

A. Tikkanen

30.8.2019

1(10)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS 3/2019

AIKA 28.8.2019 klo 10.00 – 14:30

PAIKKA Pöyry-talo, Vantaa

LÄSNÄ

|                    |                                              |
|--------------------|----------------------------------------------|
| Sanna Hämäläinen   | Metsä Fibre Oy, Joutsenon tehdas, PJ (Skype) |
| Kari Saari         | UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari                 |
| Oskari Frösén      | Pöyry Finland Oy, Vantaa                     |
| Jarmo Mansikkasalo | Valmet Technologies Oy, Tampere              |
| Heini Mahlamäki    | Stora Enso Oyj, Imatra (Skype)               |
| Markus Engblom     | Åbo Akademi                                  |
| Antti Tikkanen     | Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.              |

Liite 1 Projektiraportti: “Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NO<sub>x</sub> emission formation in recovery boilers”, Åbo Akademi

Liite 2 Muiden työryhmien toiminta, SKY

JAKELU:

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla

Tiedote: Hallitus, Yhdyshenkilöt, Ympäristötyöryhmä

Sihteeristö

## 1 POISSAOLOILMOITUKSET

|                  |                          |
|------------------|--------------------------|
| Teemu Klemetti   | Stora Enso Oyj, Imatra   |
| Olli Dahl        | Aalto-yliopisto, Espoo   |
| Kurt Sirén       | Oy Sirra Ab, Kirkkonummi |
| Jukka Röppänen   | Andritz Oy, Helsinki     |
| Jorma Torniainen | Labtium Oy, Espoo        |
| Klaus Niemelä    | VTI, Espoo               |

## 2 ASIALISTA

Sihteeri ehdotti lisäyksenä alkuperäiseen asialistaan edellisen kokouksen pöytäkirjan käsittelyn.

## 3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Pöytäkirja 2/2019 käytiin läpi ja hyväksyttiin muutoksitta. ”Soodakattilan lisäpäästömittaukset” -projektista keskusteltiin hetki ja todettiin seuraavia asioita.

EU:lla on jo julkisia mittaustuloksia esillä lisäpäästömittausten komponenteista. Tiedon keräämiseen ja datan käsittelyyn ei kuitenkaan ole yleistä ohjeistusta, joten kokemuksesta tiedetään, että osa tuloksista ei ole edustavia. Työryhmä totesikin, että tulevaisuudessa SKY voisi antaa lausuntonsa esimerkiksi Metsäteollisuus ry:n kanssa mittaustavoista sekä oikeasta tulosten käsittelystä. Tähän tulisi valmistautua, mikäli näiden ylimääräisten komponenttien seurantaa vaaditaan tulevaisuudessa.

## 4 MUUTOKSET TYÖRYHMÄSSÄ

Puheenjohtaja Sanna Hämäläinen ilmoitti vaihtavansa työpaikkaa ja jättävänsä nykyisen työnsä syyskuun puolella välin. Näin ollen työryhmän puheenjohtajuus siirtyy ensi kevään vuosikokoukseen asti työryhmän varapuheenjohtajalle Kari Saarelle. SKY:n nettisivuilla luki aiemmin varapuheenjohtajan olevan Teemu Klemetti – sihteeristö korjaa erehdyksen.

## 5 KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

### 5.1 Selvitys tyypillisistä savukaasuvirroista [m<sup>3</sup>/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/Nm<sup>3</sup>) 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 tehtaalla käyttämä puuraaka-aine vaikuttaa soodakattilan tyypillisiin savukaasuvirtoihin [m<sup>3</sup>/ADt]. Sellutehtaan käyttämä puulaji vaikuttaa sellun saantoon ja talteenottoon menevään orgaaniseen 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 antoi edellisessä kokouksessaan LUT:lle luvan lähettää kyselyt tehtaalle, mutta kysymykset lähtivät vasta elokuussa. Näin ollen vastausten saamisessa kestää vielä hetki. Ympäristötyöryhmä asettaa projektin valmistumiselle ehdottomaksi takarajaksi vuoden lopun. Projektin raportti tulee tällöin olla myös kommenttien jäljiltä hyväksytty. Sihteeri on työn tekijään yhteydessä ja käy aikataulun läpi hänen kanssaan.

## 5.2 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 esitteli polttosuosituksen rakenteen ja kertoi työn edistymisestä. Työryhmä oli kokoontunut edellisen kerran 28.5. ja tuolloin suositusta oli käyty läpi siten, että jäljellä on polton logiikkaa koskevan osan päivitys sekä uusina kappaleina tehtävien lisäysten läpikäynti.

Työryhmässä heräsi kysymys, onko hajukaasujen poltolle meesauunissa olemassa ohjeistusta. Meesauuni toimii useilla tehtailla varapolttopaikkana, joten sitäkin olisi järkevä käsitellä. Sihteeri lupasi välittää kysymyksen hajukaasutyöryhmälle.

## 6 VALMISTUNEET PROJEKTIT

### 6.1 Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NOx emission formation in recovery boilers, AA

**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.

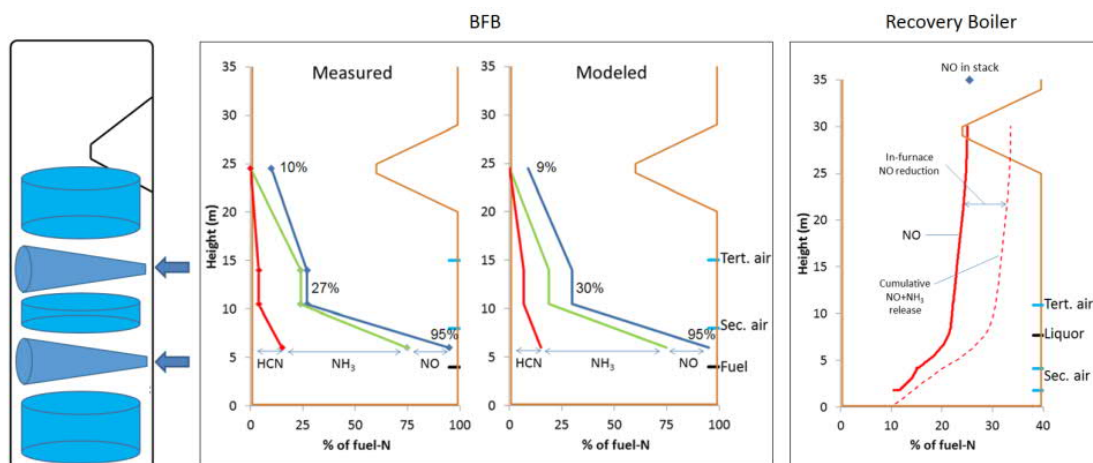
Alhaisempiin päästöihin voidaan päästä lisäämällä ymmärrystä typen reaktioista ja tyyppipäästöjen muodostumisesta soodakattilan tulipesässä. Yksi työkalu tähän on matemaattinen mallintaminen.

### Tavoite:

Lyhyesti kuvattuna projektissa tarkasteltaisiin kolmea erilaista NO<sub>x</sub> kemiaa 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 typpikemiaa 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<sub>x</sub> 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 ja tulokset:

Työryhmä sai projektin loppuraportin (Liite 1) Åbo Akademista toukokuussa ja Markus Engblom oli saapunut kokoukseen esittelemään raportin ja työn tulokset.

Tuloksista kävi ilmi, että työssä käytetty yksinkertaista reaktiomallia käyttävä De Soeten 2-step -laskentamalli antaa selvästi erilaisia savukaasun NO- ja NH<sub>3</sub>-pitoisuuksia verrattuna yksityiskohtaiseen ja ”skeletal”-malliin. Poikkeama voi työn tekijän mukaan johtua joko ohjelmointivirheestä tai kyseisen 2-step reaktiomallin sopimattomuudesta soodakattilan typpikemian laskemiseen. Markus Engblom oli jatkanut raportin julkaisun jälkeen vielä tarkistuksia varmistuakseen, että virhe ei ole ohjelmoinnissa. Näyttääkin siltä, että yksinkertaistettu kemiamalli ei sovellu sellaisenaan soodakattilan mallintamiseen, vaan vaatii mallin laajentamista. Markus ilmoitti, että kehitystyö jatkuu Åbo Akademissa ja hän välittää YTR:lle tietoja työn edistymisestä.

Sihteeri pyysi lopuksi lisääikaa loppuraportin kommentoinnille varmistuakseen sen luettavuudesta ja ymmärrettävyydestä myös PowerPoint-muodossa. Työryhmä antaa hyväksyntänsä projektin päättämiseksi viimeistään seuraavassa kokouksessa tai ennen sitä sähköpostitse.

