



M. Nieminen/PLA

15.12.2017

1(9)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS 5/2017

AIKA 28.11.2017 klo 14.00 – 15:00

PAIKKA Skype

LÄSNÄ

Markus Nieminen
Timo-Pekka Veijonen
Jukka Röppänen
Kurt Sirén

Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Stora Enso, Pulp Competence Center, Imatra, PJ
Andritz Oy, Helsinki
Oy Sirra Ab, Kirkkonummi

- LIITE 1 Åforsk, Techniques for reducing intake of ammonia-nitrogen in strong gases and methanol to kraft recovery boilers – raportti 2.12.2014
- LIITE 2 Oy Sirra Ab, Rikkitaseen hallinta ja soodasakkamäärän vähentäminen – tarjous 15.1.2017
- LIITE 3 Oy Sirra Ab, Rikkitaseen hallinta ja soodasakkamäärän vähentäminen – esitys 15.2.2017

JAKELU:

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla

Tiedote: Hallitus, Yhdyshenkilöt, Ympäristötyöryhmä

Sihteeristö



1 POISSAOILOILMOITUKSET

Päivi Hyvärinen	UPM-Kymmene, Kymin tehdas, Kouvola
Jarmo Mansikkasalo	Valmet Technologies Oy, Tampere
Olli Dahl	Aalto-yliopisto, Espoo
Antti Tikkanen	Pöyry Finland Oy, Vantaa
Oskari Frösén	Pöyry Finland Oy, Vantaa
Sanna Hämäläinen	Metsä Fibre Oy, Joutsenon tehdas, Lappeenranta
Jorma Torniainen	Labtium Oy, Espoo

2 ASIALISTA

Ei muutoksia.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirjan hyväksyminen siirrettiin seuraavaan kokoukseen.

4 PROJEKTIEHDOTUKSET

Kokouksen tarkoituksena oli käydä läpi projektiehdotuksia vuodelle 2018.

Soodakattilayhdistyksen hallitus on linjannut, että työryhmien on esitettävä tulevaisuudessa uusien projektien hyväksyminen viimeistään vuoden viimeisessä hallituksen kokouksessa joulukuussa, jolloin seuraavan vuoden budjettia laaditaan. Lisäksi projektit pystytään aloittamaan jo vuodenvaihteen jälkeen, kun nykyisessä mallissa vuoden ensimmäinen neljännes vielä odotetaan toteutuspäätöstä.

Käytännössä työryhmien on valmisteltava uudet projektiehdotukset hallitukselle kesän tai viimeistään alkusyksyn aikana.

4.1 Lisäpäästömittaukset soodakattilassa

Tausta:

Uusi LCP BAT BREF asettaa uusia mittausselvotteita suurille polttolaitoksille

- Kaasumaiset kloridit HCl (jatkuva)
- Ammoniakki NH₃ (jatkuvasti käytettäessä SCR- ja/tai SNCR)

Vaikka LCP BAT Conclusions ei koske soodakattiloita on todennäköistä että samaa taakkaa yritetään tarjota myös soodakattiloille seuraavassa kierroksessa.

Tavoite:

Valvontamittausten yhteydessä toteutettaisiin muutamalla soodakattilalla kampanja jossa mitattaisiin näitä ”ylimääräisiä arvoja”. Näin saataisiin dokumentti jossa voitaisiin todeta että näitä ei esiinny ja siksi ainakaan jatkuvia mittauksia ei tarvita.

Päätös:

Ehdotus sai kannatusta työryhmässä ja sitä ehdotetaan toteutettavaksi ensi vuoden aikana. Seuraavassa kokouksessa keskusteltava missä tehtaissa pyydetään ”ylimääräiset” mittaukset tekemään. Yhdistys maksaisi ylimääräisistä mittauksista koituvat kustannukset.

4.2 Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NO_x emission formation in recovery boilers

Åbo Akademin lähettämä tarjous LIITTEESSÄ 1.

Tausta:

NO_x-päästörajat ovat kiristyneet viime vuosina ja oletus on että ne tulevat kiristymään myös tulevaisuudessa. Muun muassa Kiinassa on jo käytössä päästörajoja joihin ei päästä BAT:ssa mainituilla ensisijaisilla keinoilla, esimerkiksi vaiheistettu ilmansyöttöjärjestelmä. Tällöin on jouduttu ottamaan käyttöön sekundäärisiä keinoja kuten SNCR.

Alhaisempiin päästöihin voidaan päästä lisäämällä ymmärrystä tyyppien reaktioista ja tyyppipäästöjen muodostumisesta soodakattilan tulipesässä. Yksi työkalu tähän on matemaattimen mallintaminen.

Tavoite:

Lyhyesti kuvattuna proketissa tarkasteltaisiin kolmea erilaista NO_x kemialla kuvaavaa reaktiomekanismia. Tarkoitus on kartoittaa miten mallinnustulos riippuu siitä miten kattavaa reaktiomekanismia käytetään:

- yksityiskohtainen mekanismi jossa 60 komponenttia ja n 360 reaktiota
- ns. skeletal mekanismi jossa noin kymmenen reaktiota
- yksinkertaistettu mekanismi jossa vain kaksi reaktiota (2-step).

Yleensä CFD mallinnuksessa käytetään 2-step mekanismia, mutta selvitystä siitä miten hyvin tuo mekanismi kuvaa tyyppikemialla kattilaolosuhteissa verrattuna yksityiskohtaiseen mekanismiin ei ole aikaisemmin tehty. Ehdotettu projekti on perustutkimusta, joka lisää ymmärrystä aiheesta, mutta ei ratkaise mitään.

Åbo Akademiassa on käytössä mittausdataa Wisaforestin kattilasta (pelkistävät olosuhteet toisella seinällä, hapettavat toisella), johon mallinnustulosta voidaan verrata.

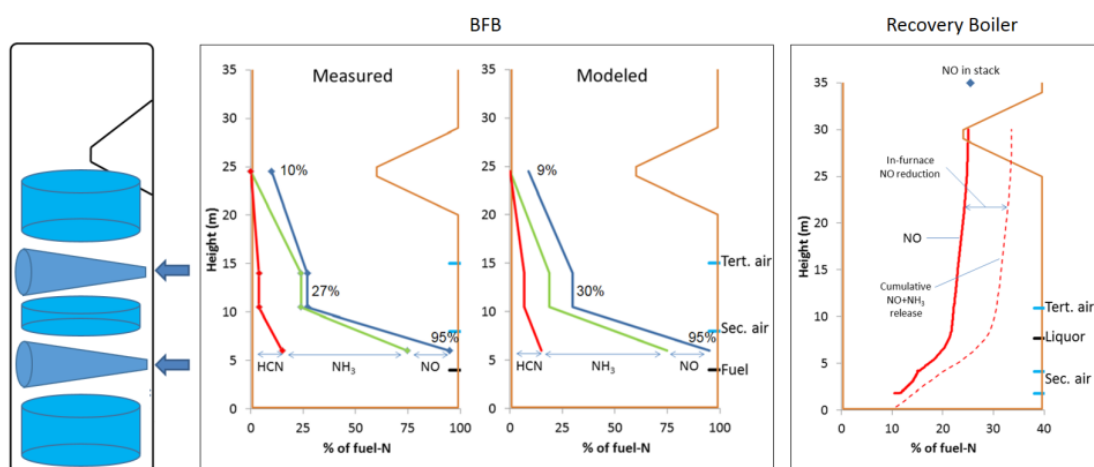


Figure 1. On left, illustration of Jet-NO_x model approach for describing furnace gas fluid dynamics as a network of reactors considering furnace sections between air levels and air jets; middle, measured and modelled nitrogen species profiles in a BFB; on right modeled NO profile (thick line) and stack NO in a recovery boiler.

Päätös:

Työryhmä kannattaa projektin toteuttamista. Laitevalmistajien NO_x-mallinnusohjelmia käyttävien henkilöiden olisi hyvä kommentoida tutkimussuunnitelmaa, jotta tutkimuksesta saataisiin paras hyöty irti.

