

Opracowanie metody dokładnego wyznaczenia aktywności wkładów katalitycznych oraz budowa Digital-Twin do predykcji zużycia katalizatorów deNOx

Development of a method for precise determination of catalyst activity and construction of Digital-Twin for prediction of deNOx catalyst deactivation

JAROSŁAW HERCOG, ALEKSANDRA KIEDRZYŃSKA, MIROŚLAW MALINOWSKI, PAWEŁ SAŁEK, MARZENA GURGUL, ALEKSANDRA MIKULSKA, DARIUSZ LENKIEWICZ, PAWEŁ KOWALCZYK, ALEKSY BARTOSZEWICZ, JACEK OGŁY, JAROSŁAW LEDWOCH

DOI 10.36119/15.2023.3.1

Celem pracy było opracowanie szybkiej metody pomiaru aktywności całej warstwy katalitycznej, precyzyjnej metody wyznaczenia żywotności (charakterystyki dezaktywacji) katalizatora oraz budowa narzędzia informatycznego reaktora SCR (Selective Catalytic Reduction), opartego na tzw. „Digital Twin” oraz uczeniu maszynowym, do wyznaczenia żywotności katalizatorów deNOx w zależności od historii ich użytkowania i przewidywanych, dalszych warunków eksploatacji.

W pierwszych etapach pracy zbudowano wstępny model reaktora SCR, w którym określony został zakres i wpływ parametrów pracy katalizatora na jego dezaktywację. Do tego celu wykorzystano opisane w literaturze mechanizmy dezaktywacji oraz wyniki eksperymentów i badań laboratoryjnych. Ponadto przeprowadzono analizę wrażliwości, aby zdefiniować najistotniejsze czynniki wpływające na dezaktywację katalizatora.

Następnie opracowano metodykę pomiaru aktywności warstwy katalitycznej in-situ, wykonano niezbędny do tego celu układ pomiarowy, przeprowadzono badania porównawcze próbek katalizatorów na stanowisku laboratoryjnym oraz na obiekcie kotła blokowego w Elektrociepłowni Siekierki.

Opracowano, zainstalowano i uruchomiono oprogramowanie SCR-DT na serwerze znajdującym się w sieci lokalnej PGNiG TERMIKA SA, które pozwala na wyznaczenie krzywej dezaktywacji katalizatora oraz jego żywotności. Aplikacja SCR-DT pobiera dane eksploatacyjne, dotyczące warunków pracy warstw katalitycznych, z serwera JSMPT w czasie rzeczywistym oraz może pobierać dane z udostępnionych w sieci lokalnej plików xls (np. dane węgla, popiołu i badań próbek katalizatorów).

Wdrożenie aplikacji SCR-DT umożliwi obniżenie kosztów eksploatacyjnych katalizatorów poprzez lepszą gospodarkę remontową, wydłużenie okresów do ich regeneracji/wymiany oraz zmniejszenie ilości odpadów, dzięki dokładnemu przewidywaniu czasu ich dezaktywacji oraz opracowaniu rekomendacji ich optymalnej pracy.

Słowa kluczowe: reaktor SCR, aktywność warstwy katalitycznej, żywotność katalizatora deNOx, Digital Twin.

The aim of the work was to develop a fast method of measuring the activity of the entire catalytic layer, a precise method of determining the lifetime (deactivation characteristics) of the catalyst and the construction of an SCR reactor computer tool (based on the so-called “Digital Twin” and machine learning) for determining the lifetime of deNOx catalysts depending on the history of their use and expected further operating conditions.

In the first stages of work, a preliminary model of the SCR reactor was built, in which the scope and influence of the catalyst operating parameters on its deactivation was determined. For this purpose, the deactivation mechanisms described in the literature were used, as well as the results of experiments and laboratory tests. In addition, a sensitivity analysis was performed to define the most relevant factors influencing catalyst deactivation.

Then, the methodology of measuring the activity of the catalytic layer in-situ was developed, the necessary measurement system was prepared, and comparative tests of catalyst samples were carried out on a laboratory stand and on a block boiler facility at the Siekierki CHP Plant.

dr inż. Jarosław Hercog (<https://orcid.org/0000-0003-4891-4592>), dr inż. Aleksandra Kiedrzyńska (<https://orcid.org/0000-0002-9508-6163>), mgr inż. Mirosław Malinowski (<https://orcid.org/0000-0002-9823-2429>) – Instytut Energetyki – Instytut Badawczy, Zakład Procesów Ciepłych, Warszawa

inż. Paweł Sałek – MutlizonelT sp. z o.o., Warszawa

mgr inż. Marzena Gurgul, mgr inż. Aleksandra Mikulska (<https://orcid.org/0000-0002-9976-4750>), dr inż. Dariusz Lenkiewicz,

mgr inż. Paweł Kowalczyk, mgr inż. Aleksy Bartoszewicz, Jacek Ogły, mgr inż. Jarosław Ledwoch – PGNiG TERMIKA SA, Warszawa

Adres do korespondencji/ Corresponding author: miroslaw.malinowski@ien.com.pl

The SCR-DT software was developed, installed and launched on a server installed in the local network of PGNIG TERMIKA SA. The SCR-DT application accesses operational data on the operating conditions of catalytic layers from the JSMP server in real time and can import data from xls files available on the local network (e.g. coal, ash and catalyst test data).

