

A. Tikkanen

21.3.2019

1(5)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS 1/2019

AIKA 5.3.2019 klo 12.00 – 14:00

PAIKKA Skype

LÄSNÄ

Sanna Hämäläinen
Teemu Klemetti
Jorma Torniainen
Markus Engblom
Antti Tikkanen

Metsä Fibre Oy, Joutsenon tehdas, PJ
Stora Enso Oyj, Imatra
Labtium Oy, Espoo
Åbo Akademi, Turku
Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.

LIITE 1 Väli­raportti: ”Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NOx emission formation in recovery boilers”, Åbo Akademi

JAKELU:

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla

Tiedote: Hallitus, Yhdys­henkilöt, Ympäristötyöryhmä

Sihteeristö

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Kari Saari	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
Olli Dahl	Aalto-yliopisto, Espoo
Kurt Sirén	Oy Sirra Ab, Kirkkonummi
Oskari Frösén	Pöyry Finland Oy, Vantaa
Jarmo Mansikkasalo	Valmet Technologies Oy, Tampere
Jukka Röppänen	Andritz Oy, Helsinki
Klaus Niemelä	VTT, Espoo

2 ASIALISTA

Asialistaan ei ehdotettu muutoksia.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Pöytäkirjan käsittely siirrettiin seuraavaan kertaan.

4 KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

4.1 [Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NOx emission formation in recovery boilers, ÅA](#)

Tausta:

NOx-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, esim, vaiheistettu ilmansyöttö. Tällöin on jouduttu ottamaan käyttöön sekundäärisiä keinoja kuten SNCR.

Alhaisempiin päästöihin voidaan päästä lisäämällä ymmärrystä typen reaktioista ja tyypipäästöjen muodostumisesta soodakattilan tulipesässä. Yksi työkalu tähän on matemaattinen mallintaminen.

Tavoite:

Lyhyesti kuvattuna projektissa tarkasteltaisiin kolmea erilaista NOx 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 tyypikemiaa kattilaolosuhteissa verrattuna yksityiskohtaiseen mekanismiin, ei ole aikaisemmin tehty. Ehdotettu projekti on perustutkimusta, joka lisää ymmärrystä aiheesta, mutta ei ratkaise mitään konkreettista ongelmaa. Åbo Akademilla on käytössä mittausdataa Wisaforestin kattilasta (pelkistävät olosuhteet toisella seinällä, hapettavat toisella), johon mallinnustulosta voidaan verrata.

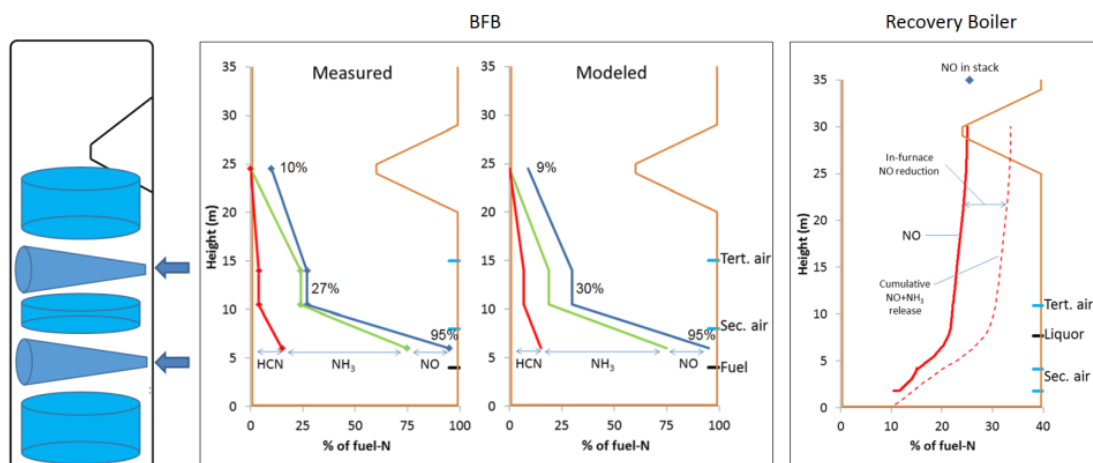


Figure 1. On left, illustration of Jet-NO_x model approach for describing furnace gas fluid dynamics as a network of reactors considering furnace sections between air levels and air jets; middle, measured and modelled nitrogen species profiles in a BFB; on right modeled NO profile (thick line) and stack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

Tilanne:

Tekijä ilmoitti loppuvuodesta 2018, että ohjelmointityössä menee odotettua kauemmin teknisten esteiden vuoksi. Työryhmä sai tekijältä väliraportin (Liite 1) helmikuun alussa, joka esitteli alustavia tuloksia. Työn tekijä odottaa, että hän saa koneellensa asennettua ”2-step” –laskennassa vaadittavan ohjelmiston lisäosan. Lisäaikaa sovittiin alun perin maaliskuun loppuun ja työryhmä odottaa saavansa tekijältä lisätietoja laskennan edistymisestä maaliskuun aikana.

4.2 Selvitys tyypillisistä savukaasuvirroista [m³/ADt] eri puulajeilla, LUT

Tausta:

Nykyisen BAT:n kirjoitustyön aikana havaittiin että osa tehtaiden ilmoittamista savukaasumäärissä tekniselle työryhmälle (TWG) eivät olleet oikeita koska savukaasumäärä ei täsmännyt ilmoitetun pitoisuuden (mg/Nm³) kanssa. Oikeiden lukujen ilmoittaminen on tärkeää, koska BAT päästöraja-arvojen muodostamiseen käytetään tehtailta saatavaa tietoa.

Tavoite:

Selvitys on varautumista seuraavan BAT-referenssidokumentin valmisteluun. Projektin tavoitteena on selvittää, miten tehtaan käyttämä puuraaka-aine vaikuttaa soodakattilan tyypillisiin savukaasuvirtoihin [m³/ADt]. Sellutehtaan käyttämä puulaji vaikuttaa sellun saantoon ja talteenottoon menevään orgaanisen määrään.

Sellutehtaan savukaasuvirtojen määrittelyyn ei ole olemassa yksinkertaista työkalua. Työssä tehdään jokaiselle tehtaalle oma savukaasulaskenta-Excel. Savukaasuvirtaa olisi hyvä tutkia toisaalta uuden tehtaan näkökulmasta ja toisaalta tavallisen suomalaisen integroidun ja integroimattoman tehtaan kannalta sekä miten näissä vaihto-ehdoissa savukaasuvirta määritetään. Tehtaan oma savukaasumäärän laskenta auttaa myös tarkistamaan ympäristömittausten savukaasuvirtauksen laskentaa.



Tilanne:

Työryhmä tarkasti muokatun kyselypohjan ja totesi, että yhtä kohtaa lukuun ottamatta kysely on valmis lähetettäväksi. Sihteeri on yhteydessä LUT:iin viimeisten korjausten osalta, minkä jälkeen työryhmä sopii kyselyn lähettämisestä sähköpostitse.

4.3 Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

Tausta:

Viime vuosina tapahtuneiden hajukaasuonnettomuuksien takia yhdistys käynnisti esiselvitystyön hajukaasujärjestelmien turvallisuuden parantamiseksi. Kirsi Hovikorven tekemässä esiselvityksessä todetaan että yhdistyksen nykyinen suositus, ei käsittele ollenkaan hajukaasujen keräilyä jossa suurin osa onnettomuuksista tapahtuu.

Tavoite:

Päivittää yhdistyksen hajukaasusuositus, revisio C (edellinen päivitys B tehtiin 2012-2014).

Tilanne:

Sihteeri kertoi hajukaasutyöryhmän työn edistymisestä. Hajukaasutyöryhmä on kokoontunut nyt kaksi kertaa puhelimen välityksellä ja kerran Pöyryllä. Hajukaasujen polttosuosituksen päivitystä varten kerättiin jäsenistöltä helmikuun loppuun asti kommentteja vanhan suosituksen sisällöstä ja kehityskohteista. Viimeisimmässä kokouksessa työryhmä aloitti näiden kommenttien läpikäynnin ja suosituksen päivituksen. Työryhmällä on seuraava kokous 28. toukokuuta, jossa kommenttien läpikäynti jatkuu.

5 PROJEKTIEHDOTUKSET

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.

5.1 Lisäpäästömittaukset soodakattilassa

Tausta:

Uusi LCP BAT BREF asettaa uusia mittausselvoitteita suurille polttolaitoksille ja raja-arvot kiinteän biomassan polttolaitoksille:

- Kaasumaiset kloridit HCl (jatkuva)
- Hiilimonoksidi, CO (jatkuva)
- Ammoniakki NH₃ (jatkovasti käytettäessä SCR- ja/tai SNCR)
- Fluorivety, HF (kerran vuodessa)
- Dityppioksidi, N₂O (kerran vuodessa)
- Elohopea, Hg (kerran vuodessa)
- Metallit: As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V ja Zn (kerran vuodessa)

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.

Tilanne:

Työryhmä ehdotti 15 000 euron budjettivarausta projektia varten hallitukselle joulukuussa 2018. Sihteeri on saanut tarjoukset mittauksille Eurofins Nablabs Oy:stä sekä Pöyry Finland Oy:stä. Työryhmä tutustui tarjouksiin kokouksessa ja niiden osalta muutamaa seikkaa tulee tarkentaa. Lisäksi keskusteltiin siitä, voisiko määrittämiä tehdä ennen ja jälkeen savukaasupesuria. Sovittiin että sihteeri pyytää yrityksiä päivittämään tarjouksen tämän osalta, minkä lisäksi Pöyryn tarjouksesta haluttiin tarkennus analytiikan hinnan osalta. Projektia ei toistaiseksi ehdoteta hallitukselle hyväksyttäväksi.

6 MUUT ASIAT

Sihteeri oli saanut LUT:sta Esa Vakkilaiselta tiedon, että EU-komissio aloittaa seuraavan BREF-dokumenttien päivityskierroksen suunnittelun. Edellinen IED BREF-kierros on vielä lopetusvaiheessa ja näin ollen on oletettu, ettei uusi kierros ala ennen kuin edellinen on edennyt sopivaan vaiheeseen. Lisäksi eri teollisuuden alojen BREF-dokumenttien päivitysjärjestys on vielä sopimatta. Komissio tutkii mahdollisuutta, että BREF päivitetäisiin vain osittain, merkittävimpien ympäristöön vaikuttavien tekijöiden osalta.

Lisäksi sihteeri kertoi SKY:n 55-vuotisjuhlasta, joka järjestetään 5.–6.6.2019. Ilmoittautuminen tilaisuuteen on alkanut ja seminaariin osallistujille on huonekiintiö seminaarihotellissa. Huonekiintiö raukeaa 25.4.2019.

7 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous järjestetään Imatralla, Stora Enson Kaukopään tehtaalla 3.4.2019 klo 10:00 alkaen. Osallistujia pyydetään ilmoittamaan kokoukseen tulosta 15.3. mennessä sihteerille. Lisäksi ilmoittautumisen yhteydessä tulee ilmaista kiinnostus tehdaskierrokselle osallistumisesta.