Kommentit:

- Jet-NO_x mallissa sekoittuminen on täydellistä. Oikeassa kattilassa sekoittuminen ei ole täydellistä vaan ohivirtausta tapahtuu.

4.3 Rikkitaseen hallinta ja soodasakamäärän vähentäminen

Tausta:

Sellutehtaan ylijäämäisen rikkitaseen hallitsemiseksi on tapana liuottaa lentotuhkaa ja viemäroidä se jäteveden mukana. Ympäristölupien uusinnan yhteydessä tehtaille voi tulla rajoituksia tähän käytäntöön, varsinkin kun Talvivaaran kaivoksen tapaus on nostanut sulfaatin liuotuksen julkisuuteen.

Yhdistyksen edellisissä projekteissa vuosina 2003-2009, KCL/Sirra tutkittiin sähkösuodintuhkan puhdistusta ja käsittelyä natriumsulfaatin hyötykäyttöä ajatellen. Lisäksi selvitettiin mahdollisia natriumsulfaatin käyttökohteita sekä tuotteen kuljetusta. Linkki Soodakattilapäivillä 2009 pidettyyn yhteenvetoraporttiin: [Sahkosuodintuhkan puhdistus esitys osat I-IV.pdf](#)

Toinen yhdistyksen hanke selvitti kaatopaikalle menevän viherlipeäsakan vähentämistä, jonka osuus selluteollisuuden kaatopaikalle päätyvästä kiintojätteestä on noin 44 %. Viherlipeäsakka on tällä hetkellä vapautettu jäteverosta, koska hyötykäytölle ei ole löytynyt toimivaa kustannustehokasta ratkaisua. Liite raporttiin [Viherlipeäsakan syrjäytyspesu](#)

Tavoite:

Projektin tavoitteena on yhdistetyn prosessin käyttökelpoisuuden selvittäminen koeajamalla se pilot-laitoksessa. Viherlipeäsakan syrjäytyspesun ja GLSS-prosessin yhdistäminen, sillä molemmissa prosesseissa on yhteneviä käytäntöjä, mikä tarjoaa mahdollisuuden molempien prosessien hallintaan. Molemmissa prosesseissa lipeä on nimittäin laimennettava. Lisäksi kokeillaan sakan happokäsittelyä raskasmetallien ja erityisesti kadmiumin hallitsemiseksi (metsälannoitusta ajatellen)

Hyöty:

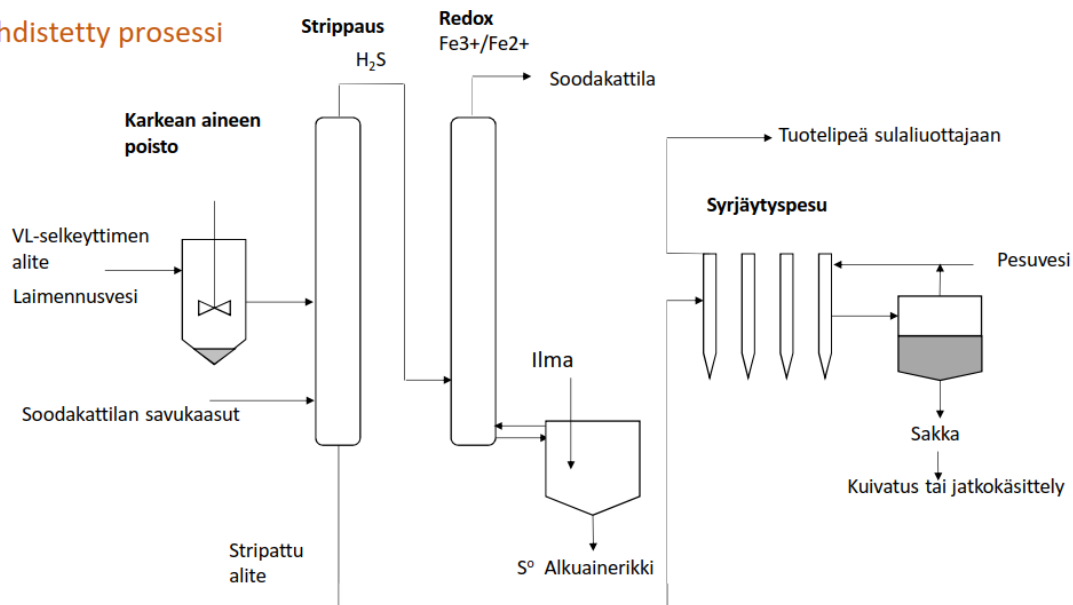
Rikkitaseen hallinta (lentotuhkan liuotuksen lopettaminen) ja samanaikainen kaatopaikalle menevän viherlipeäsakan määrän vähentäminen, sakan hyötykäyttöedellytyksien parantaminen ja kemikaalisäästöt. GLSS-prosessista rikki saadaan ulos sellutehtaan kemikaalikierrosta ilman samanaikaisia natriumhäviöitä. Taloudellinen hyöty tulee ensisijaisesti ostettavan natriumhydroksidin säästöistä. Lisäksi ympäristövaikutukset ovat merkittävät, sillä happaman jätetuolan liuottaminen on mahdollista jopa lopettaa kokonaan.

Toteutus:

Projektissa yhdistetään GLSS-prosessin laitteisto viherlipeäsakan pesulaitteistoon, tarjous LIITE 2 ja esitys LIITE 3. Projektin toteutuksesta ja laitteiston kasaamisesta vastaa Oy Sirra Ab. Projektia varten tulee hankkia mahdollisesti lisää

viherlipeäselkeyttimen alitetta eli sakkaa. Laboratorioanalyysit lopputuotteille eivät sisälly kyseiseen hankkeeseen ja ne tulee tilata ulkopuoliselta laboratoriolta.

Yhdistetty prosessi



Kuva 1. GLSS + syntytykspesulaitteiston yhdistäminen

Toimenpiteet:

Hallitus ei hyväksynyt projektia vuodelle 2017, hallituksen mielestä projekti on laitekehitystä.

Päätös:

Työryhmä pyytää vielä Sireniltä yhteenvetoa projektin hyödyistä. Työ on kuitenkin jatkumoa useille sähkösuodintuhkan liuotuksen vähentämiseen tähtääviä projekteja.

Työryhmä jatkaa vielä keskustelua seuraavassa kokouksessa, päätös tehtävä ehdotetaan projektiä hallitukselle.

4.4 Kustannustehokkain tapa poistaa ammoniakkia talteenottokierrosta

Tausta:

Aiemmassa Projektissa "Ammonia Formation and Recovery in a Kraft Pulp Mill and Fate of Biosludge Nitrogen" todettiin että suurin osa talteenotettavasta ammoniakista on likaislauhteessa. The ammonia found in the dirty condensates would represent 75% of this ammonia while the other 25% of this would be found in the vent gases from recausticizing. Since the ammonia in white liquor is ultimately found in the dirty condensates from pulping and evaporation, its flow from recausticizing is not included in the potential nitrogen recoverable from recausticizing. One challenge of recovering the NH₃ from the dirty condensates would be to separate it apart from the MeOH. YTR:n kokouksessa 1/2013 listattiin kaksi menetelmää ammoniakin poistamiseksi talteenottokierrosta:

1. Stripperin pH-säätö happamaksi, jolloin ammoniumtyppi ei pääse höyrystymään stripperin kaasuihin
2. Stripperin kaasujen pesu happamalla liuoksella, jolloin ammoniakki saadaan pesuliuokseen ammoniummuodossa ja ei-haihtuvaksi

Tavoite:

Projektin tavoitteena on löytää kustannustehokkain tapa ammoniakin talteenottamiseksi lipeäkierrosta, tällä olisi mahdollisesti vaikutusta sellutehtaan NO_x-päästöihin. Talteenotettu ammoniakki voidaan käyttää jätevesilaitoksella.

Tilanne:

Ruotsalainen Åforks-säätiö on teettänyt aiheesta teknis-taloudellisen tutkimuksen, LIITE 1.