Application of the SCR-DT software makes it possible to reduce the operating costs of catalysts through better maintenance management, extending the periods for their regeneration/replacement and reducing the amount of waste, thanks to the accurate prediction of their deactivation time and the development of recommendations for their optimal operation.

Keywords: SCR reactor, catalytic layer activity, deNO_x catalyst life, Digital Twin.

Wstęp

Jednym z kluczowych elementów współczesnego kotła energetycznego jest instalacja odazotowania spalin, często wyposażona w system selektywnej katalitycznej redukcji NO_x (SCR). Prawidłowe funkcjonowanie takich instalacji jest krytyczne z punktu spełnienia wymogów emisji substancji szkodliwych do atmosfery i dopuszczenia kotła do eksploatacji. Z drugiej strony, z punktu widzenia kosztów eksploatacyjnych, niezwykle istotne jest optymalne użytkowanie układu SCR (a dokładniej mówiąc warstw i wkładów katalitycznych), zapewniające jak najdłuższą żywotność (czas eksploatacji) systemu.

Jednakże, zarządzanie wkładami katalitycznymi jest procesem złożonym. Zgodnie z planem gospodarki wkładami katalitycznymi, podanym przez producentów, należy je wymieniać lub regenerować co mniej-więcej 5 lat (rys. 1).

mln zł (w zależności od wielkości instalacji), co przekłada się na średni koszt eksploatacyjny rzędu kilkuset tys. zł/rok/warstwę. W samej Elektrociepłowni Siekierki znajduje się kilka kotłów węglowych, w których zabudowanych jest kilkanaście warstw katalitycznych, natomiast w całej Polsce eksploatowanych jest kilkanaście elektrowni i kilkadziesiąt elektrociepłowni, co daje liczbę kilkuset warstw katalitycznych, będących w ciągłej eksploatacji.

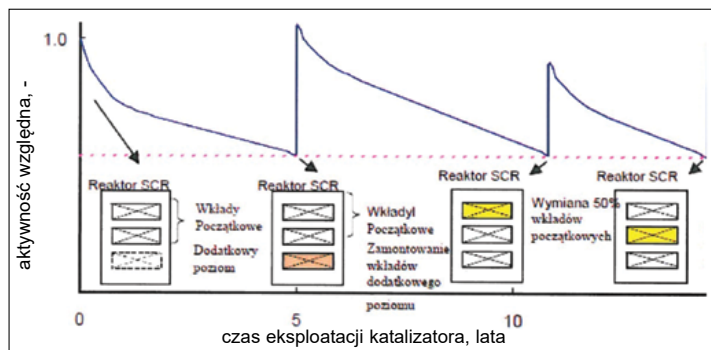
Z drugiej strony procedura zakupowa, produkcja i dostawa powodują konieczność odpowiednio wcześniejszego zamawiania warstw – ok. 1 rok przed planowaną wymianą. Pociąga to za sobą konieczność systematycznego i dokładnego określania bieżącej aktywności wkładów katalitycznych oraz wyznaczenia czasu pozostałego do osiągnięcia aktywności minimalnej.

Jednakże określenie pozostałego czasu życia katalizatora pociąga za sobą trudności spowodowane tym, że:

(charakterystyki dezaktywacji) katalizatora oraz budowa narzędzia informatycznego reaktora SCR (opartego na tzw. „Digital Twin” oraz uczeniu maszynowym) do wyznaczania żywotności katalizatorów deNO_x w zależności od historii ich użytkowania i przewidywanych, dalszych warunków eksploatacji.

Model cyfrowy warstwy katalitycznej deNO_x

W celu określenia procesu zużycia katalizatora jednym z pierwszych etapów pracy było opracowanie cyfrowego modelu dezaktywacji warstwy katalitycznej, za pomocą którego można będzie wyznaczyć tzw. krzywą dezaktywacji, uwzględniając warunki pracy reaktora SCR. W tym celu niezbędne było uwzględnienie wszystkich, znaczących mechanizmów dezaktywacji katalizatora w modelu warstwy katalitycznej oraz przeprowadzenie walidacji i kalibracji modelu za pomocą dostępnych lub dodatkowych badań obiektowych i próbek wkładów katalitycznych. W efekcie powstała krzywa zmiany aktywności warstwy katalitycznej, która obrazuje szybkość jej dezaktywacji. Pozwala to na dokładne wyznaczenie czasu życia katalizatora, przy założeniu stałości średnich wartości parametrów pracy reaktora SCR.



Rys. 1
Przykładowy plan zarządzania wkładami katalitycznymi [1]
Fig. 1 An example of a catalytic cartridge management plan [1]

W rzeczywistych warunkach pracy okres ten może się skracać bądź wydłużać, w zależności od jakości wkładów i warunków eksploatacyjnych (np. jakości i typu paliwa, temperatury, obciążenia, itd.). W optymalnych warunkach czas ten może wynosić nawet 7 lat. Jednakże, po wprowadzeniu nowych wymogów (zgodnie z konkluzjami BAT dot. nowobudowanych, dużych jednostek spalania [2]) może to być okres przynajmniej o 2 lata krótszy.

Wymaga to odpowiedniego planowania zakupów i magazynowania warstw katalizatorów, ponieważ koszt wymiany jednej warstwy katalitycznej jest rzędu kilku

- próbki są przeciętnie pobierane jeden raz w roku (podczas postoju kotła),
- mała liczba próbek utrudnia zbudowanie wiarygodnej krzywej dezaktywacji,
- pojawia się duża niepewność w wyznaczaniu pozostałego czasu pracy katalizatora (sięgająca nawet kilkudziesięciu procent).