Vakuudeksi

Antti Tikkanen

**Väliraportti:
"Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for
predicting NO_x emission formation in recovery boilers"
Åbo Akademi**



Johan Gadolin

PROCESS CHEMISTRY CENTRE



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

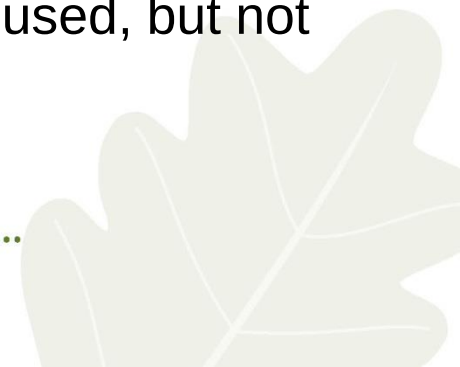
Interim report

YTR 1.2.2019



Background

- CFD modeling can offer insight and deeper understanding of recovery boiler in-furnace combustion processes, including NO_x emission formation
- Accurate NO_x prediction requires, among other, a sufficiently accurate gas phase chemistry model
 - Detailed chemistry (hundreds of reactions) – high level of accuracy and detail, issues with solution stability, convergence, and calculation times
 - Simplified chemistry (2 to few reactions), currently used, but not sure about accuracy



Objective

- Obtain better understanding about how boiler NO_x predictions depend on chemistry mechanism
 - Benefits, suitability, accuracy, limitations,...
 - How well does 2-step chemistry describe RB NO_x chemistry, or should a more detailed chemistry mechanism be used instead?
- Simulations using
 - Detailed chemistry
 - Skeletal
 - Reduced (2 reactions)



Chemistry mechanism types

■ Detailed

- 10-100's of species, 100-1000's of reactions
- Elementary reactions – broad range of applicability
- Chemkin – straightforward

■ Skeletal

- Based on detailed mechanism, but with fewer species and reactions, after "irrelevant" species and reactions removed (e.g 10-50 reactions)
- Elementary reactions, but mechanism applicable within more narrow range of conditions (e.g. 800 – 1500 °C, $0.5 < \lambda < 1.5$), this range determines which species/reactions are needed (relevant) and which not (irrelevant)
- Chemkin - straightforward

■ 2step / global

- Only a few species and reactions, e.g.
 - $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Most narrow range of applicability in terms of e.g. Temperature and air factor (e.g. Post-flame SNCR, where $\lambda > 1$ and 600-1100 °C)
- ***Kinetic rate expressions e.g. of form $r = k [\text{NH}_3]^a [\text{O}_2]^b$, where a and b are not constant, but e.g. $a = f(\text{O}_2)$ require implementing user code***

Current situation

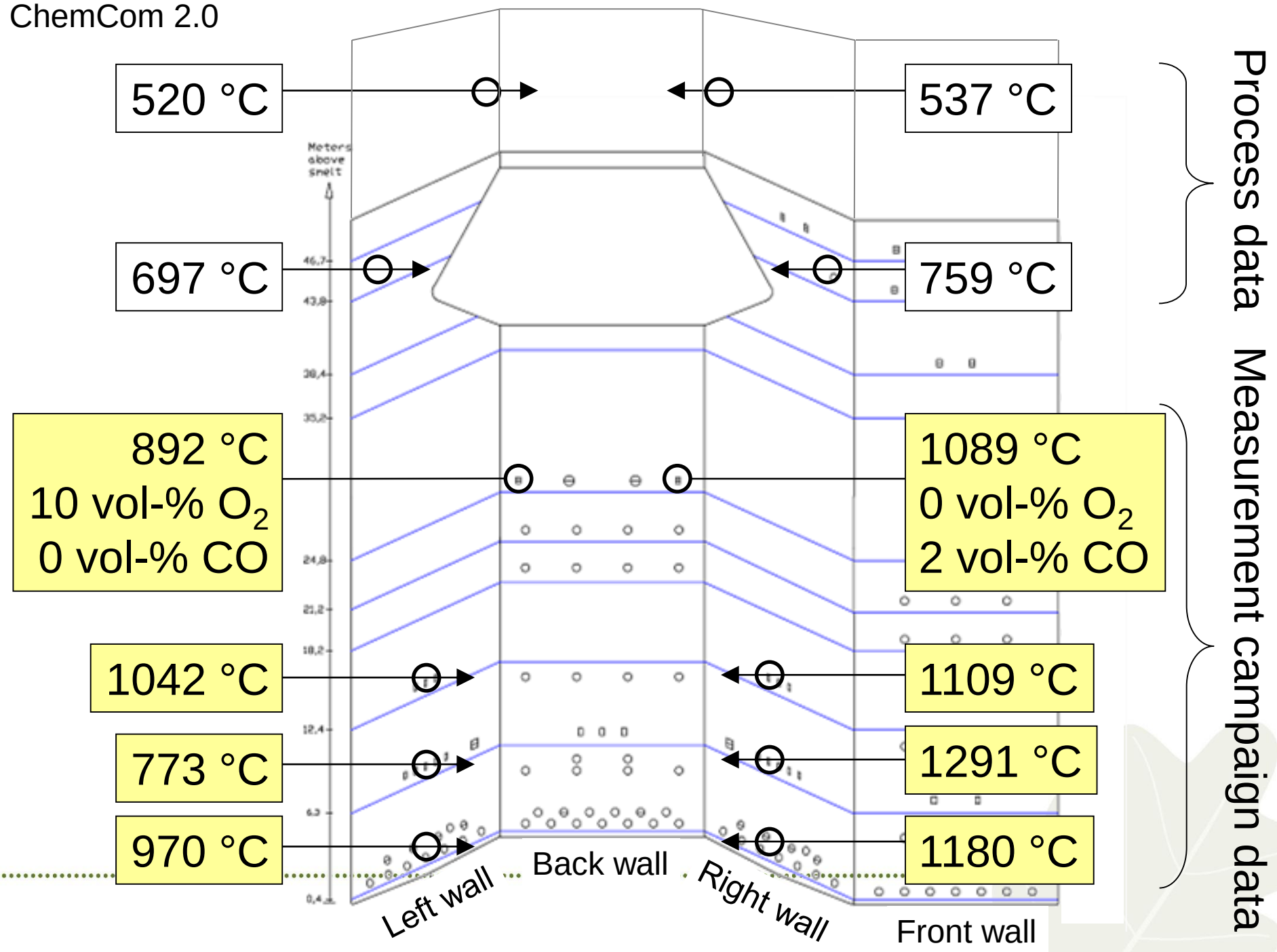
- Simulations using three different detailed chemistry mechanism done
- Skeletal mechanisms not tested yet, but no technical restrictions expected
- Some testing of 2-step mechanisms done, but still working on implementing own code



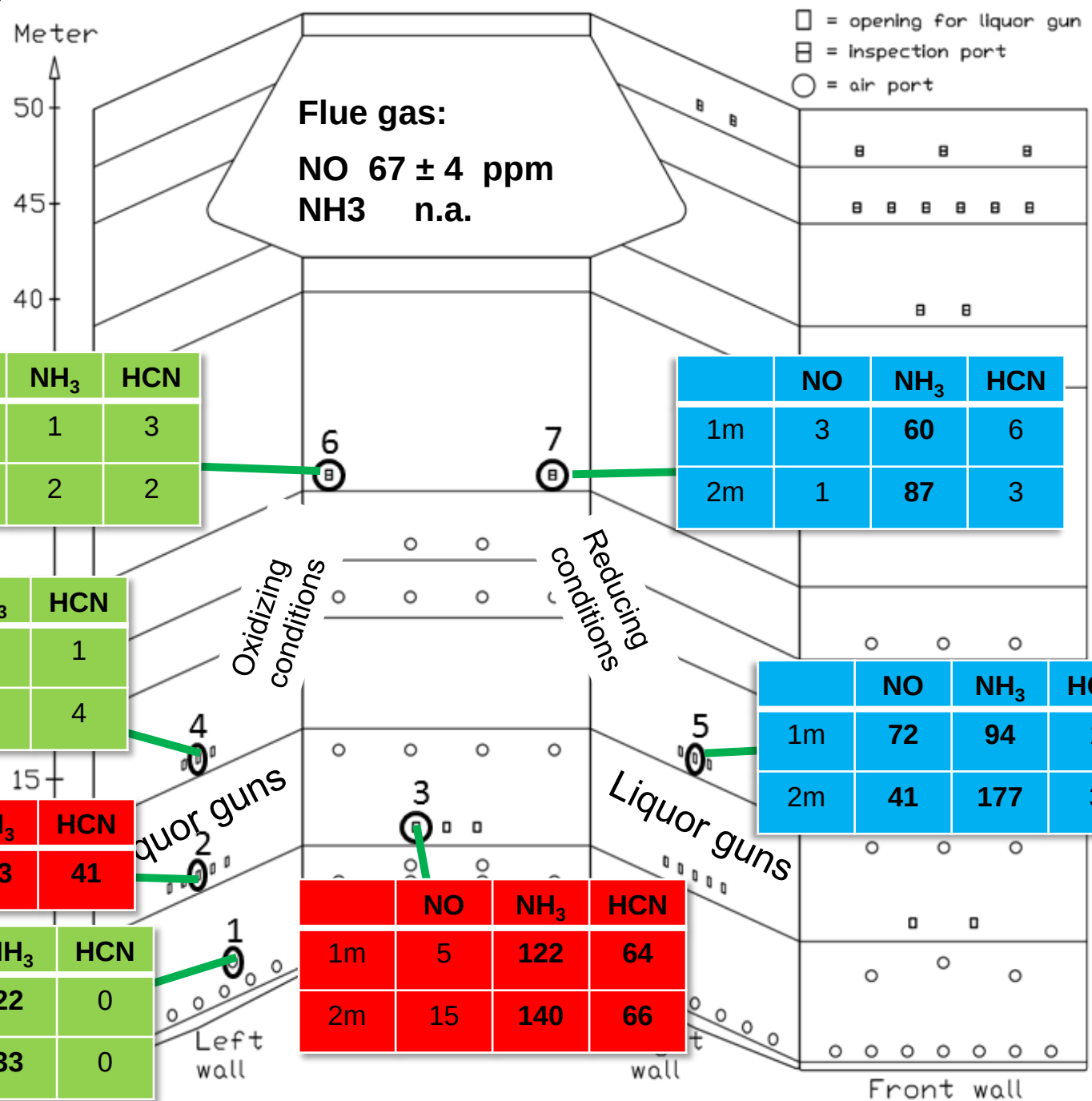
Wisaforest case

- ChemCom 2.0 measurement campaign (2009)
- 70% MCR
- In-furnace temperatures and gas concentrations
- Asymmetric

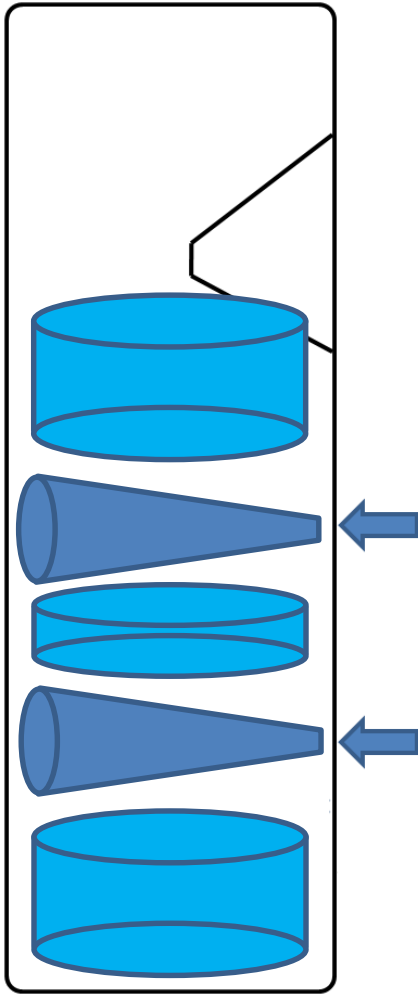




ChemCom 2.0 (Vainio et al.)