## 7 PROJEKTIEHDOTUKSET

Työryhmässä tuli jäljempänä esitettyjen projektiehdotusten lisäksi keskustelua valmistautumisesta seuraavaan BAT BREF-kierrokseen ja aiheista, mitä ennen sitä tulisi käydä läpi. Työryhmän mielestä tulisi avata keskustelu Metsäteollisuus ry:n kanssa valmistautumisesta ja roolijaosta sen suhteen, miten SKY voi auttaa valmistautumistyössä.

Keskusteluaiheita Metsäteollisuus ry:n kanssa olisivat ainakin normaaliajona määrittäminen ja mittaus tietojen käsittelyyn liittyvät asiat. Tällä hetkellä poikkeustilanteet on määritelty BAT:ssa, mutta esimerkiksi soodakattilan kuorman jokainen tehdas saa määrittää itse, mikä saattaa aiheuttaa eriarvoisuutta tehtaiden ja maiden välillä. Mittausdatan kerääminen on tällä hetkellä toteutettu kansallisesti ainakin Suomessa, mutta eri maiden välillä ei ole yhtenäistä datan verifiointimenetelmää edustavuuden varmistamiseksi. Lisäksi työryhmä nosti esille mahdollisuuden, että tulevaisuudessa mittausdatan tulisi olla aiempaa tarkempaa. Olisikin järkevää kysellä SKY:n jäsenyhteisöiltä etukäteen kuinka mittaus hoidetaan tällä hetkellä. Sihteeri lupautui esittämään asian hallitukselle, jolta toivotaan lupaa ja mahdollisia lisäkommentteja keskusteluyhteyden avaamiseksi Metsäteollisuus ry:n kanssa.

On yleisesti oletettu, että ainakin pöly- ja NO<sub>x</sub>-päästöraajat tulevat alenemaan uuden BAT:n myötä. Tästä syystä SKY:llä voisi olla myös tutkia tai keskustella kansallisella tasolla myös muiden polttoaineiden vaikutuksista näihin päästöihin. Kuinka esimerkiksi SOG:n, pikiöljyn tai biolietteen polttaminen vaikuttaa päästöihin?

### 7.1 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.

**Toimenpiteet/työryhmän kommentit:**

Sihteeri esitti, että hallitukselle tehtäisiin ehdotus projektin työstämisestä yhteistyössä Ruotsin soodakattilayhdistyksen kanssa, jotta projektiin saataisiin mukaan enemmän tehtaita ja painoarvoa. Myös Metsäteollisuus ry olisi hyvä ottaa mukaan projektiin, sillä työn tuloksia voidaan tarvittaessa hyödyntää BAT BREF-dokumentin uudelleenkäsittelyssä tulevaisuudessa. Sihteeri esittelee asian hallitukselle ja kuulee heidän kommenttinsa asiaan.

**7.2 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 NH<sub>3</sub> 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<sub>x</sub>-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<br>Reference<br>(2 000 ADt/d at<br>MCR) | Alternative 1:<br>Acidification of<br>foul<br>condensate | Alternative 2:<br>Acidification of<br>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<br>recovery boiler       | g N/ADt | 1860                                               | 1446                                                     | 1384                                           |
| Nitrogen to waste water<br>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<sub>x</sub> 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<sub>x</sub>-generation.

Molemmat menetelmät todettiin toimiviksi prosessiteknologian osalta. Tutkimuksessa ei kuitenkaan selvitetty ammoniakkin (typen) vähennyksen vaikutusta soodakattilan NO<sub>x</sub>-päästöön. Työryhmän mielestä tämä olisi tutkimisen arvoinen aihe.

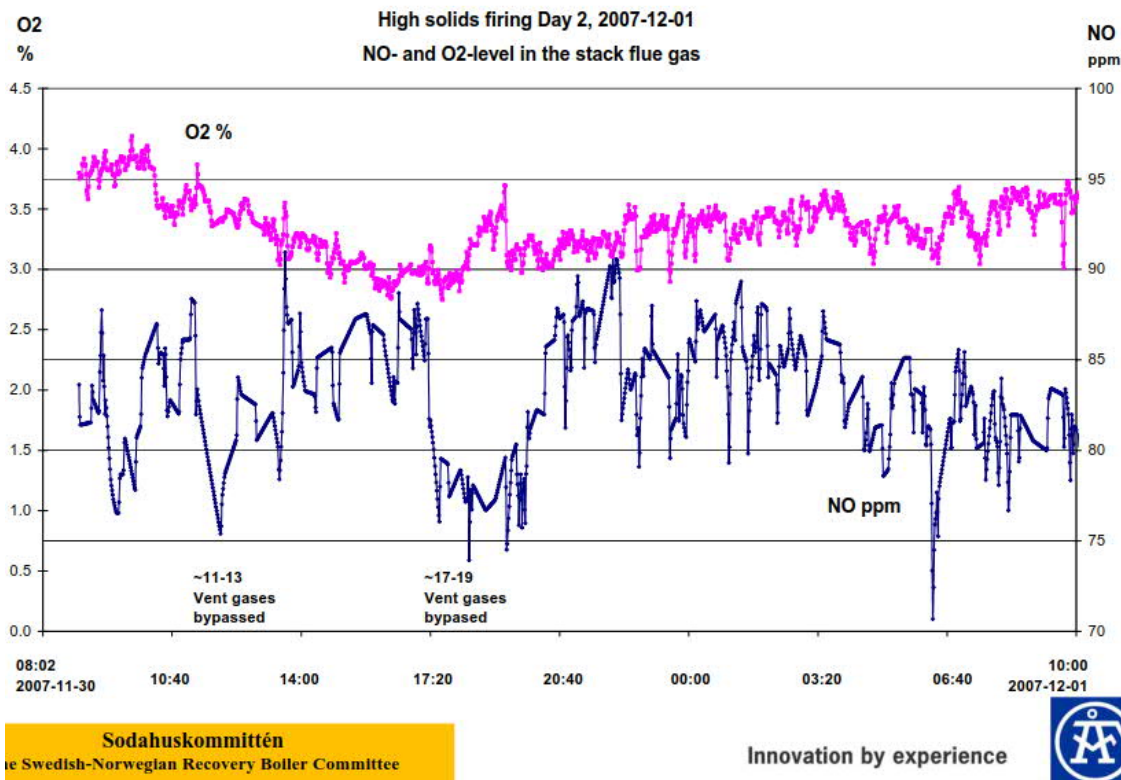
Yhdistys on vuosien varrella teettänyt useita projekteja liittyen soodakattilan typenoksidipäästöihin (NO<sub>x</sub>):

- [Typpikemia mustalipeän poltossa](#) (Hupa, ÅA 1995)
- [NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub>-päästöt soodakattilasta](#) (Lindberg, Aalto-yliopisto 2010)
- [NO<sub>x</sub> 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 käyntö ohiajopiippuun vähensi soodakattilan NO<sub>x</sub>-päästöä. Työryhmän mielestä tässä olisi myös tutkimuksen aihetta.



## Hönkäkaasujen vaikutus NO-päästöön (3)



**Kuva 1. 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        | -     | Tärpähti, bioliete,<br>CTMP-väkevöite |
| MF Rauma       | x       | -       | -        | -     | -                                     |
| MF Kemi        | x       | x       | x        | -     | -                                     |
| SE Oulu        | x       | -       | -        | -     | -                                     |
| SE Veitsiluoto | x       | x       | x        | -     | Väkevöitinkaasu                       |
| Kotka Mills    | -       | -       | -        | -     | suopa                                 |

Kuva 2. Soodakattiloissa poltettavat ainevirrat, yhteenveto vuodelta 2004.

#### Päätös:

Sihteeri esitteli yllä olevaa tietoa työryhmälle ja esitti ajatuksia työn jatkamisesta esimerkiksi liuottajan hönkien typpipitoisuusmittauksilla sekä Skoghallin kokeen toistamisella.

Työryhmässä kuitenkin todettiin, että Skoghallin tulokset olisivat nykyvalossa vanhentunutta käytäntöä, sillä liuottajan höngät tulisi ohjata palamisilman joukkoon sekundääritasolle, ei tertiääritasolle. Ohjattaessa tertiääritasolle typpi muodostaa typpioksidia (NO) ja puolestaan sekundääritasolle ohjattaessa se muuttuu N<sub>2</sub>:ksi. Skoghallin kokeen tuloksissa liuotinhöngkien ohitus piippuun aiheutti (tertiääri-ilmatasollakin) noin 10 ppm alenemisen savukaasuissa, mikä työryhmän mielestä kielii vähäisestä typen määrästä liuottajan höngissä. Näiden syiden perusteella työryhmä ei näe soodakattilan päästöjen vähentämisen kannalta suurta etua tutkia liuottajan höngiä. Myös strippauksessa tapahtuva ammoniakin poisto vaikuttaa olevan perusteellisesti tutkittu aihe.

