łączny przepływ spalin – do 450 tys. Nm³/h,
- Zakres stężeń NO_x na wlocie do układu: 200-350 mg/Nm³ (w przeliczeniu na NO₂),
- Zakres stężeń NO_x na wylocie z układu: poniżej 100 mg/Nm³ (w przeliczeniu na NO₂),
- Jednostkowe zużycie czynnika redukującego: poniżej 0,6 kg amoniaku/kg NO₂ usuwanego ze spalin.



Uproszczony schemat ciągu spalin z 1 sekcją prototypowej instalacji pilotażowej deNOx



Agenda

Podstawowe informacje o ArcelorMittal Poland

Geneza projektu badawczo-rozwojowego

Program badawczy

Główne wyniki

Wnioski

Wnioski

1. Prezentowany projekt R&D to dobry przykład współpracy przemysłu i ośrodka naukowego
2. Kompletny i zoptymalizowany plan projektu R&D - zawierał:
 - **Podział na etapy i skalowanie,**
 - **Wytworzenie wielu elementów nowości, w tym: unikatowe stanowisko badawcze, prototypowe instalacja pilotażowa deNOx, narzędzie informatyczne,**
 - **Rozwój nowych układów katalitycznych na bazie własnych receptur katalizatorów opracowanych przez AGH i PWr.**
3. Niespodziewane i nieprzewidywalne okoliczności wymusiły wstrzymanie i odstąpienie od realizacji projektu.

Dziękuję za uwagę.



ArcelorMittal