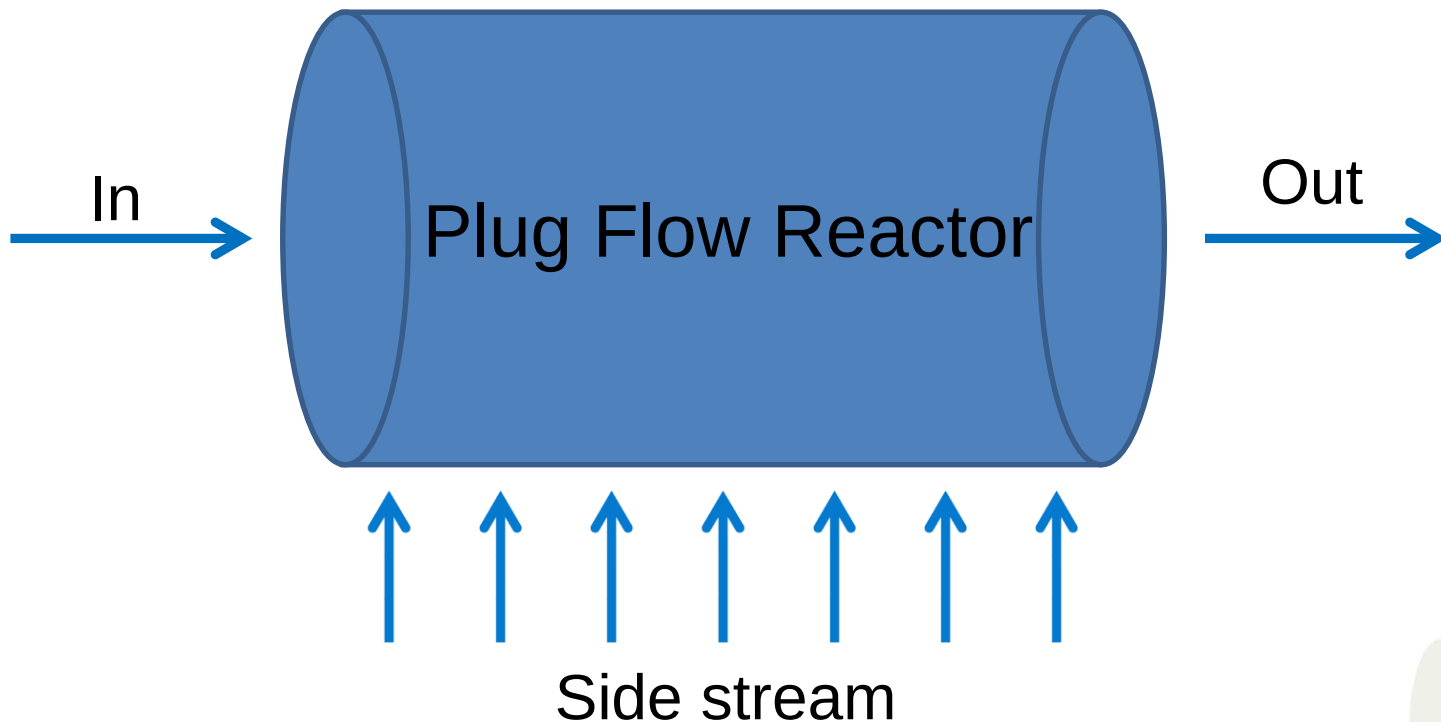


"Jet-NOx" model

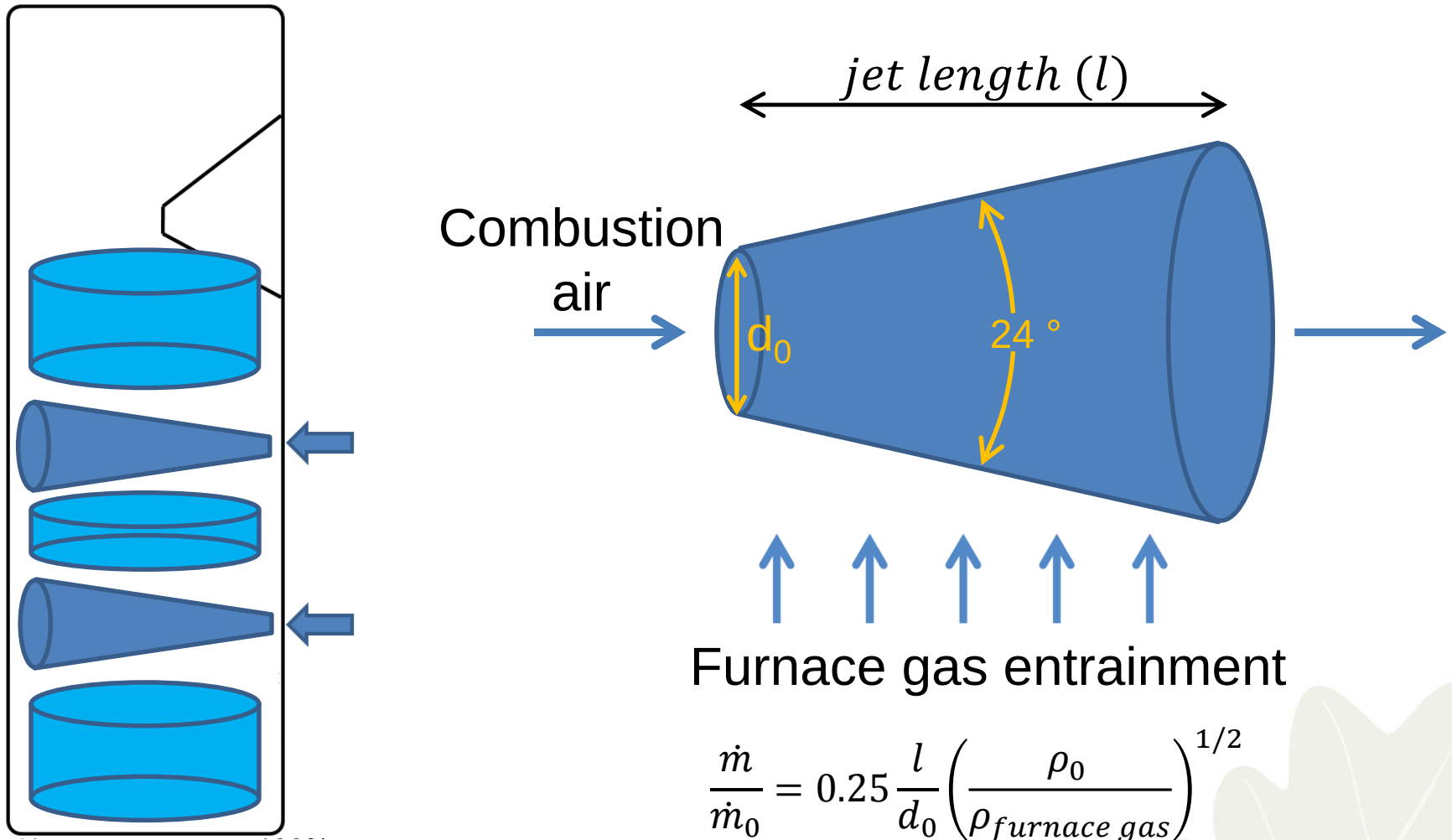


- Simplified fluid dynamics
 - Furnace sections and air jets
- Detailed kinetics
 - ÅA mechanism
 - CHEMKIN reactor network
 - "Zwietering" reactors

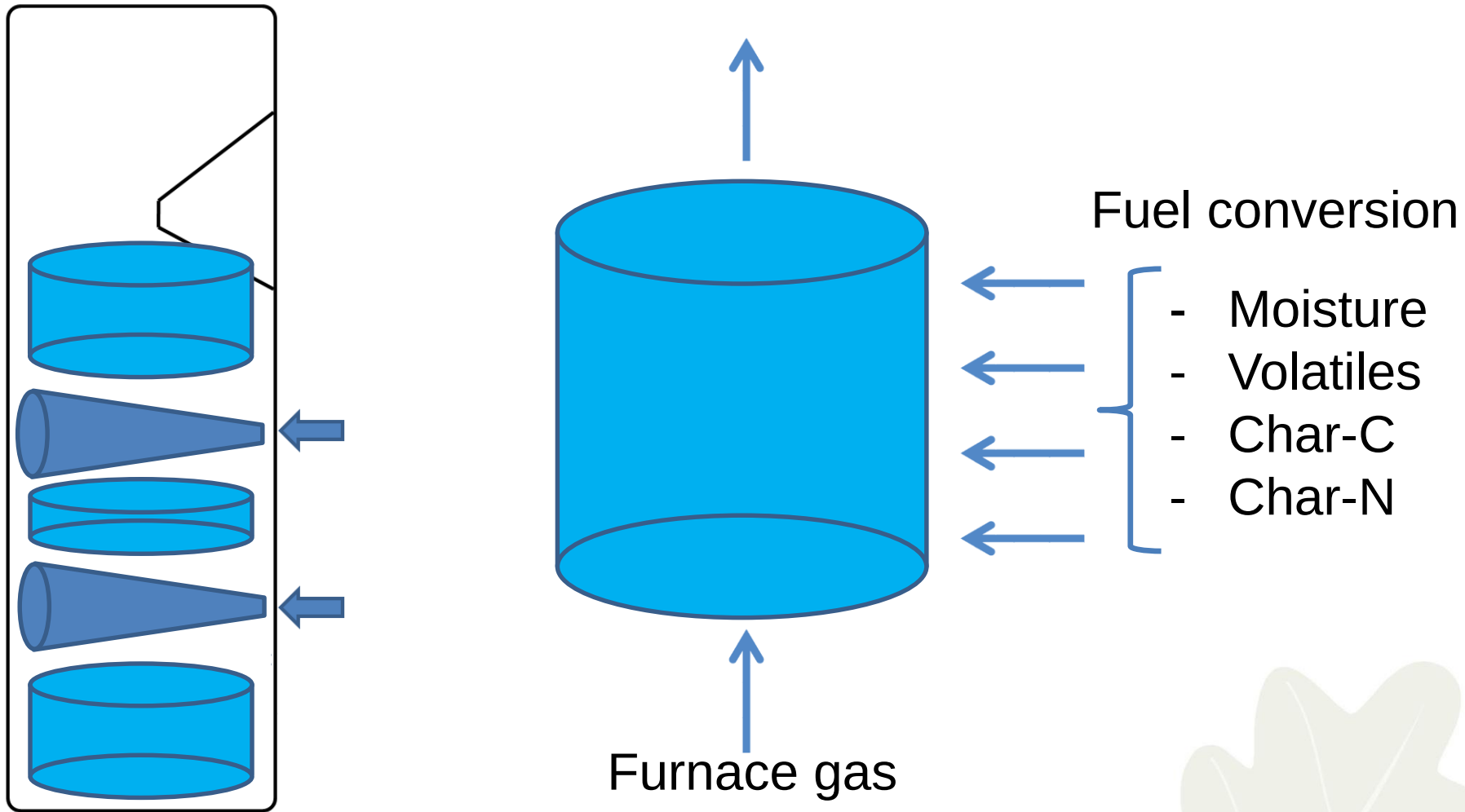
Zwietering reactor



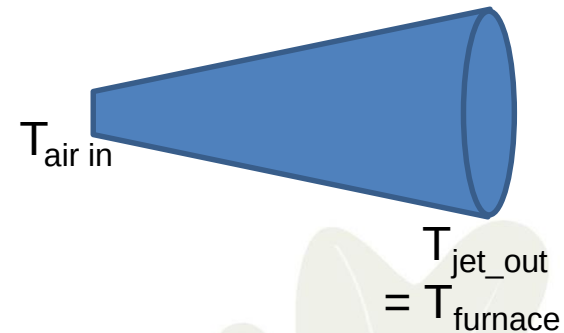
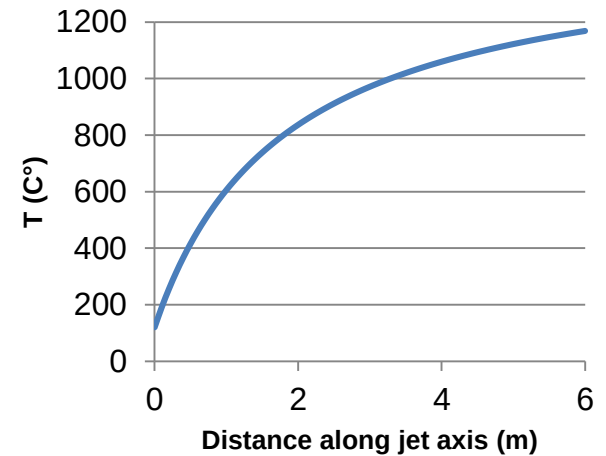
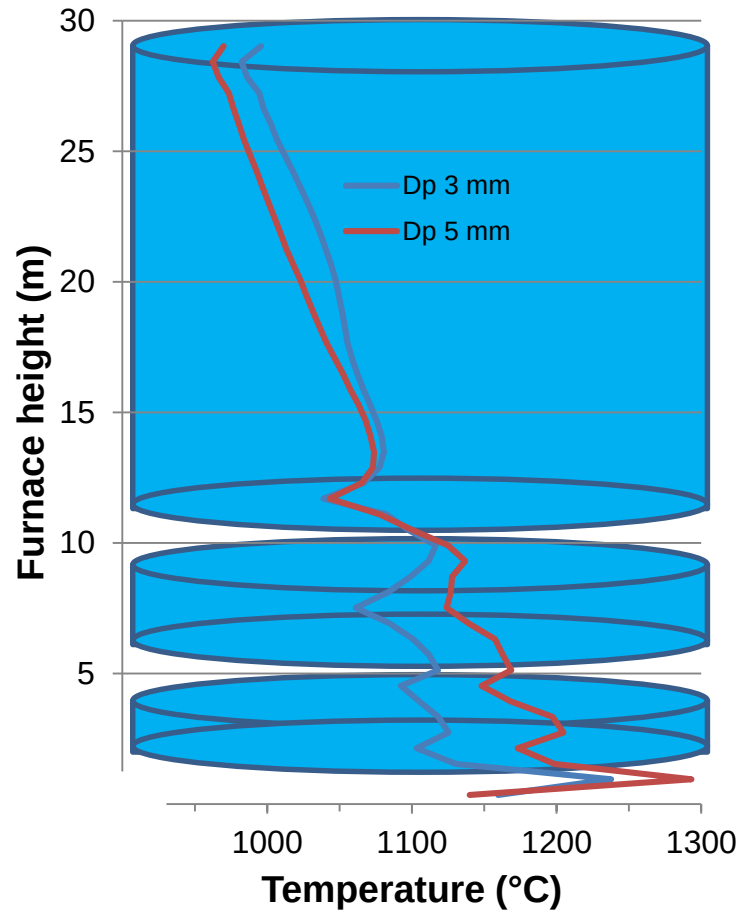
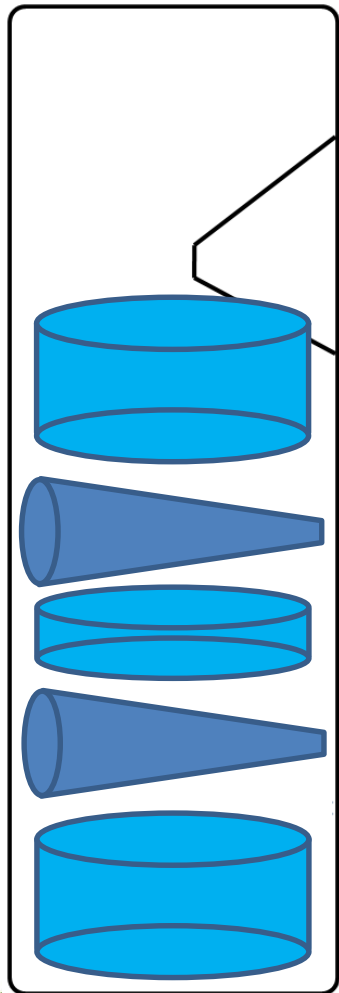
Zwietering reactor – Air Jet