Zatem, celem niniejszej pracy było opracowanie szybkiej metody pomiaru aktywności całej warstwy katalitycznej *in-situ* (bez konieczności odstawiania kotła i badań laboratoryjnych próbek), precyzyjnej metody wyznaczania żywotności

Mechanizmy dezaktywacji katalizatora SCR

W celu wyznaczenia przebiegu zmian aktywności warstwy katalitycznej w czasie, niezbędne było zbudowanie modelu dezaktywacji katalizatora, który uwzględniałby najważniejsze mechanizmy, powodujące obniżanie aktywności warstwy katalitycznej. Zaliczyć do nich można: zatrucie, spiekanie, blokowanie porów oraz erozję.

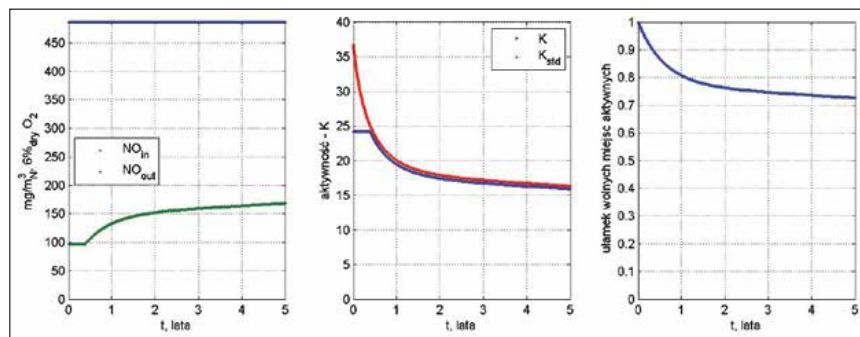
Zatrucie polega na zajmowaniu miejsc aktywnych w katalizatorze przez związki inne niż tlenki azotu. Jest to efektem silnej chemisorpcji zanieczyszczeń, które blokują dostęp do miejsc aktywnych, a tym samym zmniejszają efektywność katalitycznego procesu redukcji tlenków azotu. Wśród związków chemicznych powodujących

zatrucie katalizatora deNO_x należy wymienić: związki alkaliczne (sód – Na, potas – K, wapń – Ca, lit – Li, cez – Cs, rubid – Rb), fosfor (P), halogenki (chlor – Cl, brom – Br, fluor – F), tlenki siarki (SO₂), amoniak (NH₃), metale ciężkie (cynk – Zn, ołów – Pb), arsen (As).

Spiekanie może zachodzić na powierzchni katalizatora SCR na skutek działania wysokiej temperatury spalin. Spiekanie polega na zmianie powierzchni aktywnej na skutek strukturalnych przemian katalizatora. Spiekanie termiczne zachodzi już od 230 °C i zależy od typu i składu katalizatora. Nowsze materiały katalizatora są jednak mniej podatne na spiekanie termiczne, co wydłuża ich żywotność.

Innym mechanizmem jest blokowanie porów, np. przed odkładaniem się popiołu lub soli amonowych na powierzchni katalizatora. W przypadku popiołu można je stosunkowo łatwo usunąć, np. za pomocą pyłofonów lub zdmuchiwalcy popiołu. W przypadku soli amonowych mechanizm jest następujący – ditlenek siarki SO₂ obecny w spalinach utlenia się na powierzchni katalizatora do SO₃ a następnie reaguje z amoniakiem tworząc sole amonowe (NH₄)₂SO₄ i NH₄HSO₄, których depozycja blokuje pory katalizatora. Mechanizm odgrywa rolę w temperaturach poniżej 280°C. W związku z tym, że większość obecnie eksploatowanych katalizatorów pracuje w temperaturze >290°C, a z drugiej strony do katalizatorów przemysłowych dodawane są WO₃ lub MoO₃, które zmniejszają szybkość utleniania SO₂ do SO₃, mechanizm ten nie odgrywa istotnej roli w dezaktywacji katalizatora.

Proces erozji wkładów katalitycznych zależy od dwóch grup parametrów: własności przepływu dwufazowego (spaliny, lotny popiół) oraz od własności materiału, z którego wykonany jest nośnik warstwy aktywnej katalizatora (najczęściej jest to ceramika w postaci tlenku tytanu TiO₂ z domieszkami). Proces ten może być bardzo intensywny i w przypadku niekorzystnej konfiguracji parametrów z obu w/w grup, zużycie wkładów katalitycznych może być bardzo szybkie. Zużycie erozyjne wkładów katalitycznych polega na niszczeniu materiału wskutek oddziaływania strumienia cząstek popiołu, zawartych w gazach wylotowych, padających na powierzchnię wkładu. Z uwagi na porowatą strukturę powierzchni wkładu nachylenie strumienia może się zmieniać od 0 – 90°, przy czym największe zużycie erozyjne następuje przy kącie natarcia 20 – 30°. Spośród wielu modeli, zarówno empirycznych jak i teoretycznych, najczęściej stosowanym jest model Bittera [4], który zakła-



Rys. 2
Efekt długotrwałego działania katalizatora SCR dla parametrów: NO_{in}=200 ppm, NH₃:NO=0.8, T=350°C, AV=15 m/h, yO₂=5%, yH₂O=10%, na zmianę stężenia wylotowego NO i aktywność SCR
Fig. 2 The effect of long-term operation of the SCR catalyst for the parameters: NO_{in}=200 ppm, NH₃:NO=0.8, T=350°C, AV=15 m/h, yO₂=5%, yH₂O=10%, on the change of NO outlet concentration and SCR activity

da, iż całkowite zużycie erozyjne jest wynikiem dwóch procesów, które mogą zachodzić jednocześnie: zużycie odkształceniowe oraz skrawanie, przy czym zużycie odkształceniowe jest mechanizmem dominującym przy wysokich kątach padania, natomiast skrawanie, przy niskich.