Raportin yhteenveto:

- For the reference model mill case, approximately 30% of the nitrogen fed to the recovery boiler via black liquor and gases is due to intake of ammonia in low volume, high consistency (LVHC) gases, including the methanol fraction. Both studied alternatives were shown to efficiently reduce the intake of ammoniumnitrogen in LVHC gases by 85-90 %.
- Both processes are considered feasible from a process technology point of view.
- Alternative 1, comprising acidification of foul condensate prior to steam stripping, indicate much lower investment costs than Alternative 2, which comprises acidification of methanol from the methanol recovery system and further acidification and separation of the volatile methanol phase from the ammonium-containing water phase prior to firing in recovery boiler (or dedicated incinerator).

		Model mill Reference (2 000 ADt/d at MCR)	Alternative 1: Acidification of foul condensate	Alternative 2: Acidification of methanol
Black liquor dry solids	g N/ADt	1181	1181	1181
LVHC gases	g N/ADt	526	64	85
HVLC gases	g N/ADt	153	201	118
Total nitrogen to recovery boiler	g N/ADt	1860	1446	1384
Nitrogen to waste water treatment plant	g N/ADt	66	413	421
Investment costs	kEUR	-	~50 - 75	~790 - 825
Operating costs	EUR/ADt		0.47	0.31

Table 1. Related key values for nitrogen streams, estimated investment- and operation costs for the two alternative processes.

The main reason for the higher investment for Alternative 2 is due to additional required equipment such as mixing tank and stripping column as well as required piping, pumps, valves etc.

The new equipment for Alternative 1 is minor and does only comprise a pump for sulfuric acid, pH-control, distributor, piping and valves.

The effect from decreased nitrogen intake to the recovery boiler (or to a dedicated incinerator) on NO_x emissions was not part of this study. A continuation of this study could be to perform practical field studies on the effect of decreased ammonium nitrogen intake in relation to the NO_x-generation.

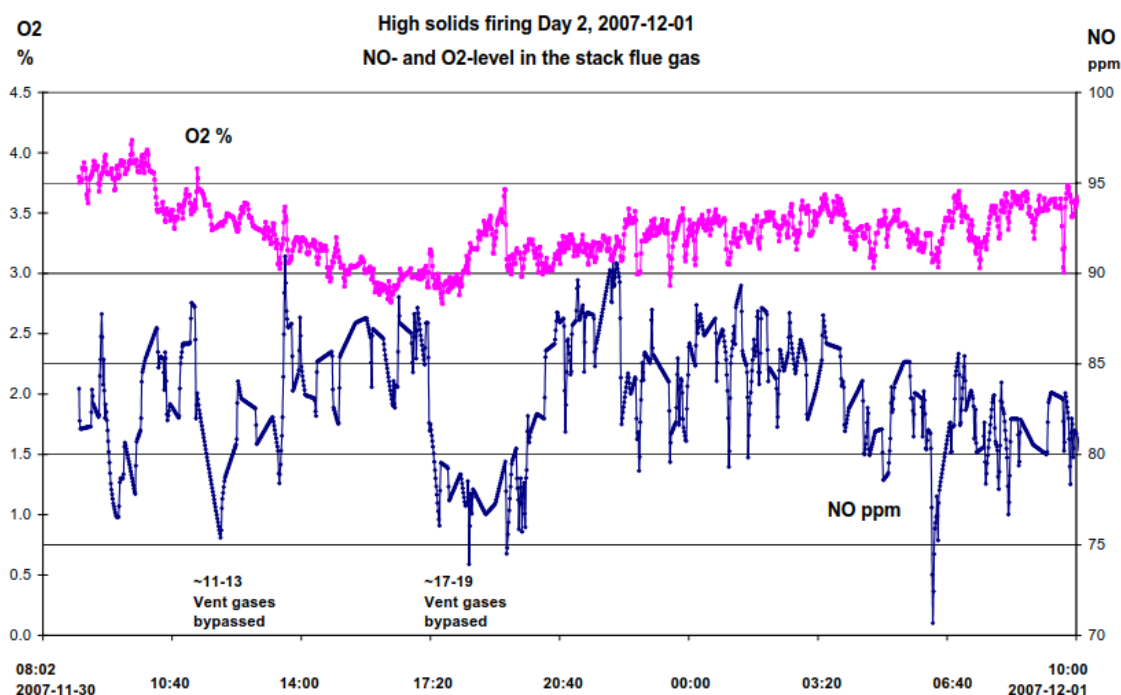
Molemmat menetelmät todettiin toimiviksi prosessiteknologian osalta. Tutkimuksessa ei kuitenkaan selvitetty ammoniakin (typen) vähennyksen vaikutusta soodakattilan NO_x-päästöön. Työryhmän mielestä tämä olisi tutkimisen arvoinen aihe.

Yhdistys on vuosien varrella teettänyt useita projekteja liittyen soodakattilan typenoksidipäästöihin (NO_x):

- [Typpikemia mustalipeän poltossa](#) (Hupa, ÅA 1995)
- [NO_x Soodakattiloissa](#) (Vakkilainen, Pöyry 2002)
- [Sellutehtaan typpioksidipäästöt ja niihin vaikuttavat tekijät – yhteenveto tämän päivän tietämyksestä](#) (Hupa, ÅA 2005)
- [Final Summary Report on Nitrogen Oxide Emissions from Finnish Pulp Mills](#) (DeMartini, ÅA 2010)
- [NO_x-päästöt soodakattilasta](#) (Lindberg, Aalto-yliopisto 2010)
- [NO_x emissions from recovery boilers – why discrepancy between Finnish and Swedish values](#) (Vakkilainen, LUT 2010)
- [Ammonia formation and recovery in a kraft pulp mill and fate of biosludge nitrogen](#) (DeMartini, ÅA 2012)

Sodahuskommittén teettämässä tutkimuksessa tehtiin koeajoja Skoghallin soodakattilalla. Yhdessä kokeessa liuottajan hönkien kääntö ohiajopiippuun vähensi soodakattilan NO_x-päästöä. Työryhmän mielestä tässä olisi myös tutkimuksen aihetta.

Hönkäkaasujen vaikutus NO-päästöön (3)



Kuva 2. Koeajotuloksia NO-päästöstä Skoghallin soodakattilalta kun liuotinhöngät käännettiin ohiajopiippuun hetkellisesti. Liuotinhöngät syötetään tertiääri-ilmatasolle.

Alla tietoa (osittain vanhentunutta) missä kattiloissa poltetaan liuottajan hönkä, mikäli työryhmä tekisi mittauksia liuottimen höngistä.

Karkea arvio päivän kestävästä ammoniakkimittauksesta on 4000-6000 € (riippuu tehtaan sijainnista, monestako kohteesta mitataan jne.).



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Soodakattiloissa poltettavat ainevirrat, vuonna 2004 (vaatii päivityksen)

Kattila	Laimeat	Väkevät	Metanoli	Hönkä	Muut
SE Sunila SK10	x	-	-	x	-
SE Sunila SK11	-	-	-	x	-
UPM Kaukas	x	-	-	-	suopa joskus
SE Imatra SK5	-	-	-	x	suopa
SE Imatra SK6	x	-	-	x	suopa
MF Joutseno	x	x	x	-	Tärpätti, bioliete, CTMP-väkevöite
MF Rauma	x	-	-	-	-
MF Kemi	x	x	x	-	-
SE Oulu	x	-	-	-	-
SE Veitsiluoto	x	x	x	-	Väkevöitinkaasu
Kotka Mills	-	-	-	-	suopa

Kuva 3. Soodakattiloissa poltettavat ainevirrat, yhteenveto vuodelta 2004.

Päätös:

Projekti on vielä kehitysasteella, joten sitä ei voi ehdottaa hallitukselle. Vaatii ehdotuksia mittauspaikan toteutuksesta.