Zwietering reactor – Furnace section

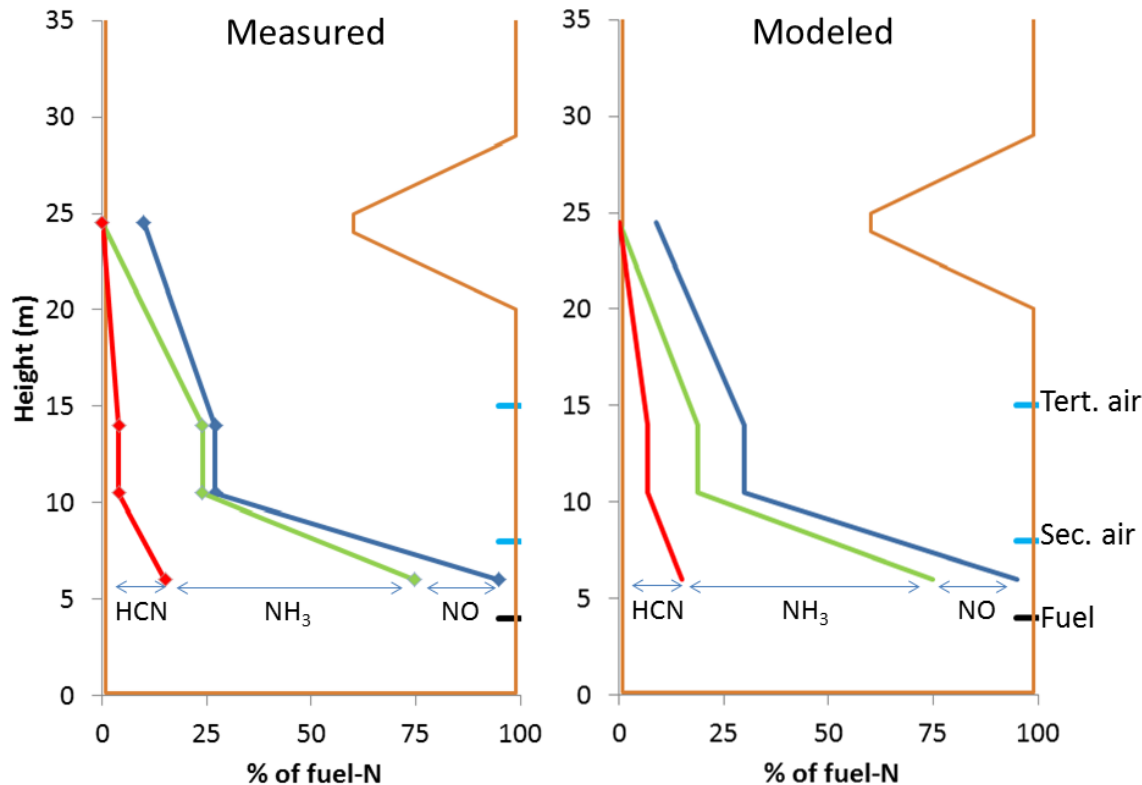


Temperature profiles

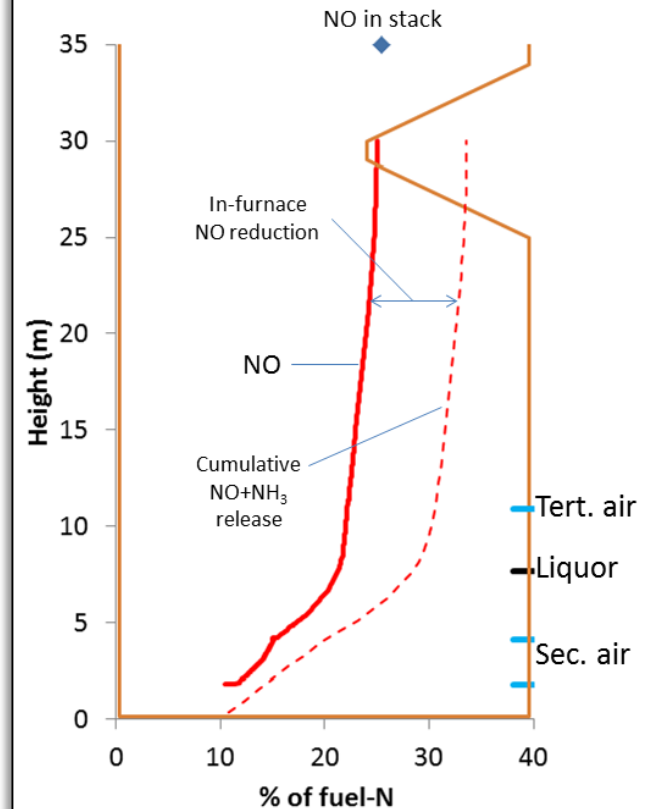


"Jet-NOx" prediction examples

Bubbling Fluidized Bed boiler



Kraft recovery boiler



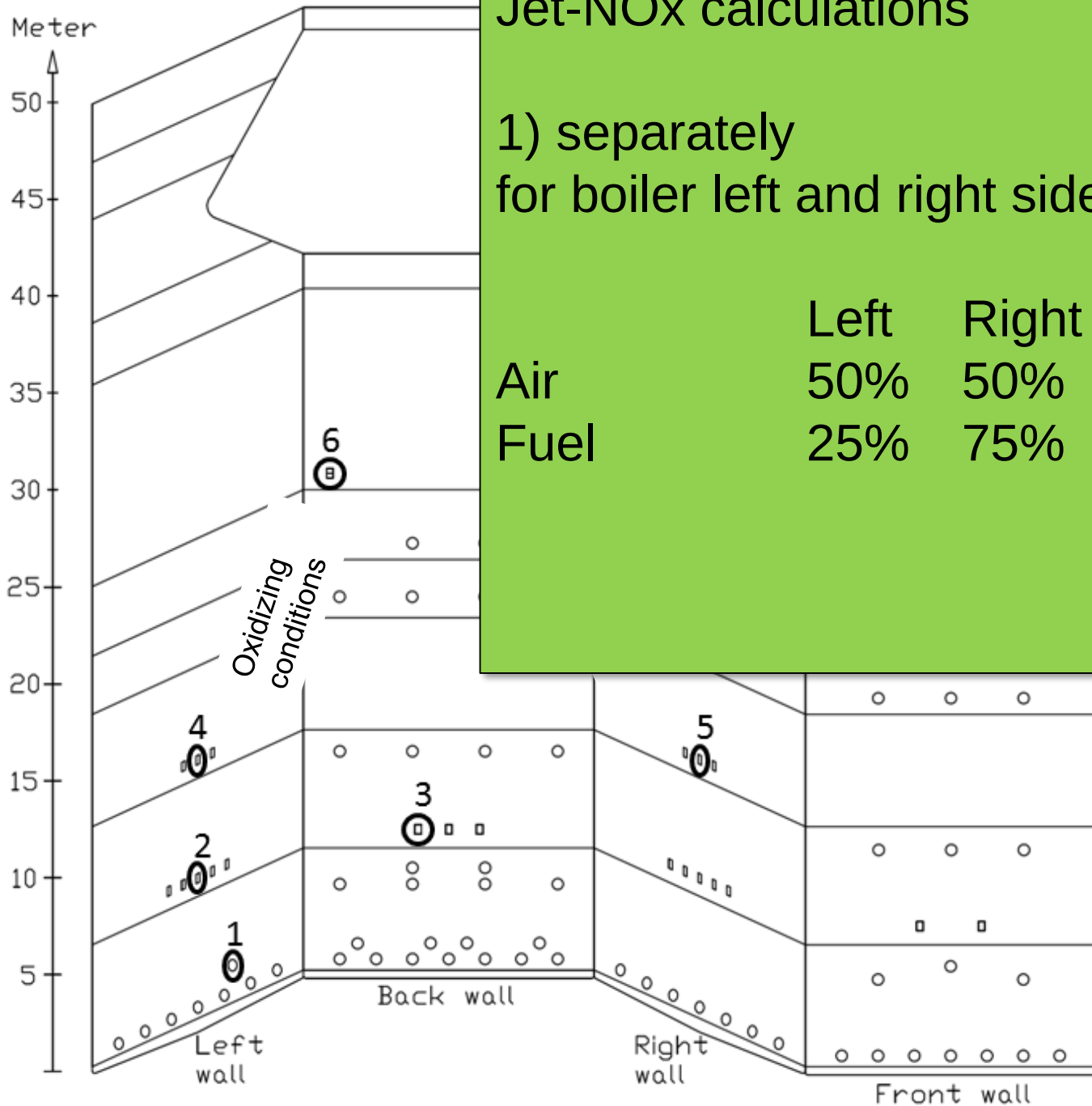
Wisaforest Jet-NOx



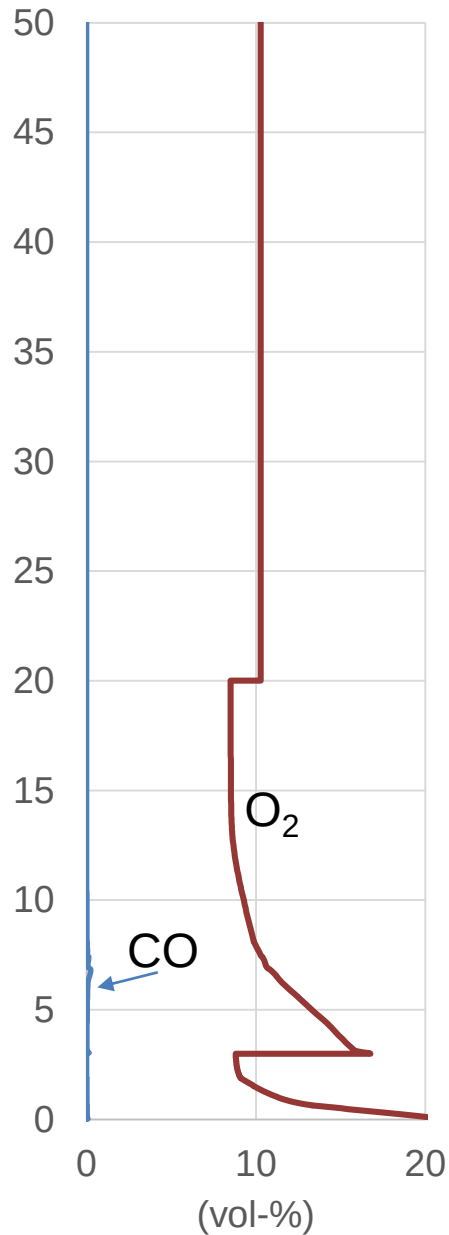
Jet-NOx calculations

1) separately
for boiler left and right side

	Left	Right
Air	50%	50%
Fuel	25%	75%



Boiler height (m)