## 8 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Sihteeri esitteli muissa työryhmissä meneillään olevat projektit. Työryhmässä tehtiin huomio, että lipeätyöryhmän ”Biolietteen polton vaikutukset kattilassa ja lipeälinjalla” –projektin jatko-osa voisi olla yhteistyöprojekti YTR:n kanssa, sillä lietteenpolton ympäristövaikutukset kiinnostavat YTR:ää.



## **9 SEURAAVA KOKOUS**

Seuraava kokous järjestetään Pöyry-talolla Vantaalla 5.11.2019 klo 10:00 alkaen.

Vakuudeksi

Antti Tikkanen

**Projektiraportti: "Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NO<sub>x</sub> emission formation in recovery boilers",  
Åbo Akademi**



Johan Gadolin  
**PROCESS CHEMISTRY CENTRE**

---



# Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NO<sub>x</sub> emission formation in recovery boilers

Report 28.8.2019  
Markus Engblom



# Current situation

- Simulations using three (ÅA, GRI2.1, GRI3.0) different detailed chemistry mechanism done
- Simulation using (ÅA) skeletal mechanism done
- Simulation of 2-step mechanism done
  - Dependence of  $\text{NH}_3 + \text{O}_2$  reaction on  $\text{O}_2$  concentration implemented as user-supplemental programming
  - Results show considerable differences to simulations using detailed chemistry. Currently seems that 2-step chemistry implementation is correct, but some further checking would be good in order to have better confidence in excluding implementation error



# Motivation and Objective

- CFD modeling can offer insight and deeper understanding of recovery boiler in-furnace combustion processes, including NO<sub>x</sub> emission formation
- Obtain better understanding about how boiler NO<sub>x</sub> predictions depend on chemistry mechanism
  - Benefits, suitability, accuracy, limitations,...
  - How well does 2-step chemistry describe RB NO<sub>x</sub> chemistry, or should a more detailed chemistry mechanism be used instead?
- Simulations using
  - Detailed chemistry
  - Skeletal
  - Global (2 reactions)



# CFD and chemistry mechanism type

## ■ Simplified / global / 2-step

- E.g. CH<sub>4</sub> oxidation (4 steps) Jones-Lindstedt and 2-step N-chemistry
- Using main species, e.g. CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub>
- **Reasonable calculation times and stability due to not including radicals**

## ■ Detailed and skeletal

- Elementary reactions, including radicals
- A skeletal mechanism is usually a sub-set of reactions from the detailed one, with some reactions and species removed
- Traditionally calculations using special software and using ideal reactors (plug flow, perfectly-stirred reactor, ...)
- Today technically possible to include detailed chemistry in CFD software; calculation time is increased, but **main limitation is solution instability due to presence of radicals**

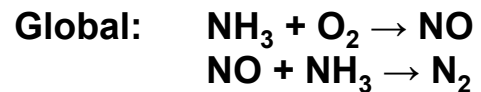
.....



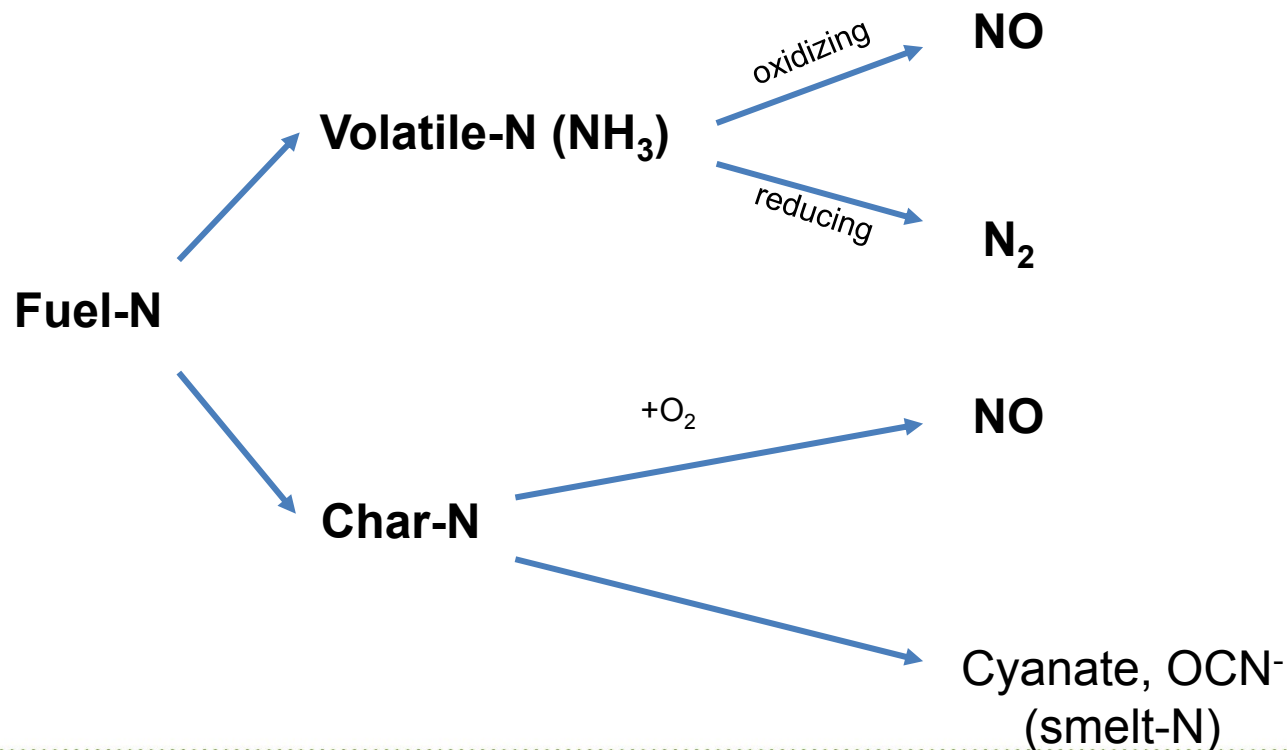


# Black liquor fuel-N chemistry relevant for present work

This description of gas (volatiles) and in general solid fuel (including BL) nitrogen chemistry has been the basis for the description of chemistry overall using two reactions:

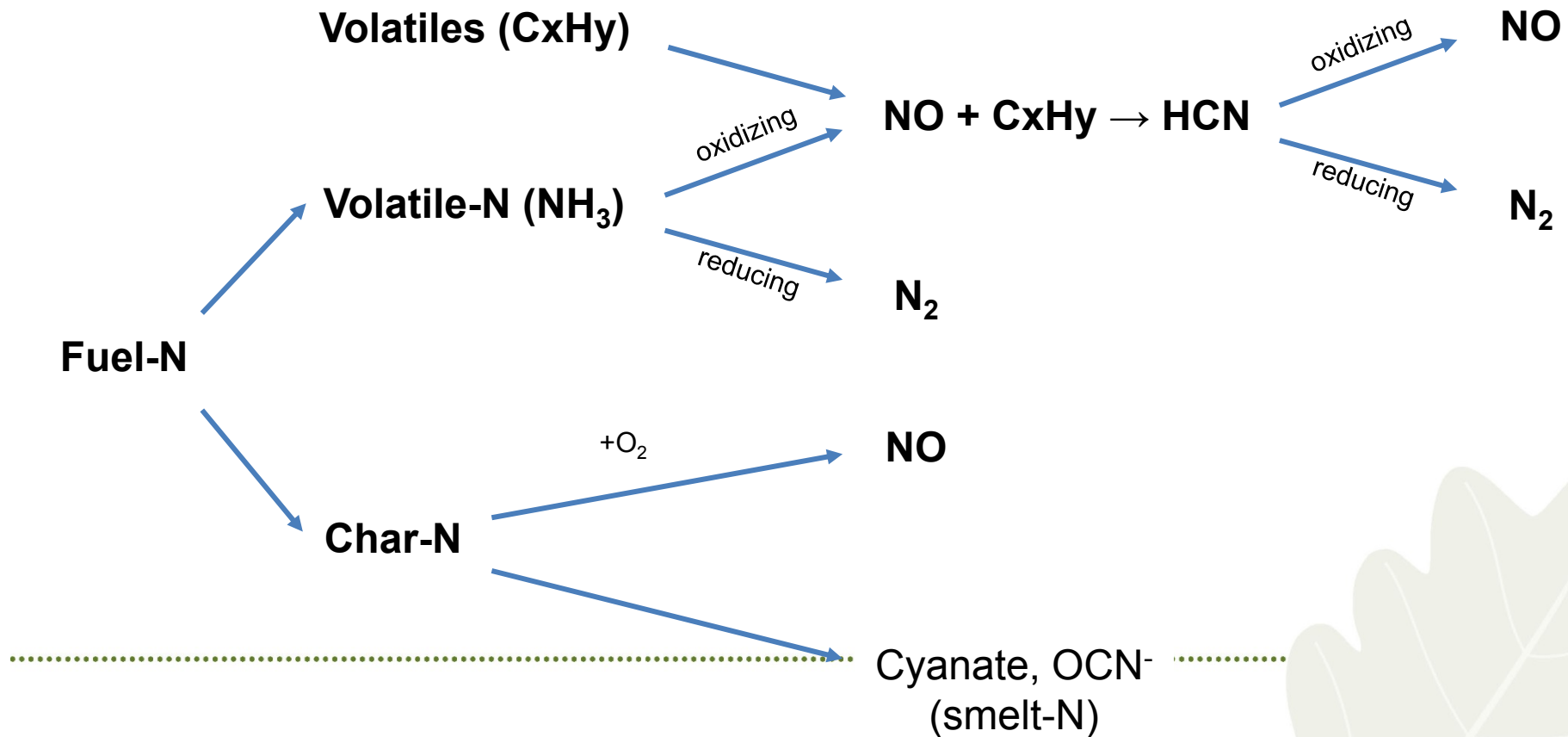


**Skeletal:** elementary reactions  
describing  $\text{NH}_3/\text{NO}$  chemistry



# Black liquor fuel-N chemistry relevant for present work

Boiler measurements (2009) and detailed chemistry calculations (present work) show that  
NO-reburning takes place in recovery boilers  
→ **important to include NO-reburning in modeling**



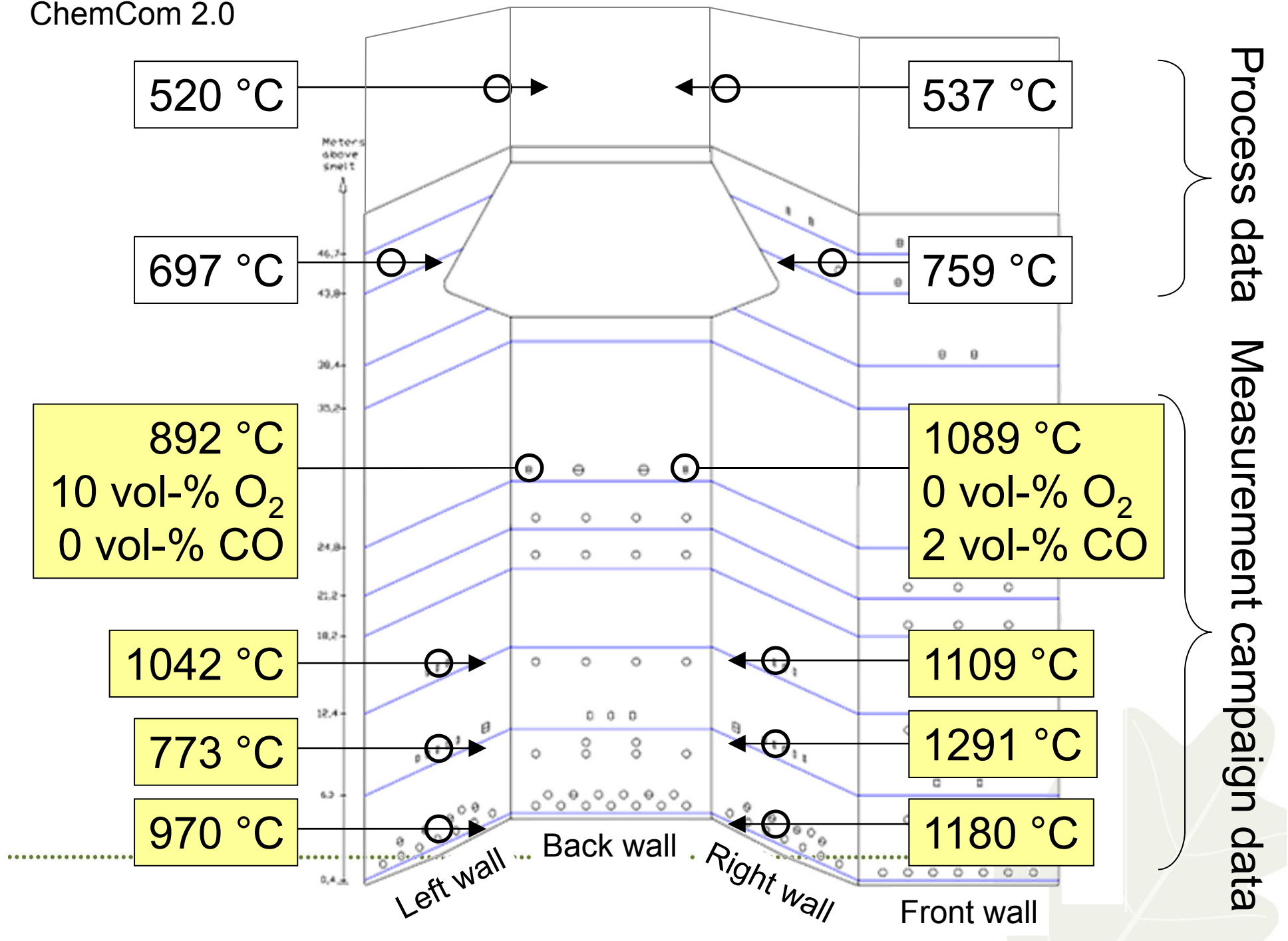
.....