4.5 Soodakattilan NO_x-päästön riippuvuus puuraaka-aineen typpipitoisuudesta – osa 2

Tavoite:

Tällä hetkellä keskeneräisen projektin jatkohanke jossa saataisiin lisätietoa puun typpipitoisuuksista:

- Kotimaisten puiden (mänty/koivu) sisältämästä tpeestä on olemassa niukasti tietoa. Paljon tietoa löytyy typpipitoisuuden vaihtelusta puun eri osissa ja lannoituksesta yksikössä kg/ha.
- Ei tietoa typpipitoisuuden vaihtelusta vuodenaikojen mukaan, esimerkiksi vaikuttaako puun kaato ajankohta typpipitoisuuteen. Jossain kattiloissa on huomattu NO_x-päästön olevan pienempi talvella. Tähän voi vaikuttaa vahvasti kuorinta (vaikeutuu) ja puuhäviöiden kasvu.
- Jatkotutkimuksessa tulisi hankkia systemaattista tietoa puun typpipitoisuuksista.



Toimenpiteet:

Odotetaan ensimmäisen osan valmistumista ja tarkempia jatkoprojektiehdotuksia VTT:llä on olemassa valmiudet analyysihin.

4.6 Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

Tavoite:

Kirsi Hovikorven selvitystyön (valmistuu alustavasti helmikuussa 2018) jälkeen työryhmän tulisi käynnistää hajukaasujen polttosuosituksen päivitys ja sen laajentaminen hajukaasujen keräilyyn

Toimenpiteet:

Oman työryhmän perustaminen

4.7 Meesauunin päästöt eri polttoaineilla

Tavoite:

Selvittää meesauunissa käytettävien polttoaineiden vaikutusta savukaasuvirtaan/päästöihin. Keskustelu biopolttoaineiden käytöstä ja päästöistä alkaa, kun BREF-dokumenttia päivitetään. Tutkittaisiin seuraavia polttoaineita:

- Kaasutuskaasu esim. kuoren kaasutus
- Biomassa esim. sahanpuru
- Ligniini
- Vety
- Verrokki: maakaasu ja polttoöljy

Toteutus:

Ympäristöraporttien ja/tai kyselyjen perusteella tehtävä tutkimus ja vertailu. Pitäisi saada dataa ennen ja jälkeen polttoainemuutoksen. Myös polttoaineen vaikutus kalkkikiertoon kiinnostaa, mutta se voi olla hankalaa toteuttaa käytännössä.

Mahdollinen yhteisprojekti Metsäteollisuus ry:n kanssa.

Toimenpiteet:

Sihteeri ottaa yhteyttä Metsäteollisuus ry:n ympäristötutkimustoimikuntaan, olisiko heillä kiinnostusta projektin toteuttamiseen.

5 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous sovittiin pidettäväksi 12.12.2017 klo 12-13 Skypen välityksellä.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

LIITE 1

**Åforsk, Techniques for reducing intake of ammonia-nitrogen in strong
gases and methanol to kraft recovery boilers –
raportti 2.12.2014**

November 2017

Proposal:

Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NO_x emission formation in recovery boilers

Background

Detailed understanding of boiler NO_x emission formation and emission formation dependence on different process parameters is key to meeting tightening emission limits or for providing insight into NO reduction levels achievable using primary measures. Mathematical modeling offers a tool for understanding and studying boiler NO_x formation.

Chemistry mechanisms with different levels of complexity are currently available. The most detailed ones consider tens or hundreds of species involved in several hundreds of reactions. These mechanisms describe hydrocarbon and nitrogen chemistry and their interactions. These mechanisms are usually applied in simulations using so-called ideal reactors (plug flow and perfectly stirred tank reactors and modifications of these) and are suitable for studying detailed chemistry. In the other end of the spectrum are simplified chemistry mechanisms, which typically consist of a few species and reactions. One benefit of the simplified reactions mechanisms is that they can be incorporated into models based on Computational Fluid Dynamics (CFD). The lower number of species and reactions usually translates into shorter simulation times and better performance in terms of solution convergence. An intermediate class of reaction mechanisms is called skeletal or reduced. These consist of a larger number of species and reactions than the simplified ones but the number of species and reactions is considerably smaller than in the detailed ones.

The current standard approach for CFD engineering calculations of gas phase combustion and NO formation in black liquor recovery boilers usually involves calculating hydrocarbon chemistry using a five-step mechanism (Jones-Lindstedt), whereas NO chemistry is typically modeled using a two-step mechanism considering NO formation (unbalanced reaction R1) and reduction (unbalanced reaction R2).



Recently, NO formation in pulp mill boilers has been studied at Åbo Akademi using a reactor-network based model[1]. The in-house developed ÅA model – called “Jet-NO_x” – uses a simplified description of fluid dynamics in combination with detailed nitrogen chemistry mechanism developed at ÅA. Figure 1 schematically illustrates the model approach and presents model predictions and boiler data from simulations of a BFB and a recovery boiler. In general, the model predicts well the NO formation in both boilers.

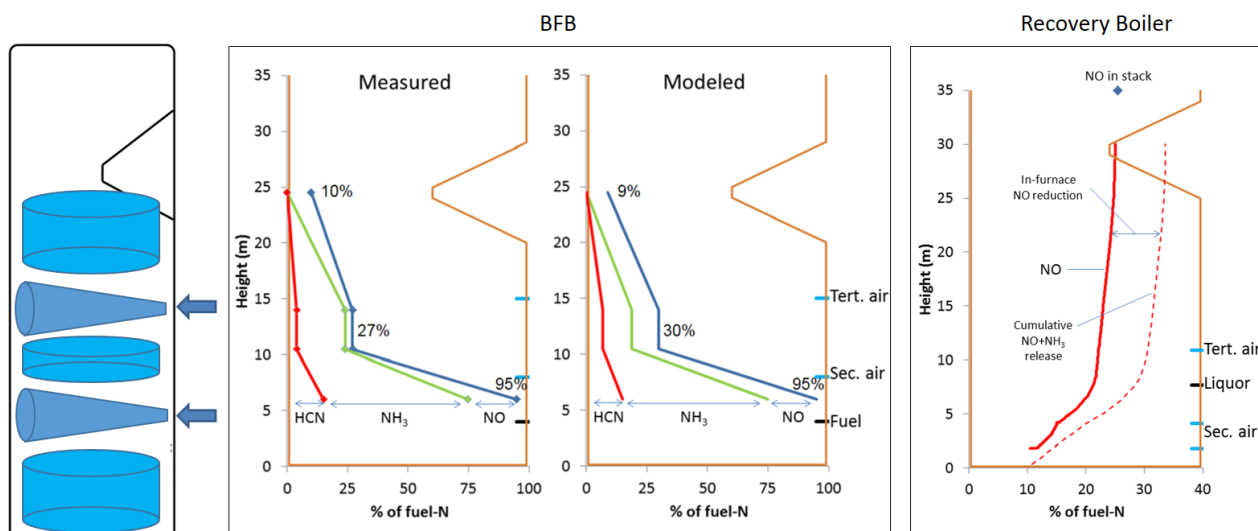


Figure 1. On left, illustration of Jet-NOx model approach for describing furnace gas fluid dynamics as a network of reactors considering furnace sections between air levels and air jets; middle, measured and modelled nitrogen species profiles in a BFB; on right modeled NO profile (thick line) and stack NO in a recovery boiler.

The Jet-NOx results are in many cases in good agreement with boiler data. As seen in Figure 1, particularly in the BFB, the in-furnace nitrogen chemistry as well as final boiler emission is well predicted. For recovery boilers, the Jet-NOx model predicts well the general trends in final NO due to e.g. changes in load or changes in liquor nitrogen content. However, for recovery boilers, the Jet-NOx model predictions are in some cases not in line with practical boiler experience. One concrete example is changes in the vertical placement of the uppermost air level, where depending on the simulated case, the model response is not in line with practical experience in terms of impact on final NO. The simplification of the fluid dynamics has been identified as the main reason for this. In the Jet-NOx model, all furnace gas flowing from below to an air level, is assumed to be mixed with the air jet. Analysis of a CFD simulation of the same case shows that part of the furnace gas actually by-passes the air levels (i.e. the mixing is not complete as assumed in the Jet-NOx model). It could be said that the nitrogen chemistry itself is well captured in the model, but is limited to occur in the lower furnace and not at upper tertiary or quaternary air elevations. Including furnace gas by-pass in the Jet-NOx model has been tested, but this was found not to be a practical approach since inclusion of by-pass is at best based on an additional CFD analysis of the boiler and it still entails a simplification of the fluid dynamic without clear knowledge to which extent the simplification then affects the prediction.