520 °C

697 °C

892 °C
10 vol-% O₂
0 vol-% CO

1042 °C

773 °C

970 °C

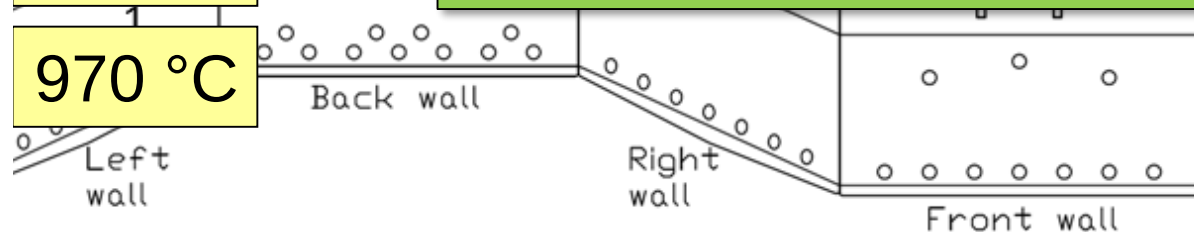
Jet-NOx calculation

1) Separately
for boiler left and right side

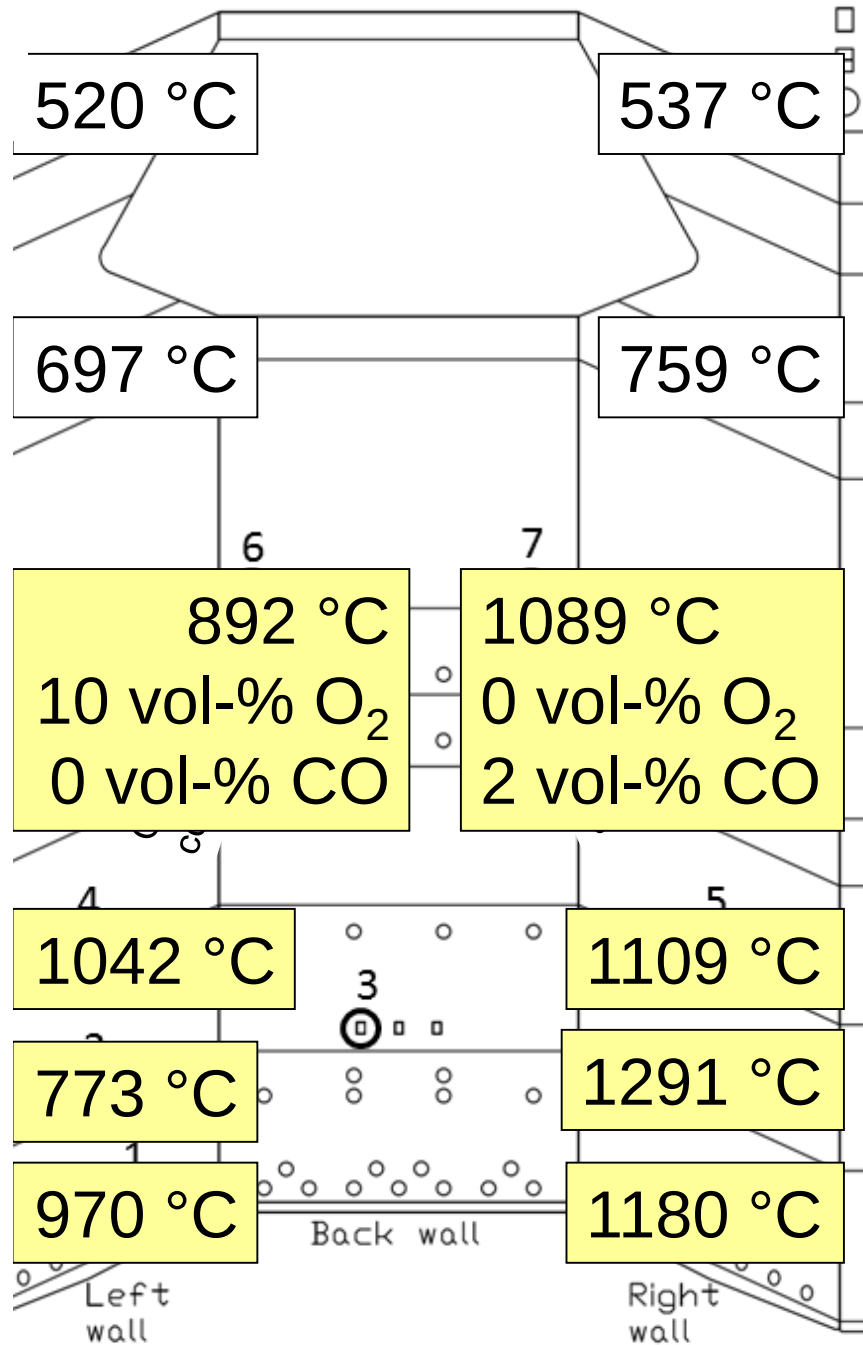
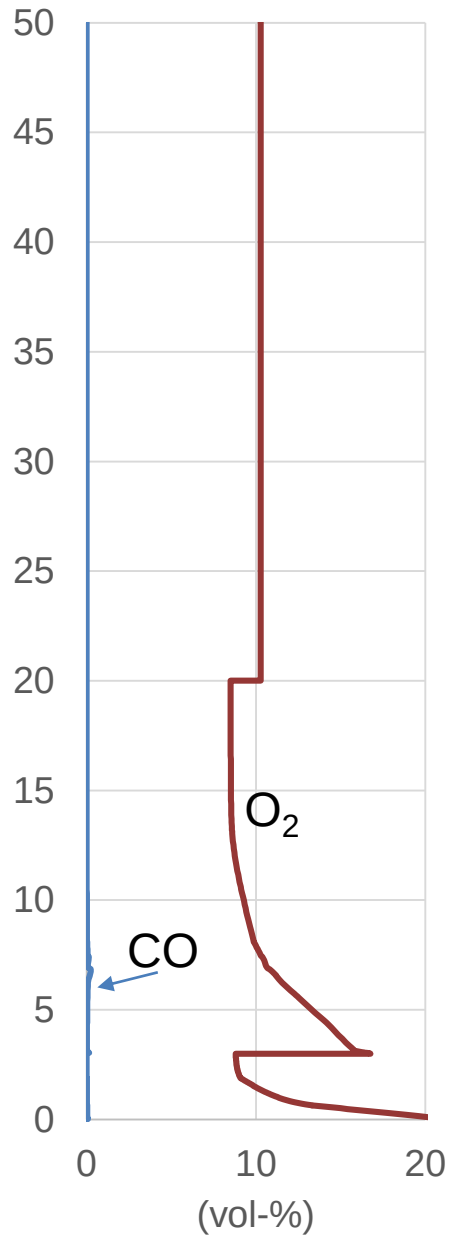
	Left	Right
Air	50%	50%
Fuel	25%	75%

Temperature profile based on
exp data

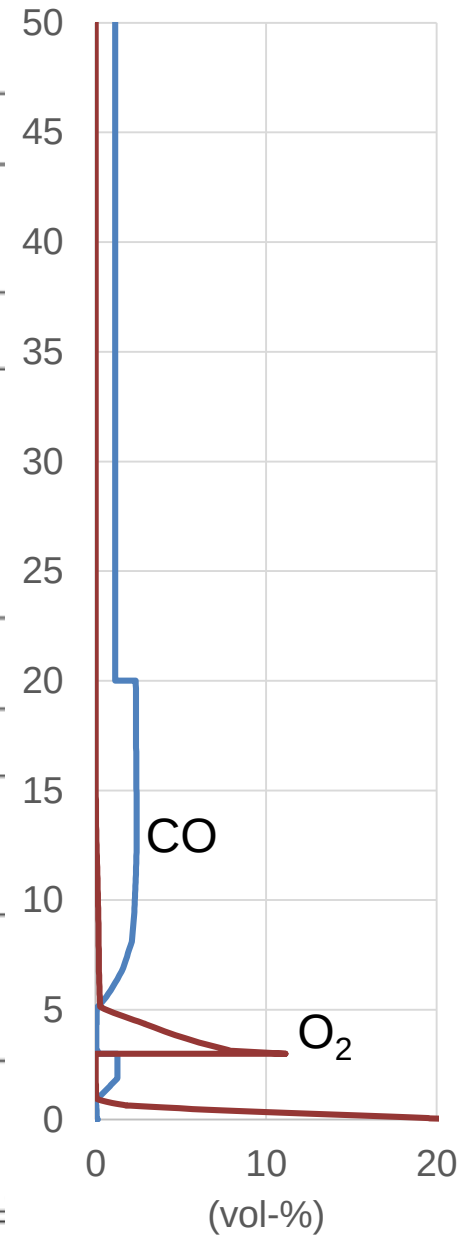
Fuel release profiles
from CFD calculation



Boiler height (m)



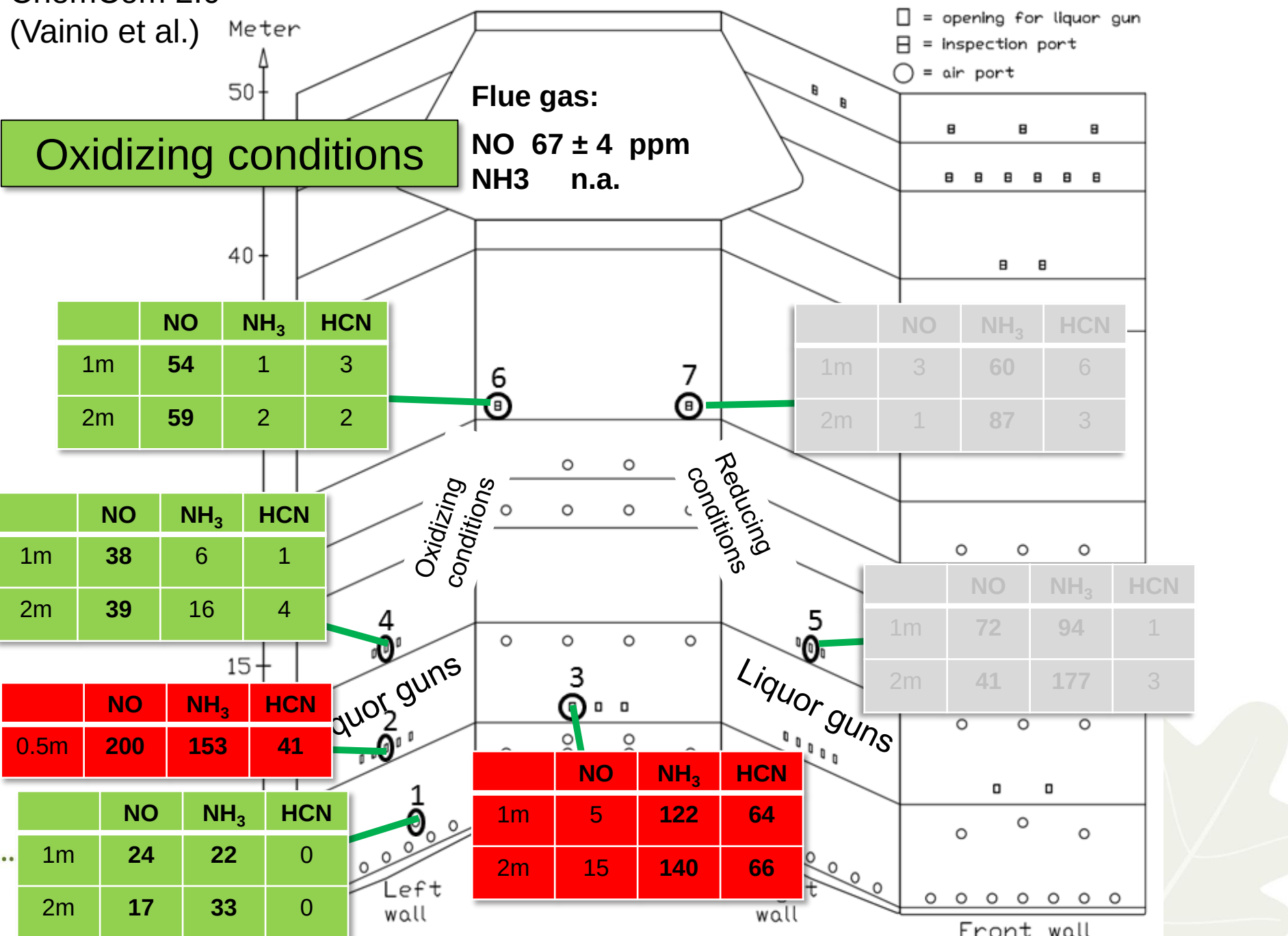
Boiler height (m)