Model reaktora SCR

Celem opracowanego modelu reaktora SCR jest takie opisanie matematyczne procesów zachodzących na katalizatorze, aby na podstawie zmian parametrów spalin (temperatura, przepływ, stężenia substancji) móc obliczyć jaka jest aktywność katalizatora w określonym czasie i na tej podstawie wyznaczyć krzywą dezaktywacji.

Z przeprowadzonego przeglądu literatury [5-13] wynika, że główne przyczyny obniżania aktywności katalizatora można podzielić na 2 grupy pod względem możliwości ich opisu matematycznego:

1. Zmniejszenie liczby miejsc aktywnych, które mogą być wykorzystane podczas procesu katalitycznego, na skutek ich trwałego lub przemijającego zajęcia przez związki metali alkalicznych, arsen, halogenki lub amoniak (zatrucie).
2. Zmniejszenie powierzchni katalizatora na skutek erozji lub zmniejszenia powierzchni aktywnej dostępnej dla spalin poprzez spiekanie lub zatykanie porów.

Opisany model dezaktywacji katalizatora został zaimplementowany w oprogramowaniu MATLAB. Model jest zero-wymiarowy, a więc zakłada, że warunki w reaktorze są takie same w każdym jego miejscu, co w rzeczywistych warunkach nie jest spełnione. Model ten jednak pozwala na matematyczny opis wpływu różnych warunków panujących w katalizatorze na jego aktywność i proces dezaktywacji. Umożliwia badanie znaczenia poszczególnych parametrów oraz został wykorzystany do budowy Digital Twin reaktora

SCR, który bazuje na rzeczywistych danych eksploatacyjnych reaktora SCR, pobieranych z systemu JSMP (Jednolitego Systemu Monitorowania Procesu Technologicznego) w czasie rzeczywistym.

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe wyniki symulacji za pomocą opracowanego modelu cyfrowego, jak długotrwałe działanie NH₃ (amoniaku) oraz Na (sodu) wpływa na aktywność katalizatora, zakładając stałe warunki pracy w ciągu 5 lat, średnio po 6000 h rocznie. Przedstawiono stężenie NO na wlocie i wylocie z reaktora, aktywność obliczoną dla warunków pracy reaktora (K) oraz dla warunków odniesienia (K_{std}) oraz wyznaczony z modelu ułamek wolnych miejsc aktywnych. Można zauważyć, że po okresie ok. 30 000 h (ok. 5 latach) katalizator ulega dezaktywacji, jego aktywność spada z początkowych 37 m/h do ok. 16 m/h, a stężenie NO za katalizatorem wzrasta z początkowych 100 mg/m³ do ok. 175 mg/m³.

Im większa jest aktywność katalizatora, tym szybszy jest spadek tej aktywności. Jest to spowodowane tym, że początkowo wszystkie miejsca aktywne na katalizatorze biorą udział w reakcji redukcji NO. Początkowo dezaktywacja zachodzi szybciej, ponieważ czynniki dezaktywujące (różne związki chemiczne zatrzuwające katalizator) mają dostęp do bardzo wielu miejsc aktywnych, które mogą zatruć („wylączyć z możliwości brania udziału w reakcji redukcji NO”). Wraz z czasem dezaktywacja katalizatora jest wolniejsza, ponieważ maleje liczba miejsc aktywnych i coraz trudniej związkowi zatrzuwającym znaleźć „wolne” miejsce do dezaktywacji.

Analiza wrażliwości parametrów pracy katalizatora na jego dezaktywację

W celu oceny, które parametry eksploatacyjne mają największy wpływ na dezaktywację katalizatora, przeprowadzono

szereg symulacji pracy katalizatora w różnych warunkach. W analizie uwzględniono wpływ:

- początkowego stężenia NO (na wlocie do reaktora),
- stosunku molowego NH_3 do NO (na wlocie do reaktora),
- strumienia spalin, a więc czasu przebywania spalin w reaktorze i prędkości powierzchniowej AV,
- temperatury pracy katalizatora.

Poniżej przedstawiono wpływ różnych warunków pracy katalizatora na jego proces dezaktywacji na przykładzie zmiennego stężenia NO na wlocie i temperatury spalin.

Zmianę aktywności w warunkach odniesienia dla różnych wartości stężeń wlotowych tlenków azotu przedstawiono zbiorczo na rys. 3. Im większe jest stężenie NO na wlocie, tym szybciej następuje dezaktywacja katalizatora. Głównym mechanizmem wpływającym na ten efekt jest większe stężenie amoniaku przy wyższych stężeniach NO, ponieważ jest założony stały stosunek $\text{NH}_3:\text{NO}=0.8$ w każdym przypadku.

Wpływ zmiany temperatury pracy reaktora SCR przedstawiono na rys. 4. Wynika stąd, że w analizowanym zakresie, temperatura ma istotny wpływ na proces dezaktywacji katalizatora.