An additional observation from the Jet-NOx simulations is the formation of HCN as an intermediate species in the recovery boilers. This prediction is in line with in-furnace data on nitrogen species in recovery boilers. Current two-step NO chemistry mechanisms do not include HCN, and it is currently not clear to which extent omission of HCN affects e.g. the predicted final recovery boiler NO emission.

Considering the limitations of the Jet-NOx model for predicting recovery boiler NO, a better approach could prove to be the use of a CFD furnace model to better describe the furnace gas flows and mixing, and combine CFD with more detailed chemistry than the current 2-step mechanism. The work proposed here would contribute to answering these questions by assessing

the suitability of chemistry mechanisms of different level of complexity for in-furnace NO formation prediction. This is expected to lead in the future to an improvement in the CFD modelling of recovery boiler NO emission formation.

The objective of the work proposed here is to use the Jet-NO_x model to study how the predicted recovery boiler nitrogen chemistry and final NO depend on the chemistry mechanism used. The work is expected to provide information about the benefits, suitability and limitations of three chemistry mechanism (detailed, skeletal, 2-step). This information is particularly relevant for CFD modelling. It would help establish how well the NO formation chemistry is described using the currently used two-step mechanism and provide a base for considering if a more detailed mechanism should be used instead. A description of the proposed work is provided below.

Description of work

The proposed work consists of Jet-NO_x simulation of a recovery boiler. The test case would be Wisaforest, for which there exists in-furnace data. Characteristic of the Wisa case is a left-right asymmetry brought on by uneven distribution of fuel and combustion air. Figure 2 presents furnace temperatures as well as O₂ and CO concentrations. In general, the temperatures on the left furnace side are lower than the temperatures on the right side. This is consistent with the left side having oxidizing conditions and the right side having reducing conditions. Data is also available on in-furnace nitrogen species (Figure 3).

First, altogether six Jet-NO_x simulation cases will be calculated. For each furnace side simulations will be carried out using three chemistry mechanism: detailed, skeletal, and 2-step. This will allow for comparison of the three mechanism under oxidizing and reducing conditions.

In a separate follow-up study, outside the scope of the present proposed work, CFD simulation of the Wisa case could be carried out to study the differences and similarities when using the 2-step reaction mechanism as compared to the skeletal mechanism. A prerequisite for this follow-up study is to first establish how the mechanism predictions compare to each other in the Jet-NO_x simulations. After this, a more clear plan for and decision about the follow-up can be made.

Schedule

The work is expected to be completed during 2018.

Reporting

The work will be reported in form of a PPT presentation at a SKY meeting and a written report.

Cost

The amount applied for is 10 000 euro.

ChemCom 2.0

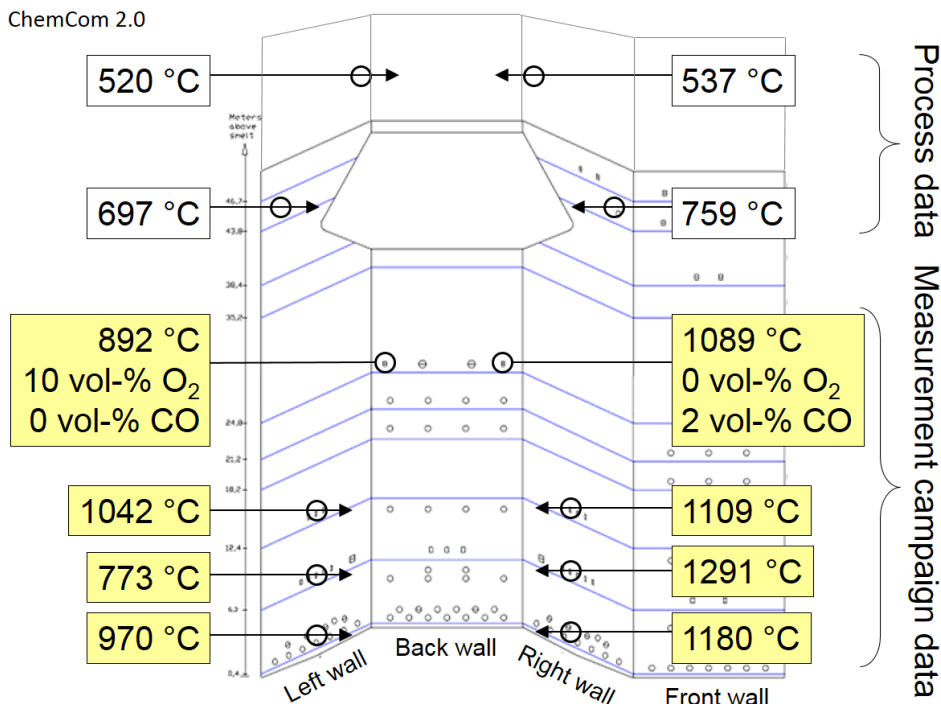


Figure 2. In furnace data from Wisa case on temperatures and gas species.

ChemCom 2.0

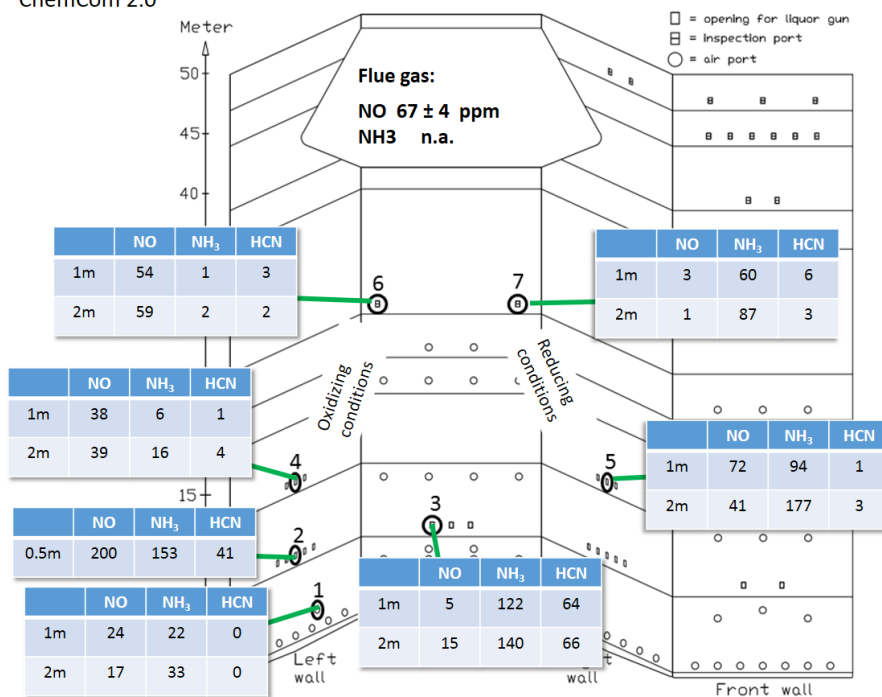


Figure 3. In-furnace data from Wisa case on nitrogen species.

- Engblom et al, Understanding NO formation in pulp mill boilers, J-FOR, 2016.

LIITE 2

**Oy Sirra Ab, Rikkitaseen hallinta ja soodasakkamäärän vähentäminen –
tarjous 15.1.2017**

Rikkitaseen hallinta ja soodasakkamäärän vähentäminen

Idea: Viherlipeäsakan syrjäytyspesun ja GLSS-prosessin yhdistäminen. Molemmat prosessit vaativat viherlipeän laimentamista. Jos voidaan yhdistää ne, saadaan samalla laimennuksella molempien hyödyt.

Hyöty sellutehtaille: Rikkitaseen hallinta ja samanaikainen kaatopaikalle menevän viherlipeäsakan määrän vähentäminen, sakan hyötökäyttöedellytyksien parantaminen. Klooridioksidilaitoksen jätesuolan nykyistä parempi hyödyntäminen.