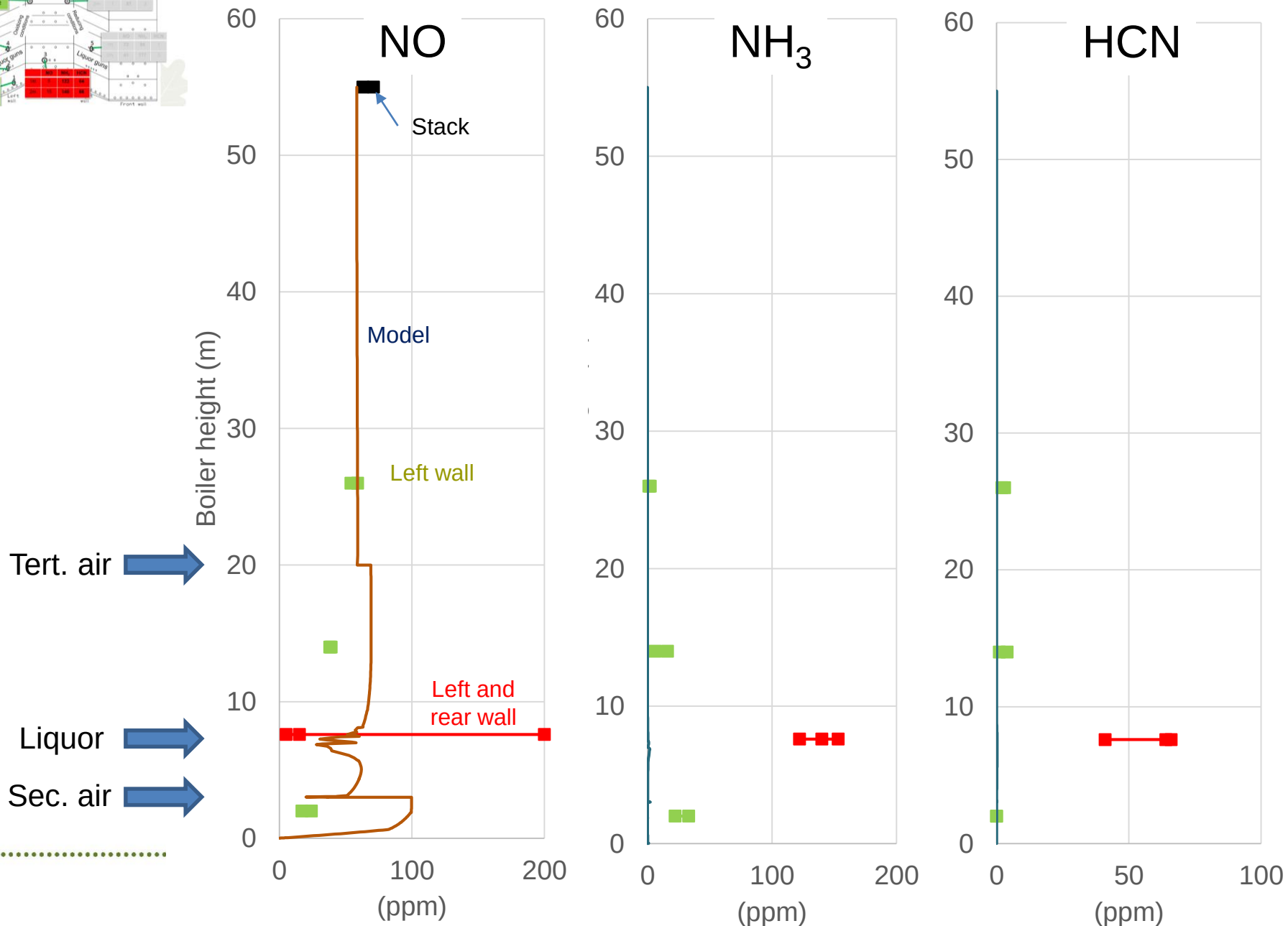


Wisaforest Jet-Nox

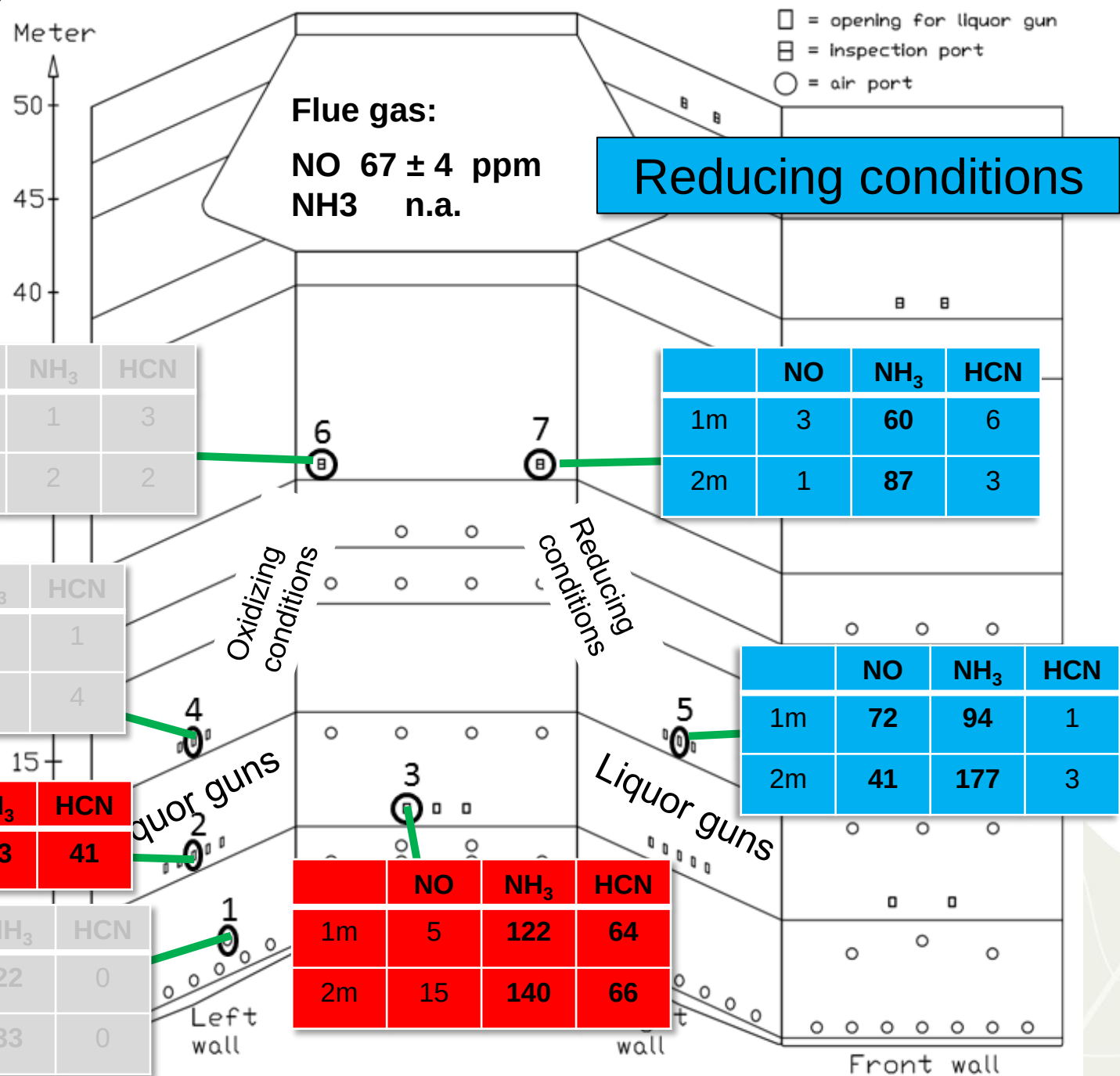
Example results
using ÅA detailed chemistry
mechanism



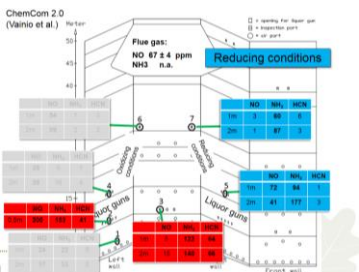




ChemCom 2.0 (Vainio et al.)

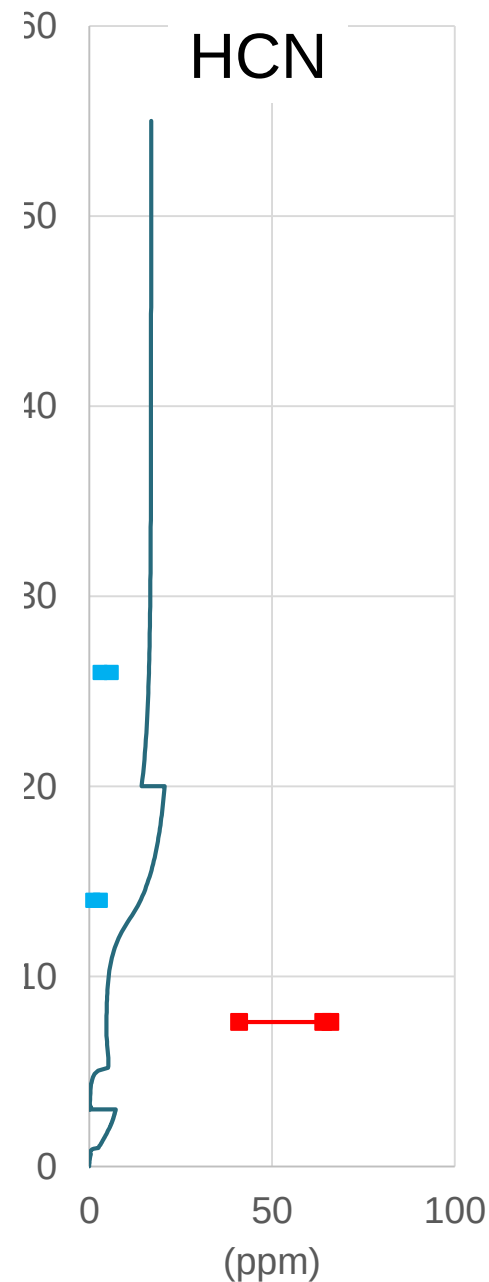
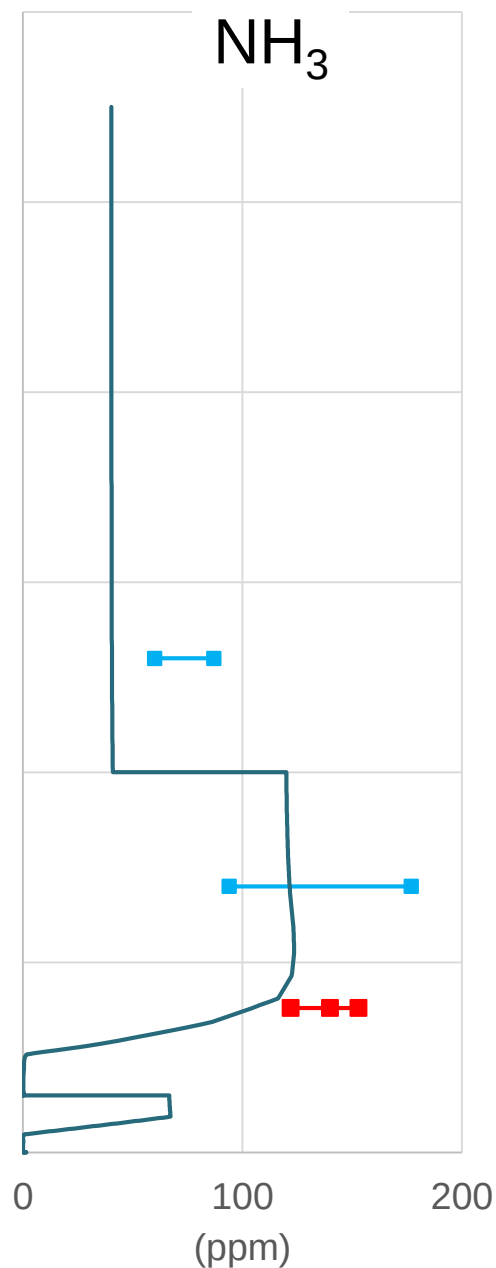
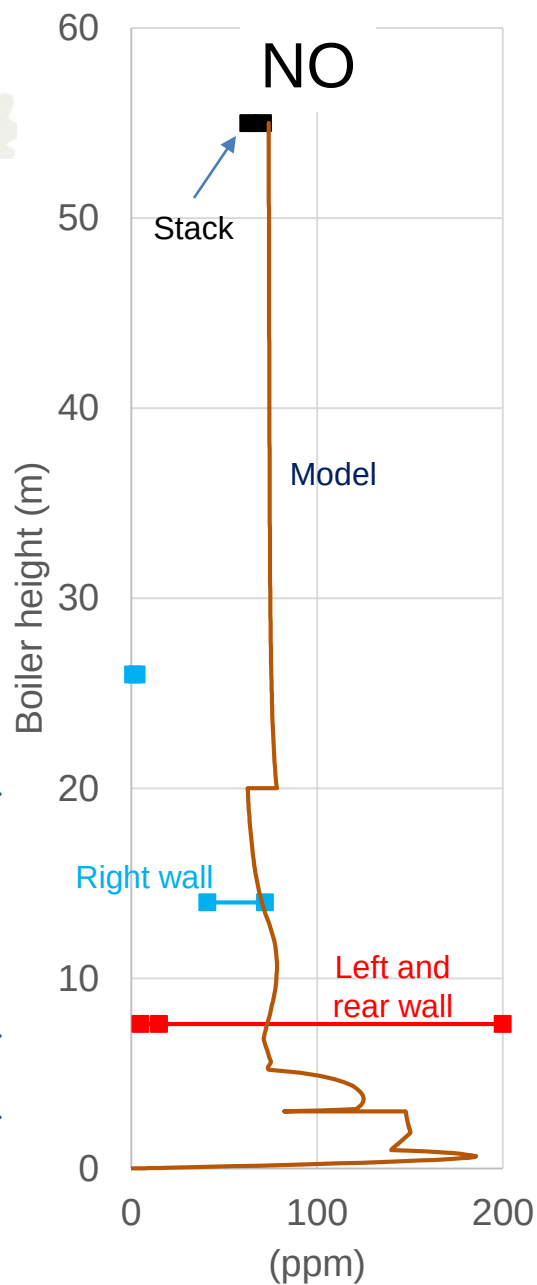