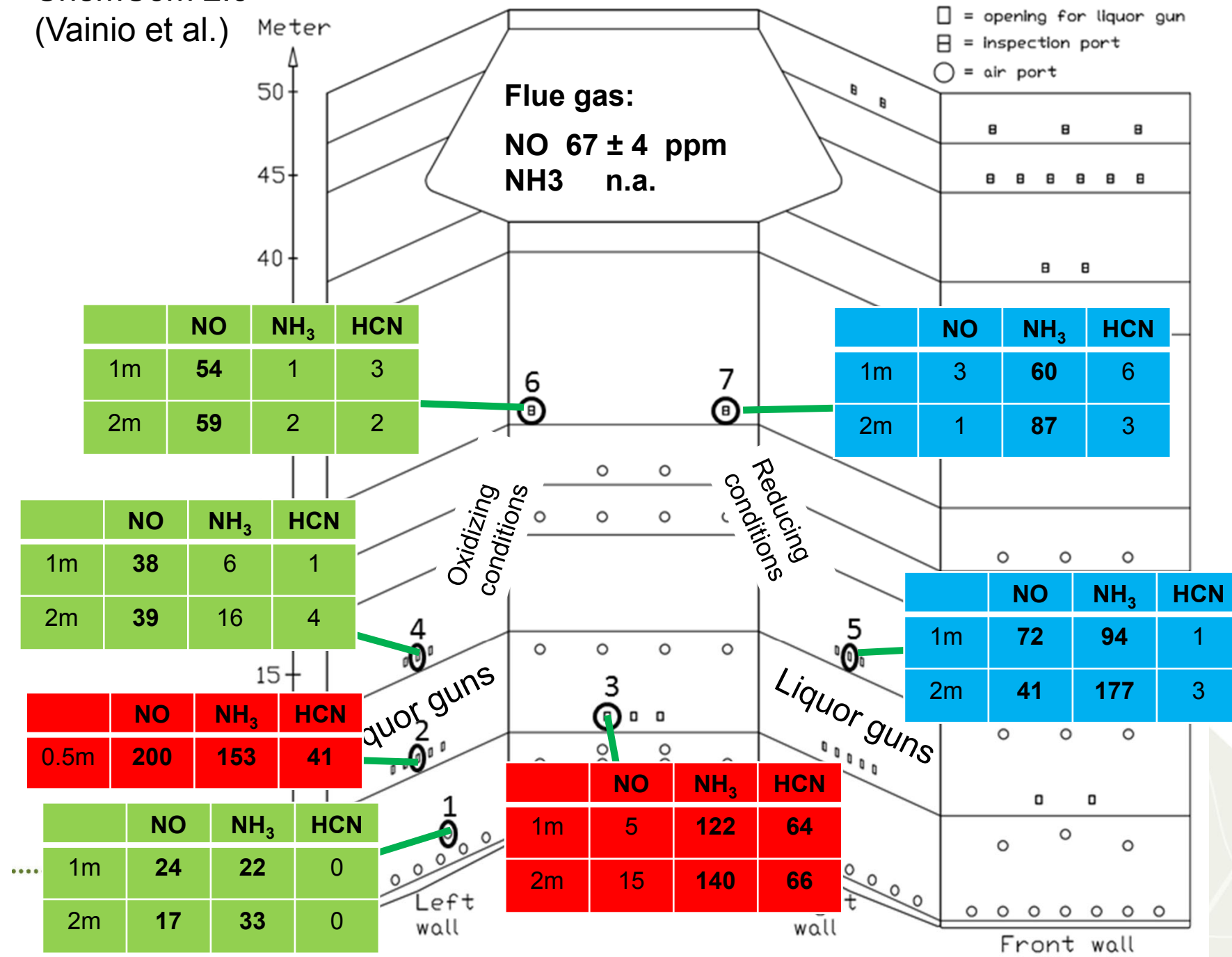
# Wisaforest case

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

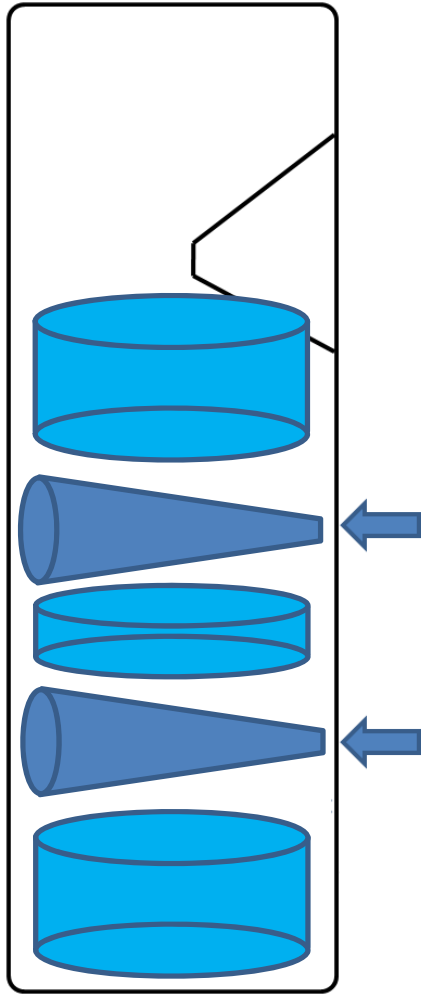




ChemCom 2.0  
(Vainio et al.)



# "Jet-NOx" model

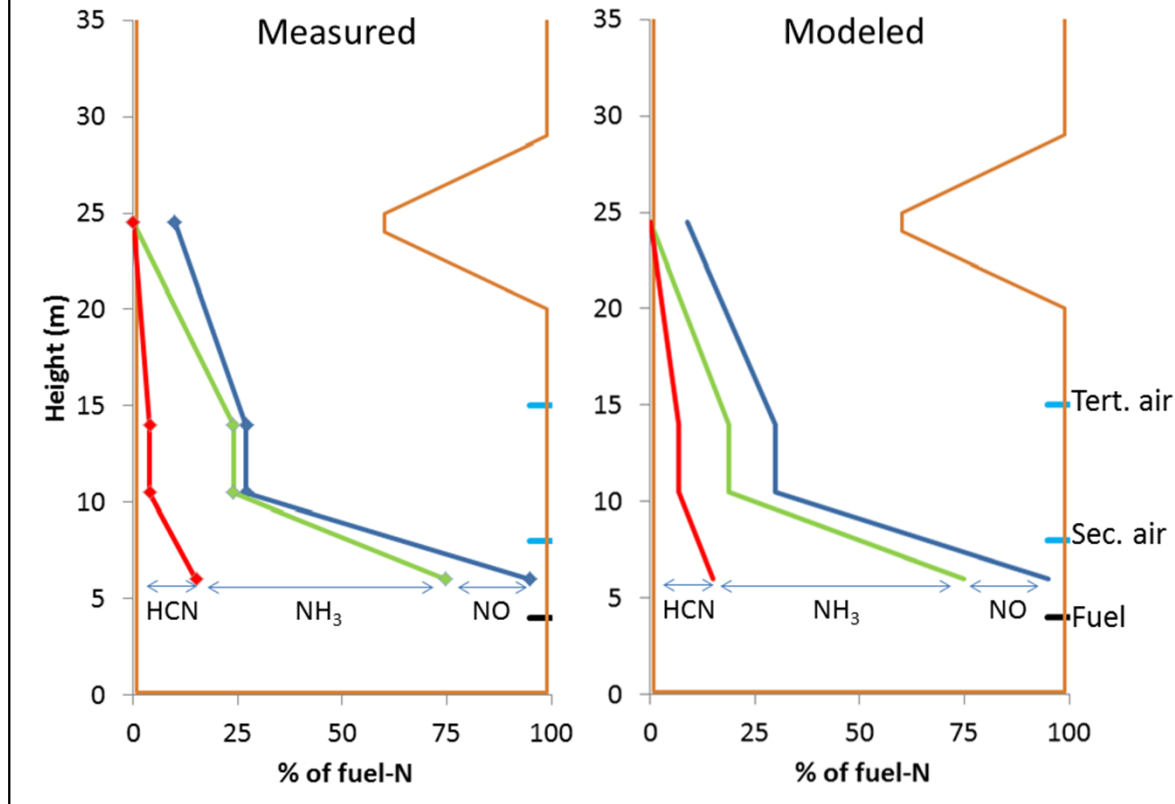


- Simplified fluid dynamics
  - Furnace sections and air jets
- Detailed kinetics
  - ÅA mechanism
  - CHEMKIN reactor network
  - "Zwietering" reactors