Przeprowadzona analiza wrażliwości różnych parametrów pracy katalizatora

Siatka pomiarowa do pomiarów aktywności katalizatora in-situ

W celu wykonywania pomiarów aktywności warstwy katalitycznej in-situ opracowano i zbudowano układ poboru próbki gazowej dla pojedynczej warstwy katalitycznej reaktora SCR, jednocześnie z całego przekroju pomiarowego (ze wszystkich punktów pomiarowych jednocześnie). W tym celu zaprojektowano układ do jednoczesnego pomiaru stężenia kluczowych związków w spalinach przed i za warstwą katalityczną. Dodatkowo opracowano koncepcję kolektora spalin, w którym następuje efektywne mieszanie wszystkich strumieni spalin, bez ryzyka obniżenia temperatury spalin $<180^\circ\text{C}$. Cały układ pomiarowy uzupełniają para analizatorów FTIR, które umożliwiają jednoczesny pomiar takich składników spalin jak NO, SO_2 , NH_3 , H_2O , O_2 , i inne.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki porównania badań aktywności wkładów katalitycznych w różnej skali. Można zauważyć, że badania w stanowisku *bench-scale* są porównywalne z badaniami *in-situ* (różnica wynosi ok. 2%), natomiast uzyskana aktywność warstwy dla obu serii jest ok. $5 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{hm}^2$ niższa od aktywności wyznaczonej w mikroreaktorze. Prawdopodobnie jest to spowodowa-



Rys. 5
Mikroreaktor do badania katalizatorów
Fig. 5 Microreactor for catalysts investigation



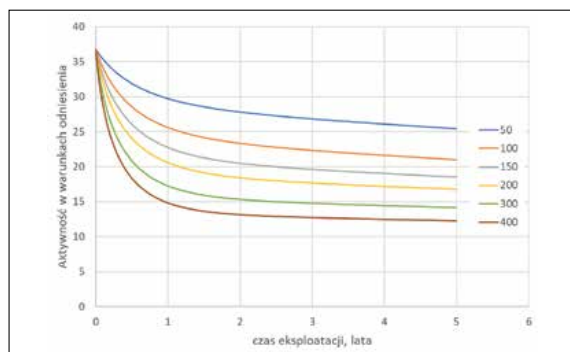
Rys. 6
Stanowisko typu *bench-scale* m.in. do badania katalizatorów
Fig. 6 Bench-scale facility catalysts testing

ne reprezentatywnością próbki (w mikroreaktorze próbka warstwy katalitycznej ma powierzchnię ok. 0.0088 m^2 , w metodyce *bench-scale* jest równa ok. 4 m^2 , natomiast w skali *in-situ* ok. $12\,442 \text{ m}^2$).

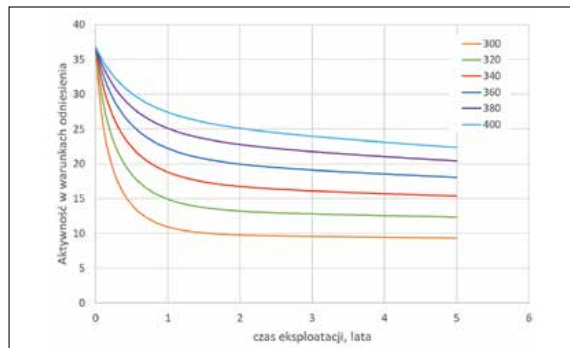
Podsumowując, można stwierdzić, że zaproponowany układ pomiarowy zapewnia porównywalną dokładność w stosunku do badań laboratoryjnych próbek katalitycznych.

Aplikacja SCR-DT

Aplikacja webowa *scrdt.pl*, powstała na bazie zbudowanego modelu SCR-DT, jest obsługiwana w dowolnej przeglądarce internetowej działającej w sieci lokalnej elektrowni. Aplikacja współpracuje z serwerem JSMPT za pośrednictwem serwisu obliczeniowego, który w równych odstępach czasu pobiera z JSMPT wartości wybranych zmiennych, niezbędnych do działania aplikacji, a następnie, po sprawdzeniu warunku pracy katalizatora, wykonuje



Rys. 3
Wpływ stężenia wlotowego NO_{in} na zmianę aktywności katalizatora w czasie
Fig. 3 Influence of NO_{in} inlet concentration on catalyst activity change over time



Rys. 4
Wpływ temperatury na zmianę aktywności katalizatora w czasie
Fig. 4 Influence of temperature on catalyst activity change over time

wskazała na parametry, które mają istotny wpływ na dezaktywację katalizatora (np. NO na wejściu do SCR, strumień spalin, temperatura) oraz te, których wpływ jest mniejszy (np. stosunek molowy MR, cykliczność zmian NO na wejściu do SCR).

Tabela 1 Porównanie wyników badań aktywności w różnej skali
Table 1 Comparison of activity test results in different scales

Aktywność warstwy nr 2, $\text{m}^3_{\text{N}}/\text{hm}^2$	Data pomiaru lub data pobrania próbki	Czas eksploatacji, h	Skala/Metodyka pomiarowa	Różnica w odniesieniu do in-situ, %
30.98	15/05/2022	19298	mikroreaktor	17.57
25.83	15/05/2022	19298	bench-scale	-1.97
26.35	29/03/2022	18443	in-situ	0

obliczenia zgodnie z modelem SCR-DT. Otrzymane wyniki zapisuje w bazie SQL oraz prezentuje w postaci tabel i wykresów.