Modeled boiler right side - Reducing conditions



Liquor 

Sec. air 



To note

- Jet-NOx simulations are for boiler left and right side respectively and on average
- Local (high/low) values of NO, NH₃, and HCN will not be captured. This should be taken into consideration when addressing model validity
- While chemistry mechanisms should be evaluated by how well they describe the NOx formation chemistry, i.e. they should reproduce the correct trends, including ideally correct/reasonable final NOx, ***the main focus in this work is on the similarities/differences between mechanisms.***
Of particular interest for CFD modeling is if/how much predictions differ when using detailed vs simplified chemistry

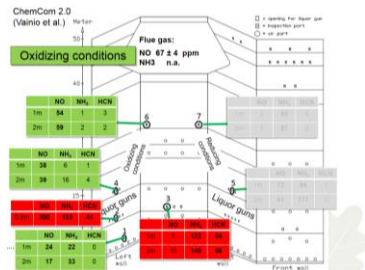


Wisaforest Jet-Nox

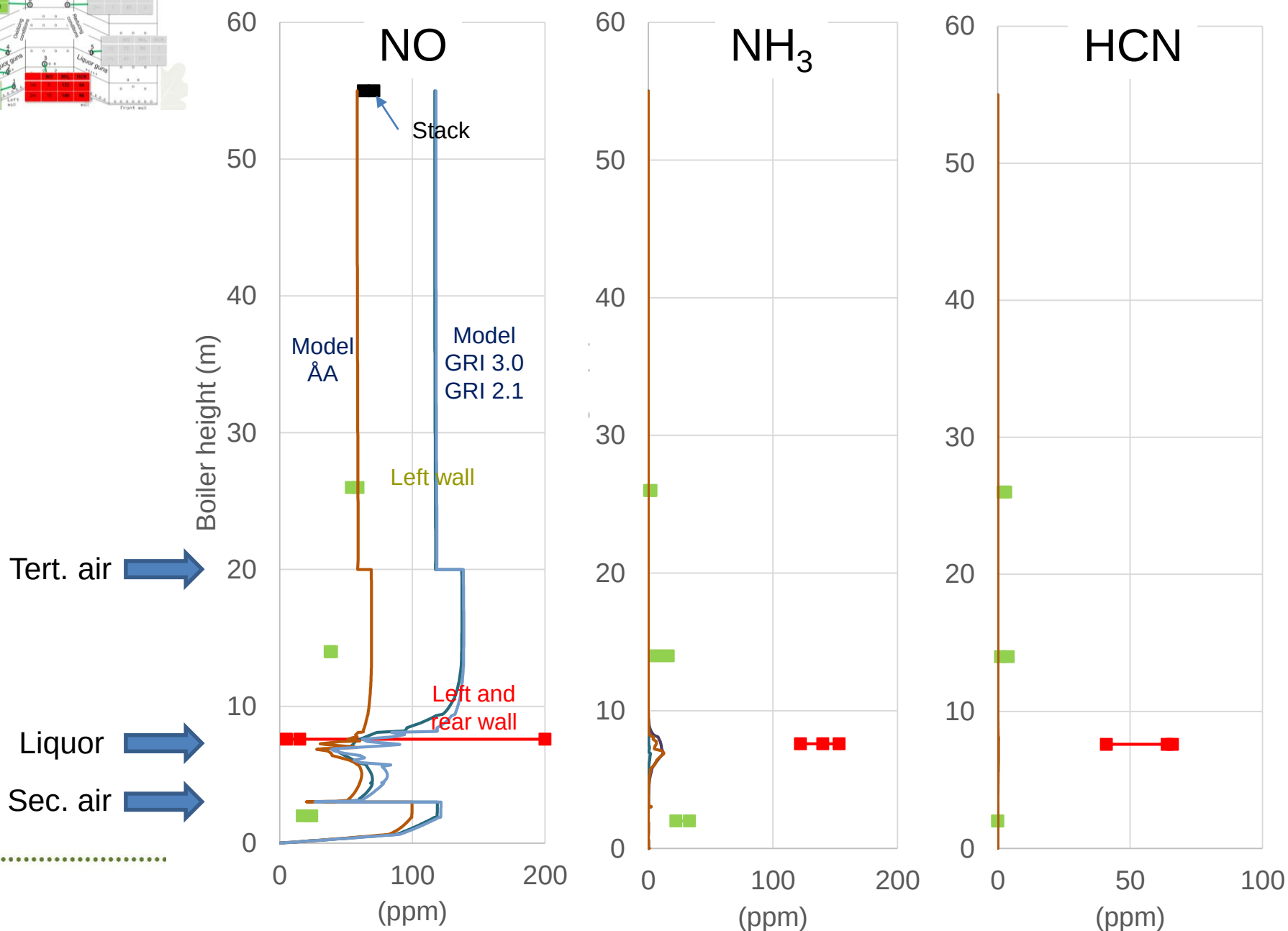
Example results
using three detailed chemistry
mechanisms

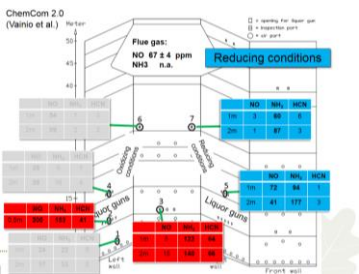
ÅA, GRI 3.0, GRI 2.1





Modeled boiler left side - Oxidizing conditions



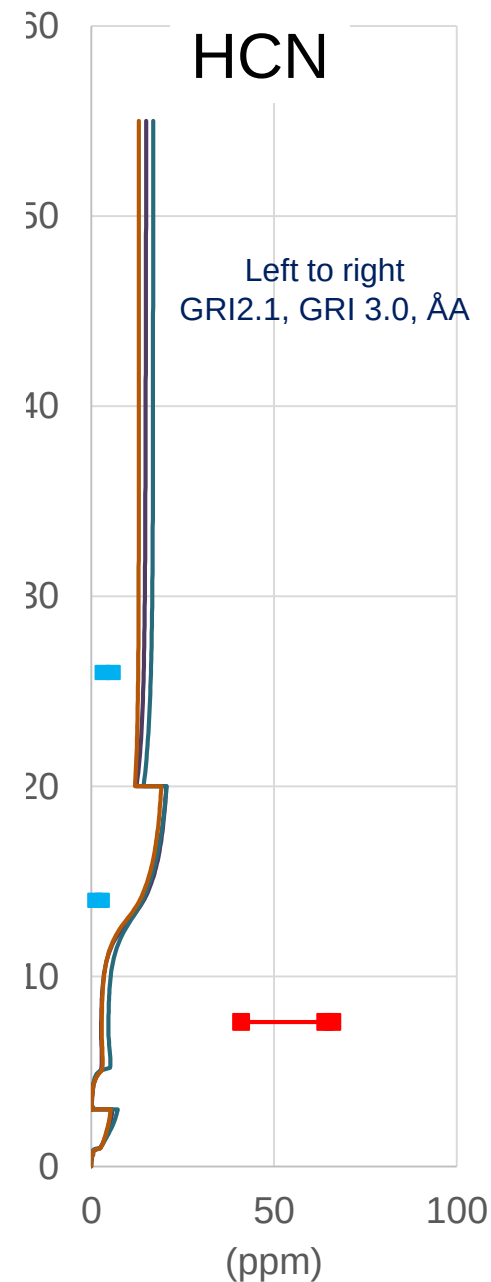
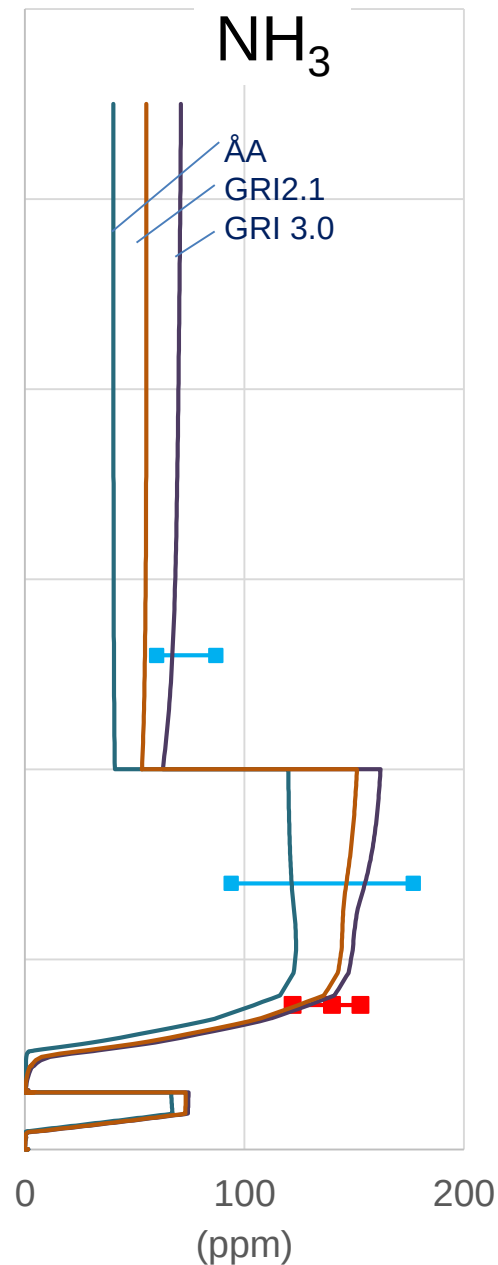
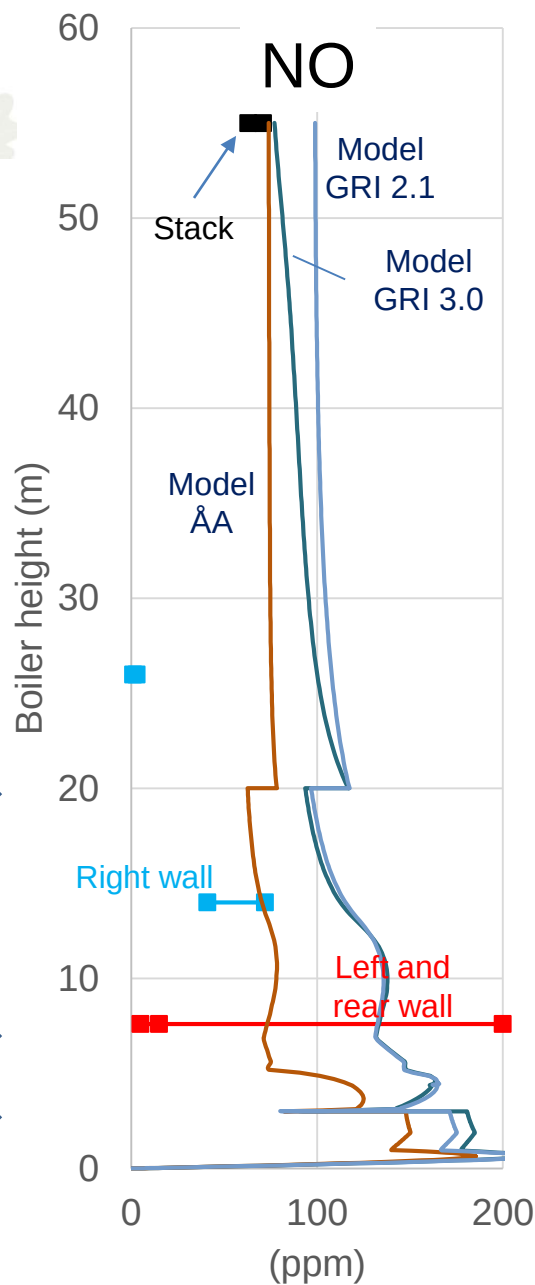