Tavoite: Yhdistetyn prosessin käyttökelpoisuuden selvittäminen koeajamalla se pilot-laitoksessa. Datan hankkiminen täyden mittakaavan laitoksen suunnittelun pohjaksi.

Tausta: aikaisemmissa hankkeissa ”Viherlipeäsakan syrjäytyspesu” ja ”Viherlipeäsakan syrjäytyspesu, Osa 2: alkuaineet” kehitettiin prosessia, jolla viherlipeäsakka voidaan pestä alkalisuoloista ilman meesaa apuaineena. Tällä tavalla voidaan vähentää kaatopaikalle menevää sakkamäärää 50 – 60 %. Samalla saadaan helpompi lähtökohta jatkoprosessille, jolla pyritään tekemään sakka hyötökäyttökelpoiseksi, ja siten eliminoimaan kaatopaikkajäte mahdollisimman täydellisesti.

Pohjoisissa tehtaissa, joissa keitetään mäntyöljyä, rikkitase on yleensä ongelma. Rikkitase rajoittaa klooridioksidilaitoksen jätesuolan hyödyntämistä, pakottaa lentotuhkan liuottamiseen ja vaikeuttaa kaliumin- ja kloorinpoistoprosessin käyttöönottoa. KCL-projektissa ”Management of sulfur balance” kehitettiin GLSS-prosessikonsepti (Green Liquor Simplified Stripping). Prosessissa stripataan viherlipeästä rikkivetyä, H_2S , joka hapetetaan redox-reaktiolla alkuainerikiksi. Rikki saadaan siten ulos sellutehtaan kemikaalikierrosta ilman samanaikaisia natriumhäviöitä. Klooridioksidilaitoksen jätesuola voidaan silloin ottaa sisään kemikaalikiertoon, ja saada sekä sen natrium että sen happamuus hyötökäyttöön. Taloudellinen hyöty tulee ensisijaisesti ostonatriumhydroksidin säästöistä. Kemikaalisäästöt ovat arvioiden mukaan noin 2,7 milj. euroa vuodessa. Ympäristövaikutukset ovat merkittävät, sillä happaman jätesuolan liuottaminen on mahdollista jopa lopettaa kokonaan.

Molemmissa prosesseissa lipeä on laimennettava, mistä syntyy ajatus että ne voitaisiin yhdistää, ja saada sekä rikkitaseen hallinta että kaatopaikkajätteen määrän vähentäminen samalla prosessilla. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että puhtaan viherlipeän sijaan käytetään GLSS-prosessissa sakkaselkeyttimen alitetta. Alitteesta stripataan rikkivety, minkä jälkeen sulfidivapaa alite viedään syrjäytyspesuun. Aikaisemmassa hankkeessa todettiin, että

sakan jatkokäyttöä ajatellen on turvallisuuden vuoksi tärkeätä poistaa sulfidi, jotta rikkivetyvaaraa ei voi missään käyttökohteessa syntyä. Yhdistämällä prosessit saadaan sulfidi pois, ja saadaan siten kaksinkertainen hyöty.

Syrjäytyspesun jälkeen sakka viedään jatkokäsittelyyn, jossa sen hyötykäyttömahdollisuuksia parannetaan. Jatkoprosessin kehittäminen on suurehko projekti, eikä sitä ole mahdollista viedä loppuun tämän hankkeen puitteissa, mutta voidaan kuitenkin ottaa askeleita eteenpäin. Vaihtoehtoina ovat ensisijaisesti olleet vaahdotus ja happokäsittely, joiden ensisijaisena tarkoituksena on alentaa kadmium- ja myös muiden raskasmetallien pitoisuuksia. Vaahdotusta on tutkittu aikaisemmin, ja tässä työssä voidaan keskittyä happoliuotukseen. Selvitetään ainakin haponkulutus ja mahdollisuutta saostaa kadmium, lyijy ym. metalleja liuoksesta, ja siten erottaa ne pääaineksesta. Vahvana hyötykäyttövaihtoehtona on metsälannoite, jossa erityisesti kadmiumpitoisuus vaatii huomiota.

GLSS-prosessi ja syrjäytyspesu

GLSS-prosessissa rikkivety stripataan viherlipeästä laskemalla tämän pH:ta hiilidioksidilla. Hiilidioksidi otetaan soodakattilan savukaasuista. Periaatteessa on myös mahdollista käyttää puhdasta hiilidioksidia. Muodostunut rikkivety hapetetaan alkuainerikiksi kolmiarvoisella raudalla erillisessä tornissa. Rauta pelkistyy reaktiossa kaksiarvoiseksi, mutta se regeneroidaan kolmiarvoiseksi hapettamalla se ilmalla erillisessä astiassa. Rauta toimii siten katalysaattorina. Tämä osa prosessista on olemassa kaupallisena nimellä Lo-Cat.

Lipeän sulfidi ja hydroksidi vaihtuvat vetykarbonaatiksi ja karbonaatiksi. Vetykarbonaatin liukoisuus on hieman pienempi kuin muiden komponenttien, minkä vuoksi on edullista laimentaa lipeä hieman saostumien välttämiseksi.

Sakan syrjäytyspesuprosessissa lipeäkomponentit pestään pois pystysuorissa putkissa vastavirtaperiaatteella. Prosessi on tarkemmin kuvattu hankkeen raportissa. Kokeissa todettiin, että alite on laimennettava, jotta laskeutumisnopeus olisi riittävä. Koska molemmat prosessit vaativat laimentamista, on tarkoituksenmukaista yhdistää ne.

Toteutus:

Ajetaan sakkaselkeyttimen alitetta GLSS-prosessissa, ja siitä edelleen syrjäytyspesulaitteiston läpi. Käytetään olemassa olevaa strippaus- ja talteenottolaitosta, joka on käytettävissä tekijän tiloissa. Syrjäytyspesulaitteisto on myös olemassa ensimmäisen tutkimushankkeen jälkeen. Voidaan myös käyttää aikaisempaa projektia varten hankittua selkeyttimen alitetta, josta on olemassa analyysituloksia, mikäli se ei ole muuttuneet liikaa säilytyksen aikana. Prosessin jälkeen tehdään happokäsittely, jossa pyritään liuottamaan ensisijaisesti kadmium. Suodoksesta saostetaan raskasmetalleja esim. sulfideina, ja pyritään saamaan kadmium ja lyijy erotetuksi hyötyaineista mahdollisimman pieneen fraktioon.