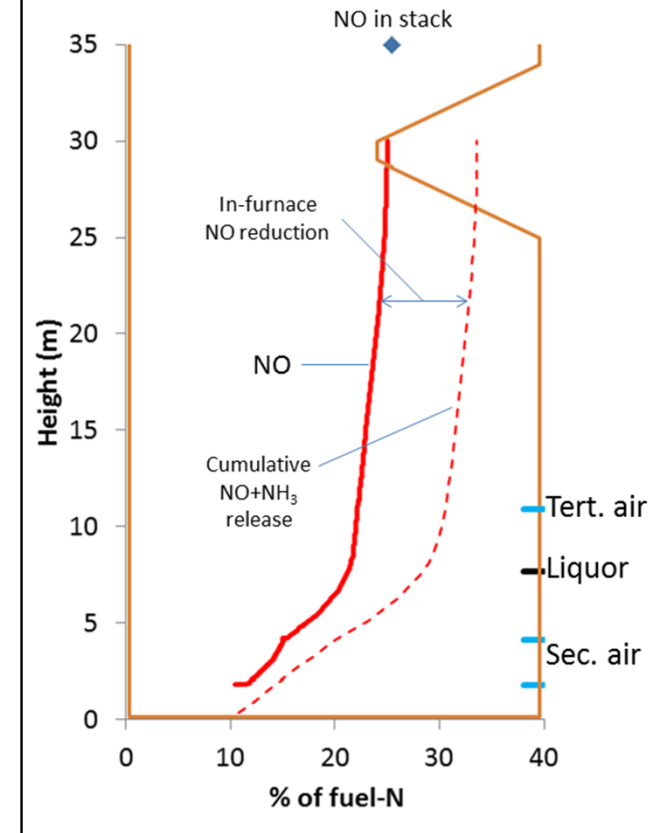


# "Jet-NOx" prediction examples

*Bubbling Fluidized Bed boiler*



*Kraft recovery boiler*





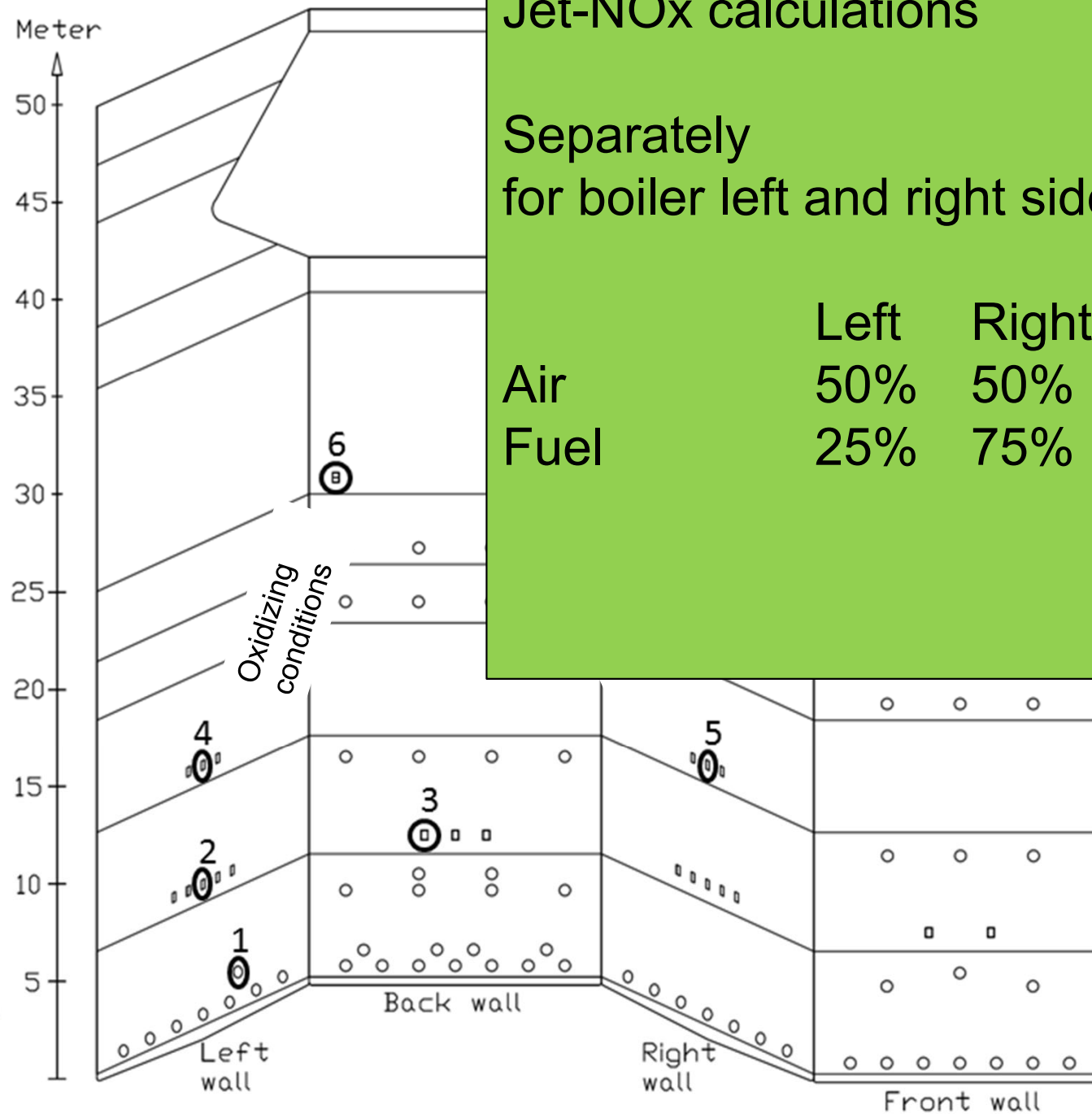
# Wisaforest Jet-NOx

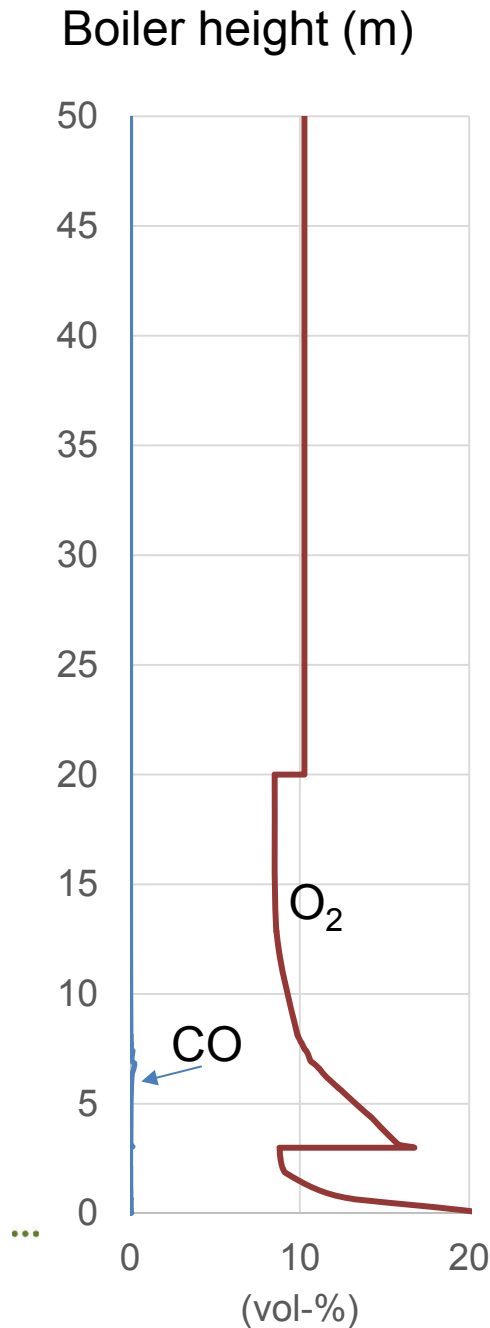


## Jet-NOx calculations

Separately  
for boiler left and right side

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





520 °C

697 °C

892 °C  
10 vol-% O<sub>2</sub>  
0 vol-% CO