Modeled boiler right side - Reducing conditions

Tert. air →

Liquor →

Sec. air →



Detailed mechanisms - conclusions

- In general GRI 2.1 and GRI 3.0 predict higher NO than ÅA mechanism
 - ÅA developed for fuel-nitrogen chemistry, whereas GRI mechanisms are known to predict higher NO
 - GRI 3.0 reducing conditions, upper furnace NO chemistry/profile needs to be investigated further
- Some differences in NH_3 profiles
- HCN profiles relatively similar



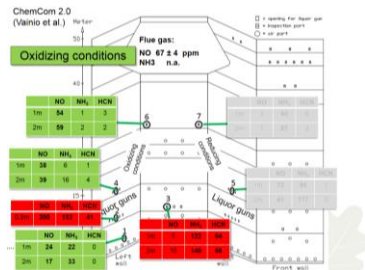
Wisaforest Jet-Nox

ÅA detailed chemistry vs 2-step

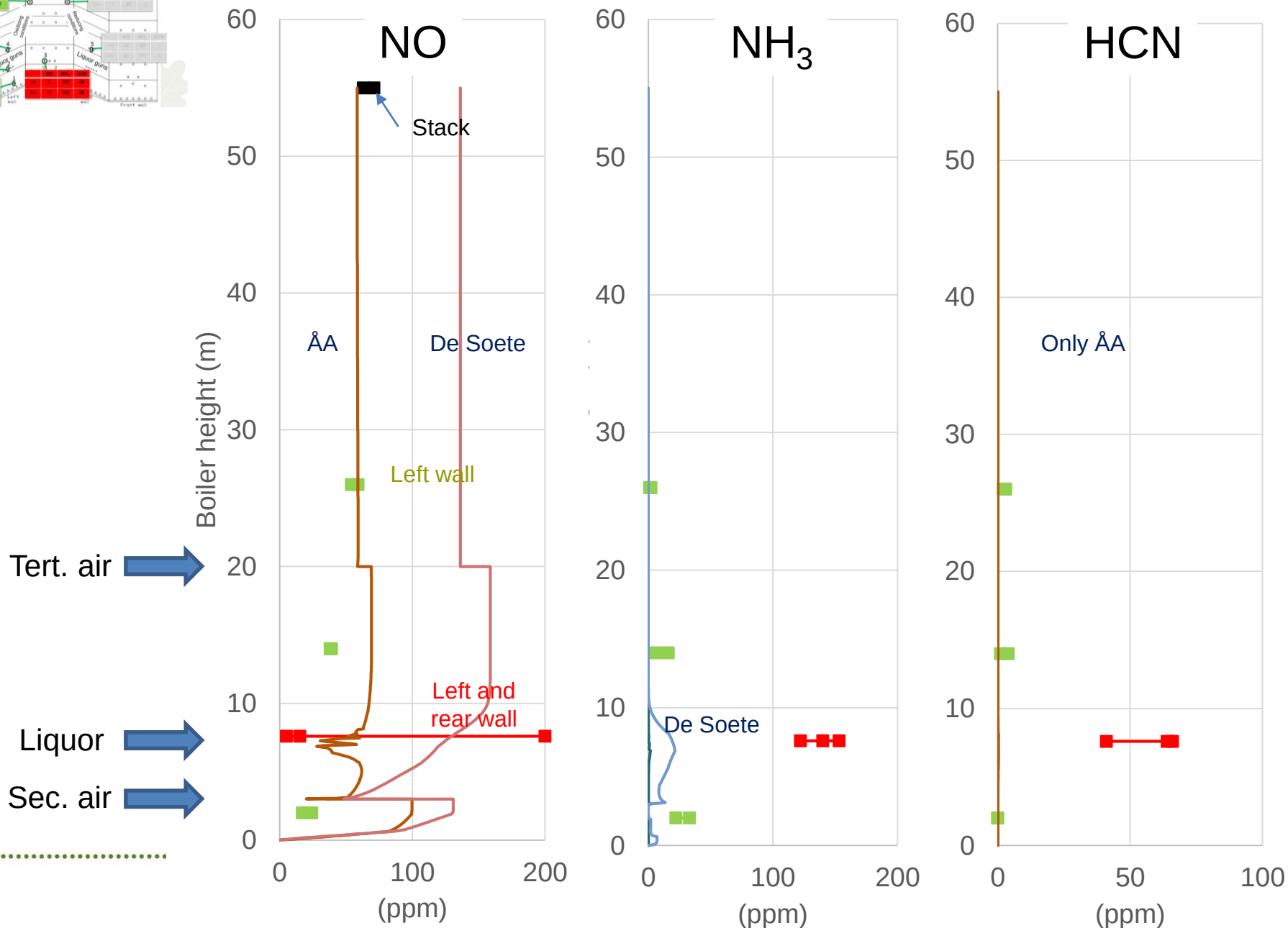


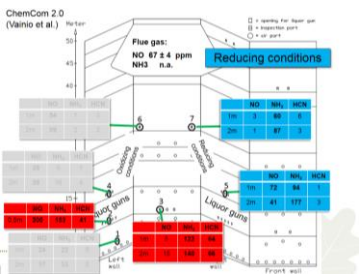
De Soete 2-step chemistry

- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$
 - $R = k [\text{NH}_3]^1 [\text{O}_2]^a$,
 $a=f(\text{O}_2)$, implemented as $a=0$, which means under reducing conditions, rate is not limited by availability of O_2 (as it was intended)
- $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$
 - $R = k [\text{NO}] [\text{NH}_3]$
- Corresponding expressions for reactions involving HCN given by De Soete, but in current boiler model only NH_3 released from BL and HCN is formed via reburning (which is not considered in De Soete mechanism)



Modeled boiler left side - Oxidizing conditions



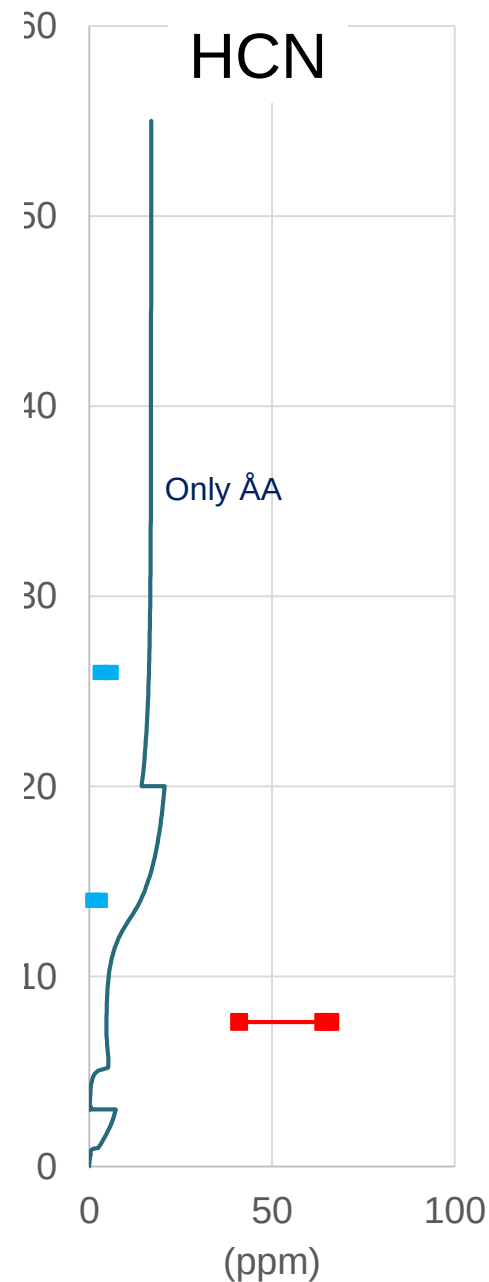
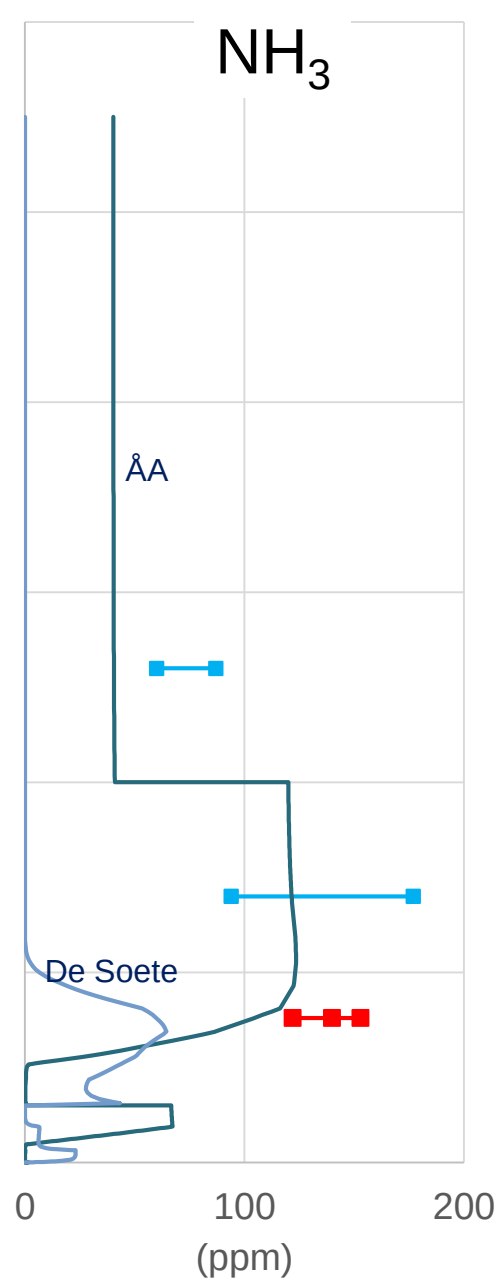


Modeled boiler right side - Reducing conditions

Tert. air

Liquor

Sec. air



First testing of 2-step chemistry mechanism - conclusions

- De Soete
 - NO overpredicted
 - At least in part explained by NH_3 reaction not limited by availability of O_2 , but results need to be confirmed after implementing mechanism correctly
- Also other simplified chemistry mechanisms to be tested