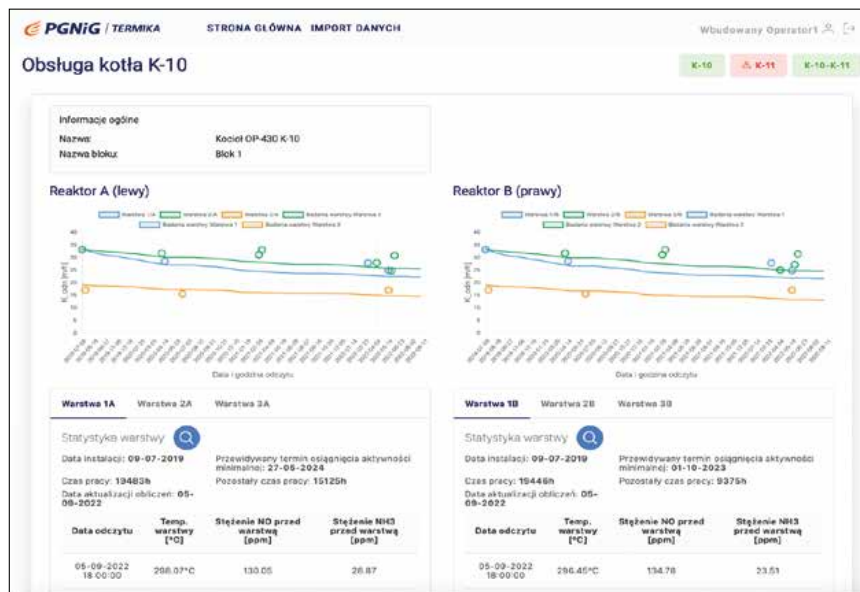
Po zalogowaniu użytkownik uzyskuje dostęp do strony głównej aplikacji składającej się z:

- menu umożliwiającego przejście do odpowiednich podstron,
- grupy przycisków sterujących (w prawej, górnej części okna) umożliwiających wybór kotła do podglądu krzywych dezaktywacji dla każdego reaktora,
- tabeli prezentującej zestawienie pracy wszystkich obsługiwanych kotłów i odpowiadających im warstw katalizatora, odpowiednio dla reaktora A i B. Użytkownik otrzymuje również dostęp do serii syntetycznych informacji dotyczących pozostałego czasu pracy, daty przewidywanego zakończenia eksploatacji oraz statusu informującego o stanie danej warstwy, pełniącego, poprzez zmianę koloru i wyświetlanej informacji, dodatkowo, rolę graficznego alertu (rys. 7).

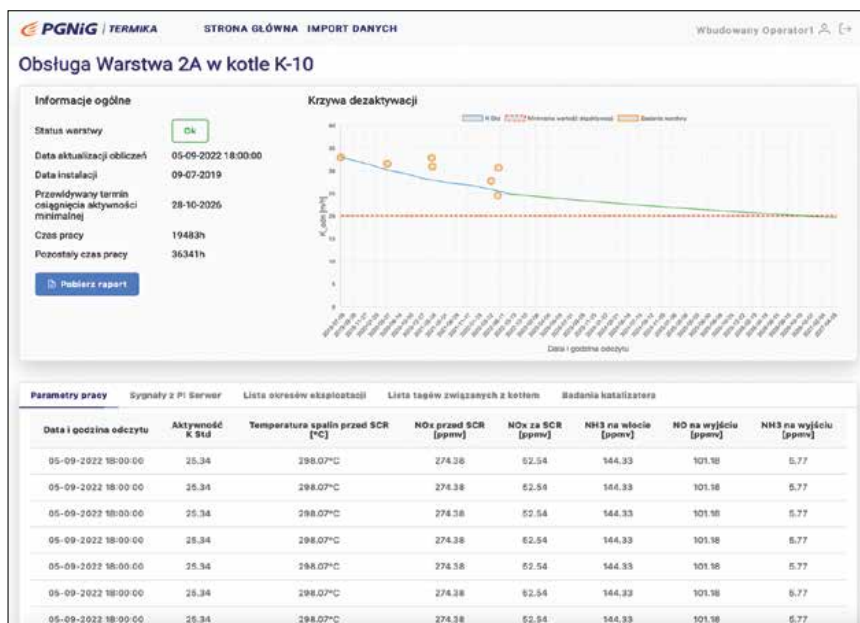
Wybór kotła może być realizowany poprzez przyciski sterujące K-10, K-11, K-10-K-11 umieszczone po prawej stronie, w górnej części okna oraz przyciski zamieszczone w tabeli na stronie głównej aplikacji, oznaczone symbolami kotłów. Wybór kotła przenosi sterowanie do podstrony powiązanej z danym kotłem (rys. 8).

W tej zakładce prezentowane są krzywe dezaktywacji w warunkach odniesienia dla każdej warstwy, odpowiednio dla reaktora A i B oraz wyniki badań w postaci punktów.

Dodatkowo poniżej wykresów zamieszczone zostały, w zakładkach odpowiadających poszczególnym warstwom, tabele z wynikami wybranych wielkości. W tabelach umieszczone zostały także przyciski umożliwiające podgląd szczegółów każdej warstwy, osobno dla reaktora A i B (rys. 9).