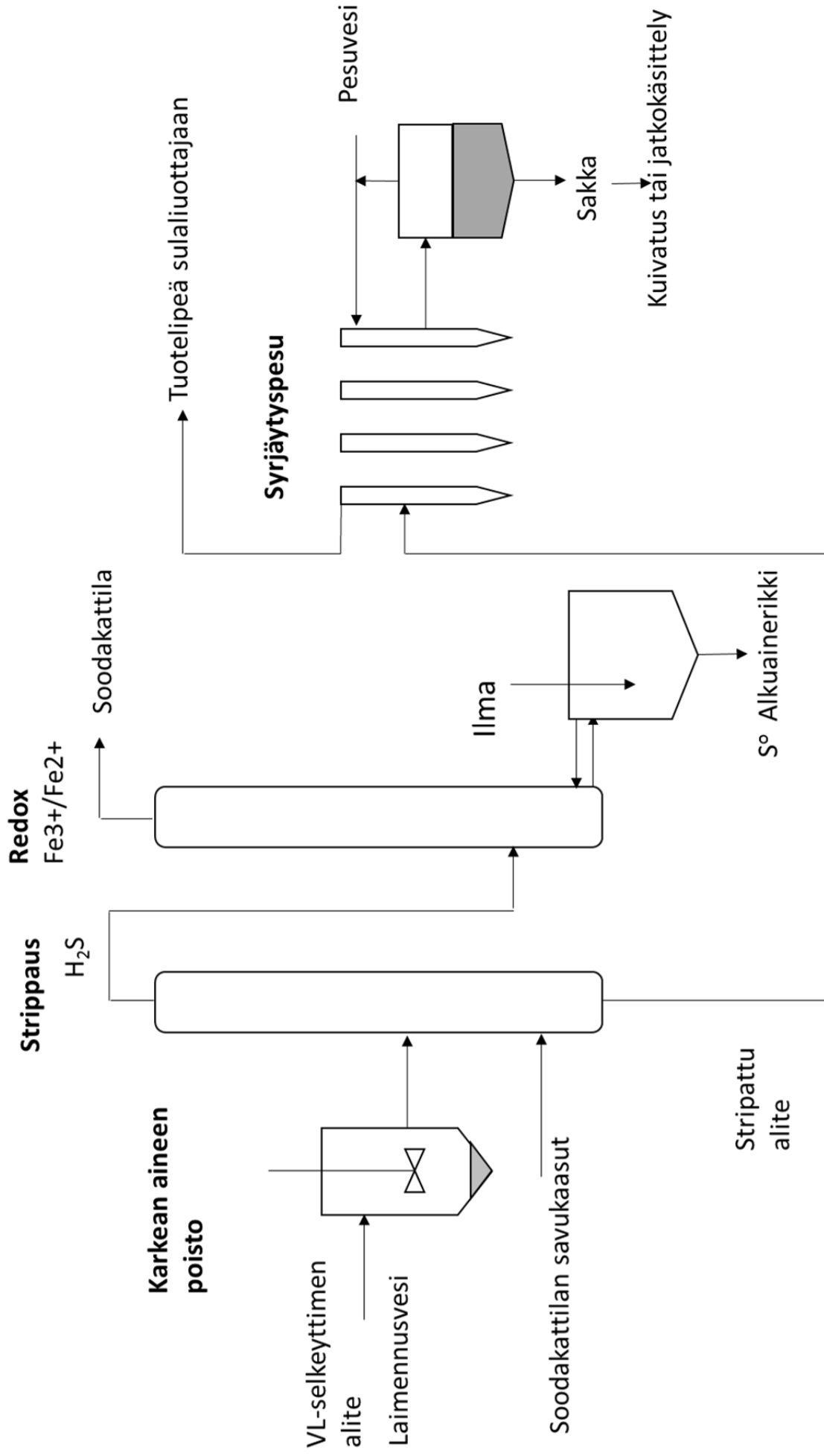
Työvaiheet:

1. Tarvittaessa hankitaan lisää sakkaselkeyttimen alitetta tehtaalta. Kunnostetaan ja pystytetään GLSS-laitteisto ja viherlipeän syrjäytyspesulaitteisto käyttökuntoon. Lisätään tarvittavia osia, kuten alitteen esikäsitteily ym.
2. Alite esikäsitellään erottamalla karkea aines. Karkeat hiukkaset voivat tarttua stripperin täytekappaleisiin ja tukkia ne. Erotus voidaan tehdä sekoittimella varustetulla säiliöllä, josta syötetään eteenpäin ainoastaan se osa, joka ei laskeudu nopeasti pohjalle. Laimennetaan samalla alite esim. suhteessa 2:1.
3. Ajetaan strippaus ja redoxorni alitteella. Koska soodakattilan savukaasua ei ole käytettävissä työskentelypaikalla, käytetään pullokaasua (typpi + hiilidioksidi). Seurataan ajon aikana sulfidipitoisuutta, jotta tiedetään milloin sulfidi on riittävästi poistettu. Vaihdeltaan ja mitataan myös kaasu- ja nestevirtauksia, ja kerätään dataa prosessin koon kasvattamista varten.
4. Kun strippaus on valmis, syötetään sulfidivapaa alite syrjäytyspesulaitteistoon. Seurataan pesuvaikutusta määrittämällä jäännösalkali. Voidaan kierrättää tuotelipeä muutama kerta sen väkevöittämiseksi.
5. Jatkokäsittelyprosessi raskasmetallien ja erityisesti kadmiumin hallitsemiseksi: käsitellään pesty sakka hapolla. Testataan 1) rikkihappo 2) suolahappo. Selvitetään minkä verran sakka kuluttaa happoa. Hapon kulutus on olennainen seikka happokäsittelyn taloudellisten edellytysten arvioinnissa.
6. Kiintoaineen erotuksen jälkeen voidaan saostaa metalleja suodoksesta niiden konsentroimiseksi pieneen jakeeseen. Oikeissa oloissa pitäisi olla mahdollista saada kadmium saostumaan yhdessä kuparin, lyijyn ja vismutin kanssa sulfideina, ilman että muut metallit saostuvat samanaikaisesti. Jos tämä onnistuu, saadaan kadmium ja lyijy pieneen fraktioon.
7. Analyysit: keskeisimmät määritykset ovat kadmium ja lyijy. Analyysien laajuudesta, tekijästä ja rahoituksesta on keskusteltava YTR:ssä. Saadaan joka tapauksessa näytteitä, joista voidaan jälkeensä tehdä tarvittavia määrityksiä tarpeen mukaan.
8. Raportointi

Hinta: prosessikoeajot olemassa olevalla
laitteistolla (ilman raskasmetallianalyyseja)

17000 € + alv

Raskasmetallianalyyseistä sovittava erikseen
jonkin laboratorion kanssa.



LIITE 3

**Oy Sirra Ab, Rikkitaseen hallinta ja soodasakkamäärän vähentäminen –
esitys 15.2.2017**

Projektiehdotus: Rikkitaseen hallinta ja soodasakkamäärän vähentäminen

SKY/YTR 15.2.2017

Ajatus: viherlipeäsakan syrjäytyspesun ja GLSS-prosessin yhdistäminen

Hyöty sellutehtaalle: rikkitaseen hallinta ja samanaikainen kaatopaikalle menevän viherlipeäsakkamäärän vähentäminen. ClO_2 -laitoksen jätesuolan nykyistä parempi hyödyntäminen, K & Cl –poistomahdollisuuksien parantaminen

Tavoite:

- Yhdistetyn prosessin käyttökelpoisuuden selvittäminen koeajamalla se pilot-laitoksessa.
- Datan hankkiminen täyden mittakaavan laitoksen suunnittelun pohjaksi

Tausta:

Viherlipeäsakan syrjäytyspesu edellyttää VL-sakkaselkeyttimen laimentamista toimiakseen.