1042 °C

773 °C

970 °C

Left wall

Back wall

Right wall

Front wall

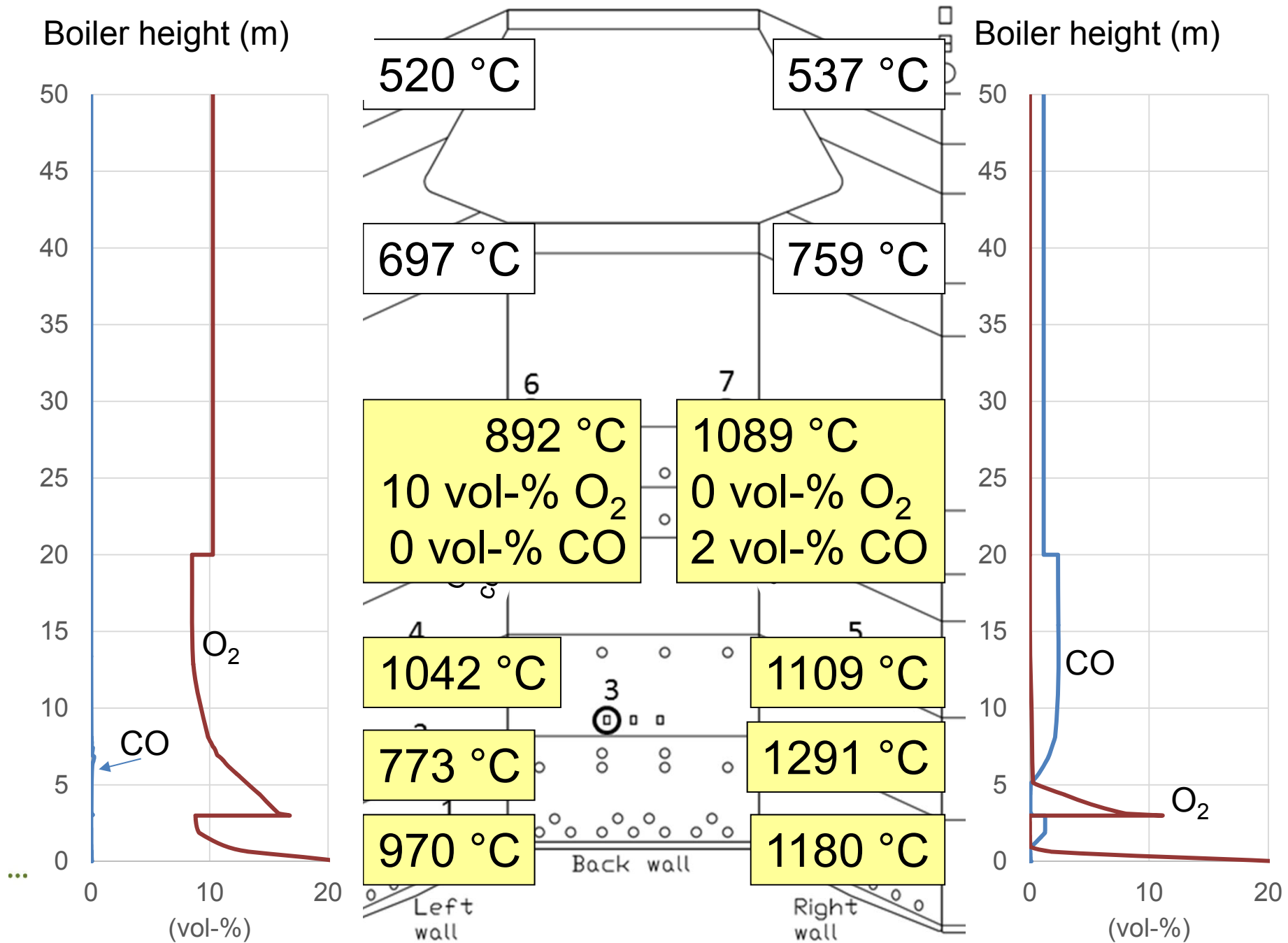
## Jet-NOx calculation

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



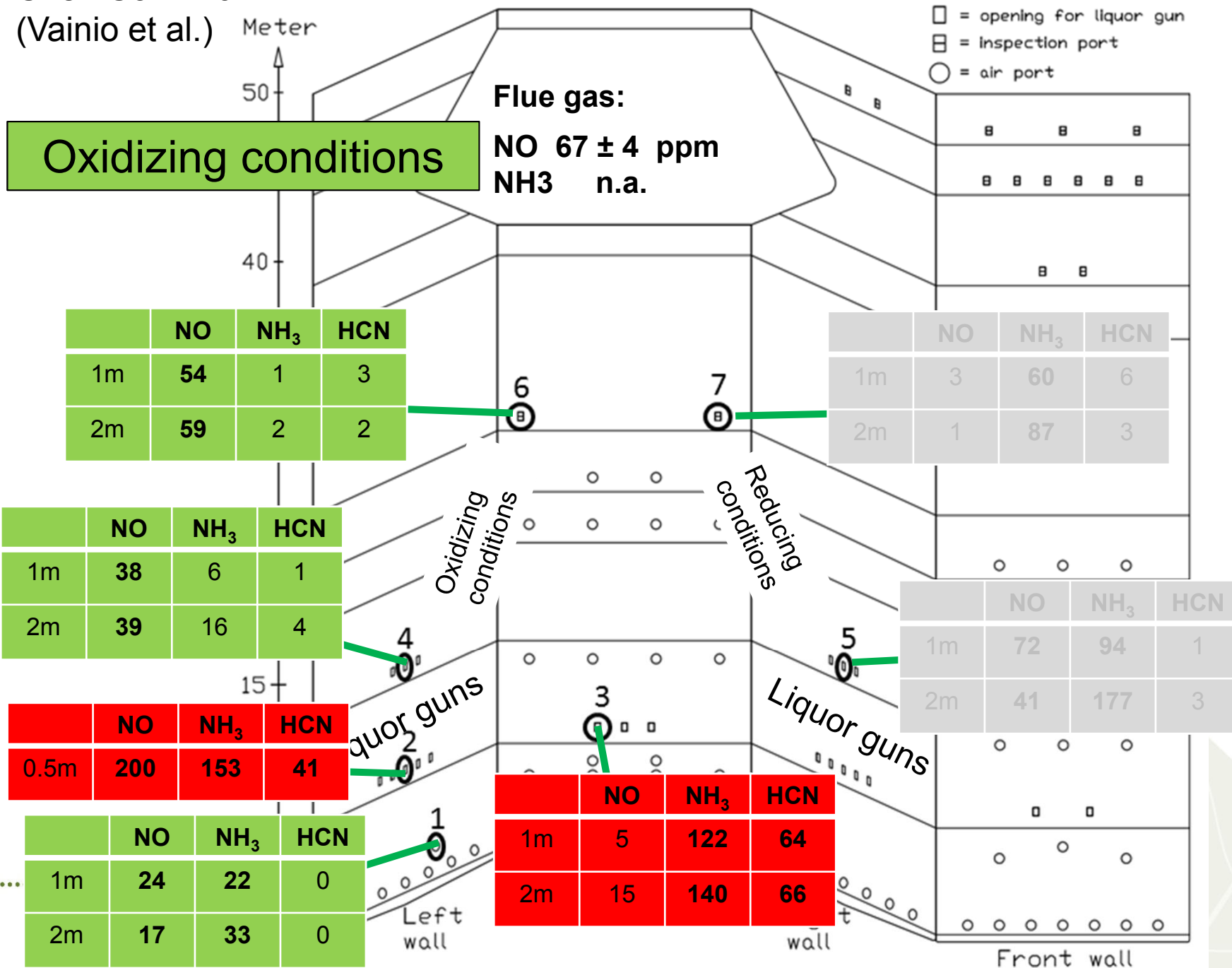
# Wisaforest Jet-NO<sub>x</sub>

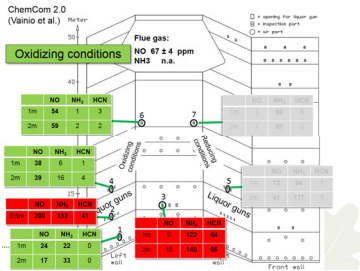
## Results using ÅA detailed chemistry mechanism



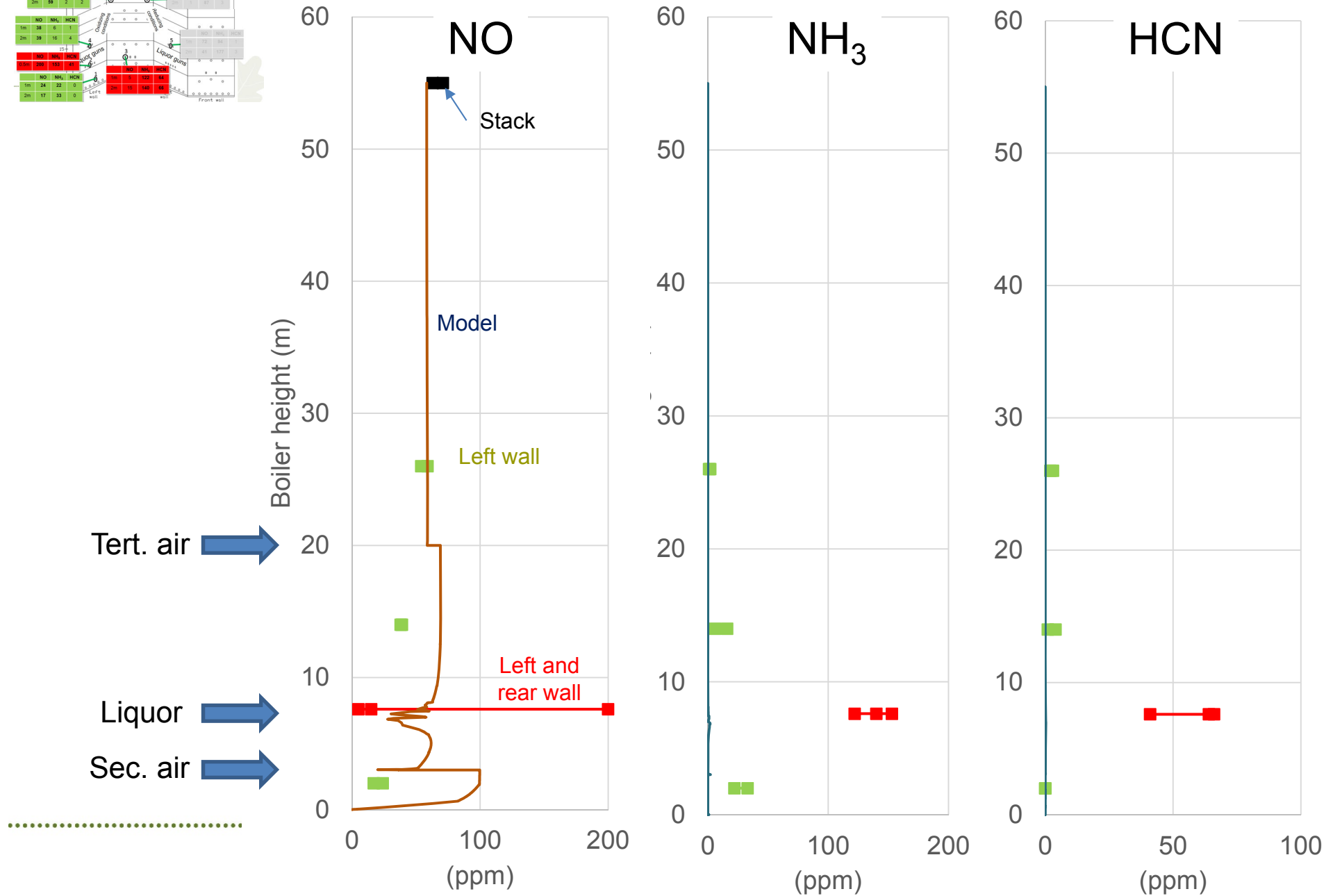
ChemCom 2.0  
(Vainio et al.)