Rys. 8 Widok obsługi kotła Fig. 8 Boiler operation view



Rys. 9 Widok warstwy Fig. 9 Layer view

The screenshot shows the main application page with a table listing boiler and catalyst layer status. The table has columns for 'Kocioł', 'Reaktor', 'Warstwa', 'Data Instalacji', 'Czas pracy', 'Pozostały czas pracy', 'Przewidywany termin osiągnięcia aktywności minimalnej', 'Przewidywany termin złożenia zamówienia', and 'Status'.

Kocioł	Reaktor	Warstwa	Data Instalacji	Czas pracy	Pozostały czas pracy	Przewidywany termin osiągnięcia aktywności minimalnej	Przewidywany termin złożenia zamówienia	Status
K-10	Reaktor A	Warstwa 1	09-07-2019	19483h	15125h	27-05-2024	27-05-2023	Eksploatacja dobiega końca
	Reaktor A	Warstwa 2	09-07-2019	19483h	36341h	28-10-2026	28-10-2025	OK
	Reaktor A	Warstwa 3	09-07-2019	19483h	0h	09-07-2018	09-07-2018	Poza okresem eksploatacji
	Reaktor B	Warstwa 1	09-07-2019	19446h	9375h	01-10-2023	01-10-2022	Eksploatacja dobiega końca
	Reaktor B	Warstwa 2	09-07-2019	19446h	23066h	23-04-2025	23-04-2024	OK
	Reaktor B	Warstwa 3	09-07-2019	19446h	0h	09-07-2018	09-07-2018	Poza okresem eksploatacji

Rys. 7 Widok strony głównej aplikacji Fig. 7 View of the main page of the application

Podstrona dedykowana warstwie przedstawia wykres aktywności warstwy w warunkach odniesienia, od początku analizy do chwili bieżącej – linia niebieska oraz predycję dalszej dezaktywacji przy założeniu średnich warunków pracy – linia zielona. Krzywa bieżąca jest aktualizowana raz na godzinę, natomiast krzywa predykcji raz na dobę. Na wykresie znajduje się także czerwona linia pozioma odpowiadająca minimalnej wartości aktywności w warunkach odniesienia, po osiągnięciu której dana warstwa powinna zostać wymieniona.

Poniżej wykresu znajdują się tabele, w osobnych zakładkach, służące do podglądu: parametrów pracy, sygnałów z pobieranych z serwera JSMPPT, okresów

eksploatacji warstwy, wykonanych badań katalizatora. Dodatkowo aplikacja pobiera również dane ze źródeł zewnętrznych (np. z plików xls), zawierających takie informacje jak dane węgla, wyniki badań katalizatorów i analiz zawartości związków amonowych w popiele lotnym.

Dalsze prace

W kolejnym etapie projektu zostanie przeprowadzona szczegółowa analiza działania oprogramowania SCR-DT oraz zostanie wykonana kalibracja modelu, podczas której zostaną uwzględnione wyniki ostatnich badań (przeprowadzonych w stanowiskach typu mikroreaktor, *bench-scale* i *in-situ*). W tym celu wykorzystane zostaną m.in. algorytmy uczenia maszynowego. Dodatkowo, prowadzone będą systematyczne (co mniej-więcej 3 miesiące) badania *in-situ* aktywności warstwy katalitycznej nr 2 kotła OP-430, które pozwolą na kalibrację modelu SCR i doskonalenie metody pomiarowej.

Podsumowanie

Wnioski wynikające z realizacji pracy można podsumować następująco:

1. Zaprojektowano i wykonano siatkę pomiarową do pomiaru *in-situ* aktywności pojedynczej warstwy katalitycznej.
2. Opracowana metodyka badawcza oznaczania aktywności warstwy katalitycznej *in-situ* umożliwia w sposób dokładny i szybki pomiar oraz korektę otrzymanych wartości ze względu na warunki panujące w reaktorze.
3. Badania aktywności katalizatorów, przeprowadzone w różnej skali pokazały, że aktywność zmierzona w warunkach *in-situ* i *bench-scale* są porównywalne (różnica jest rzędu 2%), natomiast aktywność katalizatorów zmierzona w warunkach mikroreaktora jest ok. 17% wyższa od pomiarów *in-situ* i *bench-scale*. Prawdopodobnie jest to spowodowane reprezentatywnością próbki (w mikroreaktorze próbka ma powierzchnię 88 cm², natomiast w skali *in-situ* ok. 13000 m²).
4. Zbudowano cyfrowy model warstwy katalitycznej reaktora SCR, który umożliwia wyznaczenie czasu dezaktywacji katalizatora w zależności od jego warunków pracy.
5. Przeprowadzona analiza wrażliwości różnych parametrów pracy katalizatora wskazała na parametry, które mają istotny wpływ na dezaktywację katalizatora (np. NO na wejściu do SCR, strumień spalin, temperatura) oraz te, których wpływ jest mniejszy (np. stosunek molowy MR, cykliczność zmian NO na wejściu do SCR).