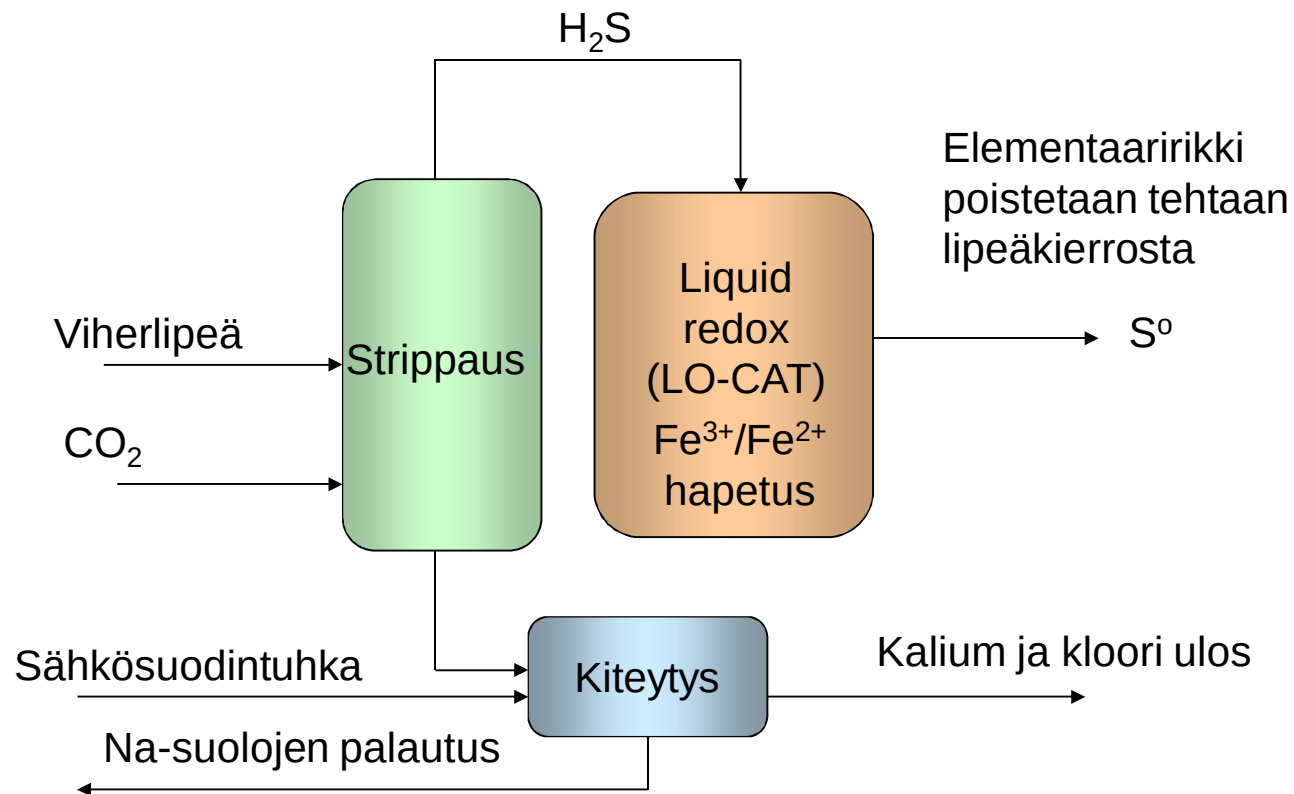
GLSS-prosessi (Green Liquor Simplified Stripping) käyttää lähtöaineena viherlipeää. Se vaatii myös laimentamista suolojen liukoisuuksien takia (NaHCO_3 , Na_2CO_3).

Prosesseja lienee mahdollista yhdistää ajamalla laimennettua viherlipeäselkeyttimen alitetta GLSS-prosessiin.

VL-sakan syrjäytyspesuhankkeessa todettiin että sakan turvallinen hyötykäyttö edellyttää sulfidin poistamista. GLSS –prosessi tarjoaa mahdollisuuden tähän, ja samalla saadaan tehtaan rikki-taseen hallinta.

GLSS

Tutkittu prosessikokonaisuus:



Strippaus ja rikinpoisto



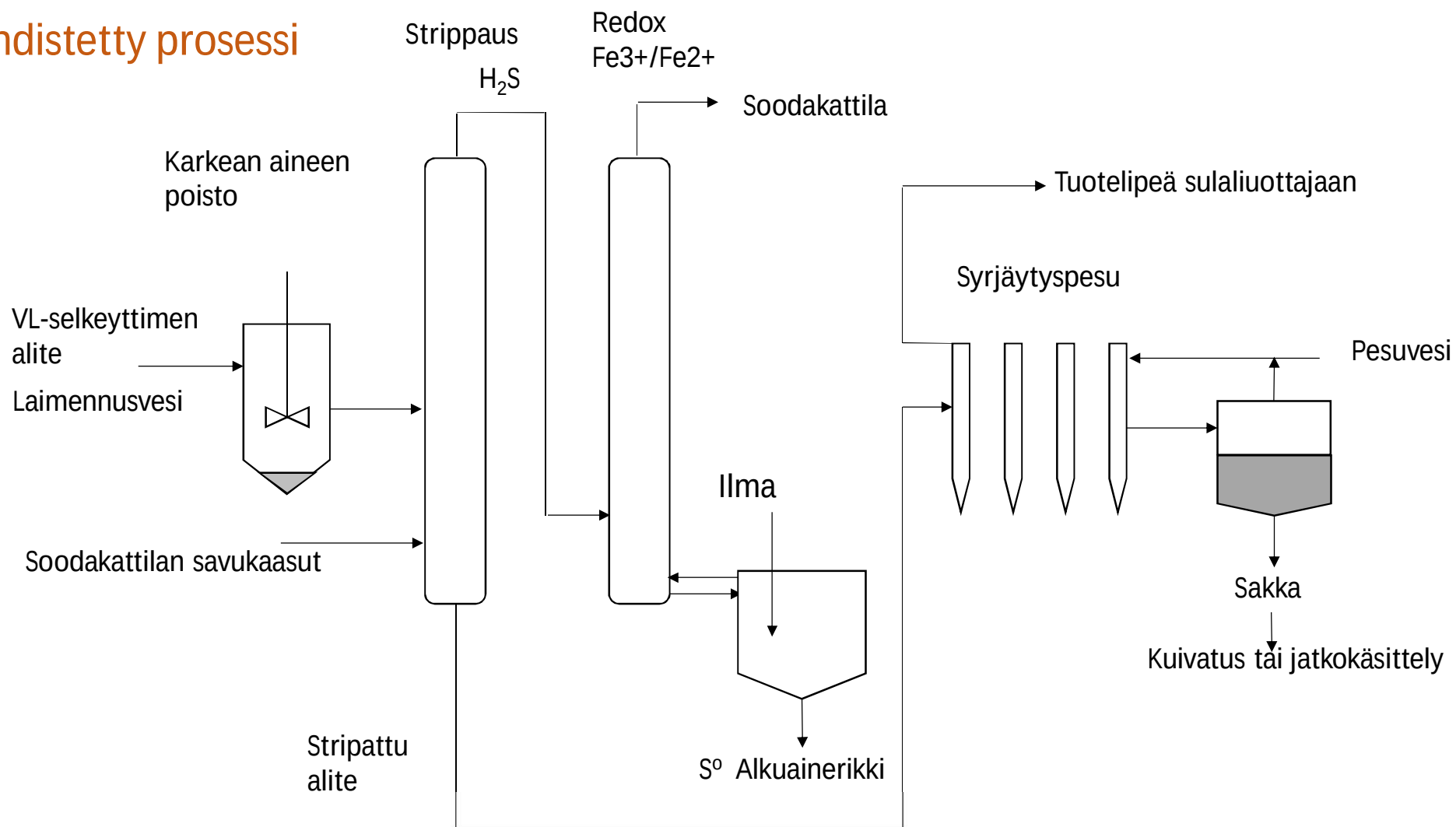
GLSS -prosessi ja sen hyödyt

Taustalla Metson vanha SCP prosessi

- hyvä mutta monimutkainen
- liian kallis rikkiin hallintaan

- GLSS-prosessi halpa ja yksinkertainen
- Mahdollistaa rikkiin hallinnan ilman Na-häviöitä
- Na, S, K & Cl voidaan tasapainottaa toisistaan riippumattomasti
- Helpottaa K & Cl -prosessin käyttöönottoa (rikkiin kautta)
- Merkittävät kemikaalisäästöt, laskelmat 2,7 milj. €/vuosi (750 000 ADt tehdas)
- Merkittävä ympäristövaikutus: voidaan ottaa sisään kemikaalikiertoon ClO_2 – jätesuola osittain tai kokonaan, Na saadaan hyötykäyttöön

Yhdistetty prosessi



Työt

1. Tarvittaessa hankitaan lisää VL-alitetta
2. Pystytetään GLSS-pilot, järjestetään karkeiden hiukkasten erotus
3. Ajetaan strippaus + redox (GLSS)
4. Ajetaan stripattu sulfidivapaa alite syrjäytyspesulaitteistoon
5. Tehdään happokäsittely (vaihtoehtona Cd- ym. raskasmetallihallintaan)
6. Kokeillaan Cd, Pb, Cu ja Bi –saostusta näiden eristämiseksi
7. Analysointi: ei voida sisällyttää tähän osan, on oltava eri osahanke
8. Raportointi

Kustannukset ja aikataulu

Prosessikoeajot (ilman raskasmetallianalyyseja)	17000 € + alv
---	---------------

Raskasmetallianalyyseistä on sovittaja erikseen
tekevän laboratorion kanssa

Hanke toteutettaisiin vuoden 2017 aikana