6. Opracowano, zainstalowano i uruchomiono oprogramowanie SCR-DT na serwerze zainstalowanym w sieci lokalnej PGNiG TERMIKA SA.
7. Aplikacja SCR-DT pobiera dane eksploatacyjne, dotyczące warunków pracy warstw katalitycznych, z serwera JSMPD w czasie rzeczywistym oraz może pobierać dane z udostępnionych w sieci lokalnej plików xls (zawierających dane węgla, popiołu i badań warstw katalitycznych).
8. Aplikacja SCR-DT prawidłowo przewiduje aktywność warstwy katalitycznej nr 2 kotła nr 10. Średni błąd predykcji dla warstwy nr 2 wynosi 9.2%. Walidacja oprogramowania, została przeprowadzona na dwóch innych warstwach kotła K-10 – warstwach 1 i 3. Porównując wyniki aktywności zmierzonej i obliczonej w oprogramowaniu można stwierdzić dobrą zgodność, tj. średni błąd względny predykcji wynosił odpowiednio 8.5 i 9.8% dla warstwy nr 1 i nr 3 kotła nr 10. Można zatem stwierdzić, że aplikacja przewiduje proces dezaktywacji katalizatora z wymaganą dokładnością. W kolejnych etapach projektu będą prowadzone dodatkowe badania *in-situ* aktywności, a model będzie kalibrowany w celu poprawy jego dokładności.
9. Opracowany w ramach projektu układ pomiarowy będzie mógł zostać wykorzystany na innych warstwach katalitycznych i innych kottach Elektrociepłowni Siekierki. Z kolei opracowana aplikacja predykcyjna dezaktywacji warstw katalitycznych, po wprowadzeniu odpowiednich poprawek, aktualizacji i nowych danych, potencjalnie będzie mogła zostać powielona w innych elektrociepłowniach lub elektrowniach, włączając zastosowanie innych paliw, takich jak gaz ziemny, biomasa lub RDF, dzięki wykorzystaniu algorytmów uczących.
10. Digital Twin i metoda pomiaru *in-situ* aktywności wyodrębnionej warstwy katalitycznej reaktora, pozwolą na wyznaczenie jej żywotności oraz krzywej dezaktywacji katalizatora. Umożliwi to obniżenie kosztów eksploatacyjnych katalizatorów poprzez lepszą gospodarkę remontową, wydłużenie okresów do ich regeneracji/wymiany oraz zmniejszenie ilości odpadów, dzięki dokładnemu przewidywaniu czasu ich dezaktywacji oraz opracowaniu rekomendacji ich optymalnej pracy.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu uruchomionego 17.09.2021 pn. „Opracowanie metody dokładnego

wyznaczania żywotności katalizatorów deNO_x oraz budowa narzędzia predykcyjnego reaktorów SCR”, dzięki możliwości sfinansowania projektu ze środków własnych PGNiG TERMIKA SA.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Dokumentacja Techniczno-Ruchowa instalacji odazotowania spalin w Elektrociepłowni Siekierki w Warszawie, PGNiG TERMIKA SA, Warszawa, 2009.
- [2] Commission Implementing Decision (EU) 2021/2326 of 30 November 2021 establishing best available techniques (BAT) conclusions, under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council, for large combustion plants, European Commission, Brussels, 30.12.2021.
- [3] W. S. Hinton, Laboratory Testing in Support of SCR Catalyst Management, Reinhold Environmental 2012 NO_x-Combustion/PCUG Conference, 13-14 February, 2012, Columbus, USA.
- [4] Bitter, J. G. A. 1963. "A Study of Erosion Phenomena Part I.", *Wear* 6(1):5-21.
- [5] Yu, C., Si, F., Ren, S. et al. Experimental and numerical predictions of ash particle erosion in SCR monolithic catalysts for coal-fired utility boilers. *Korean J. Chem. Eng.* 34, 1563-1575 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0001-9>
- [6] C. L. Senior, D. O. Lignell, A. F. Sarofim, A. Mehta, Modeling arsenic partitioning in coal-fired power plants, *Combustion and Flame*, Volume 147, Issue 3, 2006, Pages 209-221, <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.08.005>.
- [7] M. Kong, Q. Liu, X. Wang, S. Ren, J. Yang, D. Zhao, W. Xi, L. Yao, Performance impact and poisoning mechanism of arsenic over commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR catalyst, *Catalysis Communications*, Volume 72, 2015, Pages 121-126, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.09.029>.
- [8] Y. Peng, J. Li, W. Si, J. Luo, Y. Wang, J. Fu, X. Li, J. Crittenden, J. Hao, Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumes 168-169, 2015, Pages 195-202, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.005>.
- [9] W. Hu, X. Gao, Y. Deng, R. Qu, C. Zheng, X. Zhu, K. Cen, Deactivation mechanism of arsenic and resistance effect of SO₄²⁻ on commercial catalysts for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *Chemical Engineering Journal*, Volume 293, 2016, Pages 118-128, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.095>.
- [10] M. Li, B. Liu, X. Wang, X. Yu, S. Zheng, H. Du, D. Dreisinger, Y. Zhang, A promising approach to recover a spent SCR catalyst: Deactivation by arsenic and alkaline metals and catalyst regeneration, *Chemical Engineering Journal*, Volume 342, 2018, Pages 1-8, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.132>.
- [11] F. Castellino, A.D. Jensen, J.E. Johnsson, R. Fehrmann, SCR Catalyst Deactivation by Additives, Final Report, PSO Elkraft FU-4205, Technical University of Denmark, August 2008.
- [12] M. Takagi, T. Kishi, T. Inaba, E. Muraoka, T. Nagai, T. Fukuda, Prediction of Deactivation and Regeneration of deNO_x Catalyst using Simple Reaction Model – 1st Report : Model for Predicting Deactivation, Translated from Journal of the JIME Vol.46, No.1, 2011 (Original Japanese)
- [13] J. B. Butt, E. E. Petersen, Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts, Academic Press, INC, 1988