□ = opening for liquor gun  
 ▣ = inspection port  
 ○ = air port

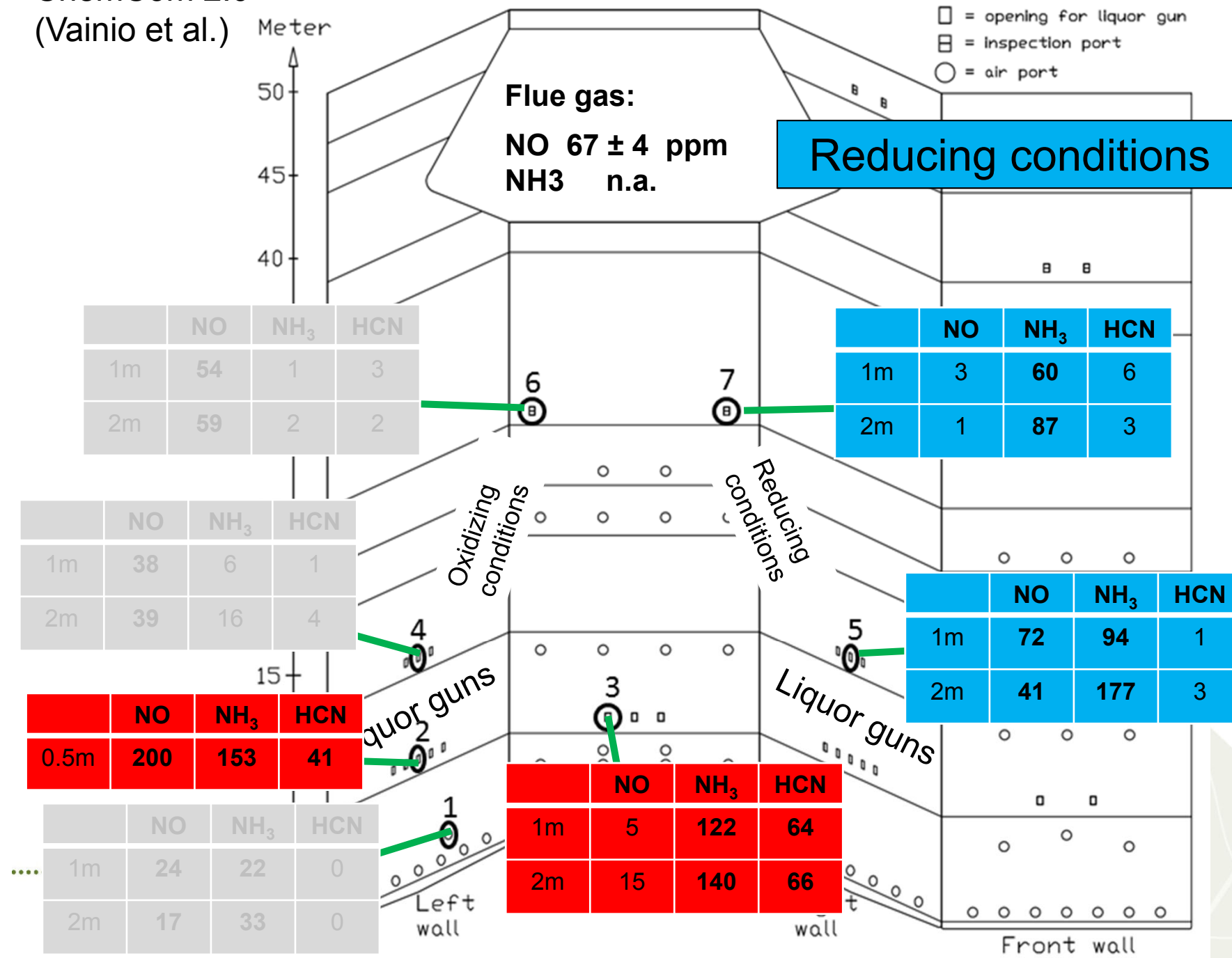




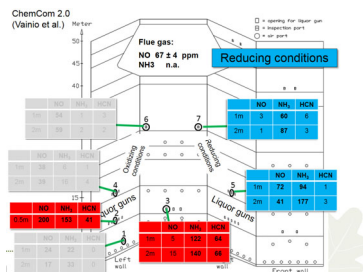
# Modeled boiler left side - Oxidizing conditions



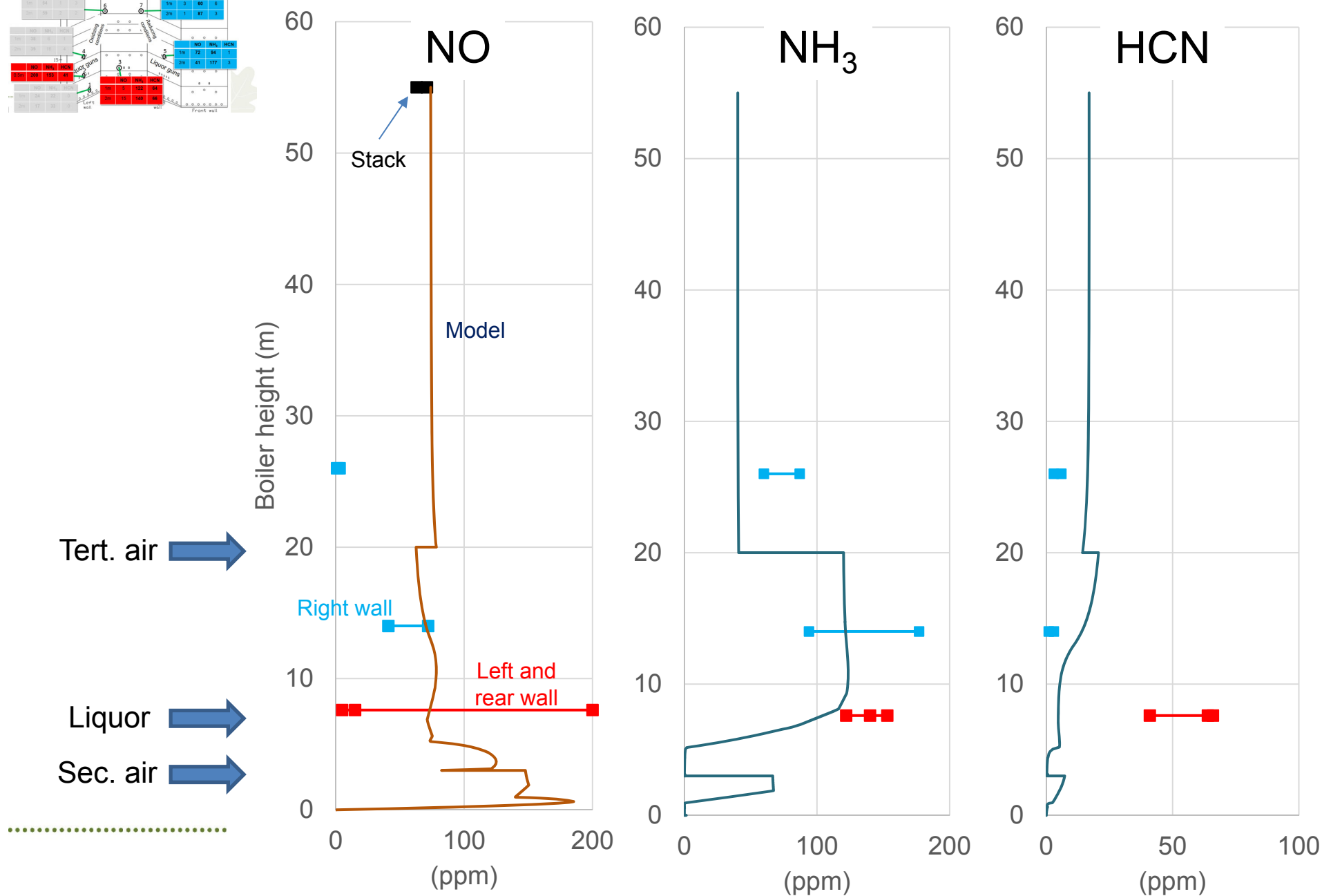
ChemCom 2.0  
(Vainio et al.)







# Modeled boiler right side - Reducing conditions



# To note

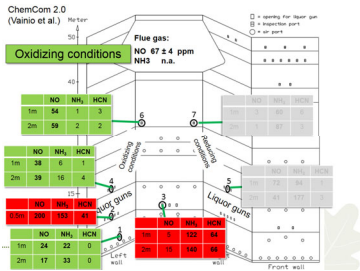
- Jet-NO<sub>x</sub> simulations are for boiler left and right side respectively and on average
- Local (high/low) values of NO, NH<sub>3</sub>, and HCN will not be captured. This should be taken into consideration when addressing model validity
- While chemistry mechanisms should be evaluated by how well they describe the NO<sub>x</sub> formation chemistry, i.e. they should reproduce the correct trends, including ideally correct/reasonable final NO<sub>x</sub>, ***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***



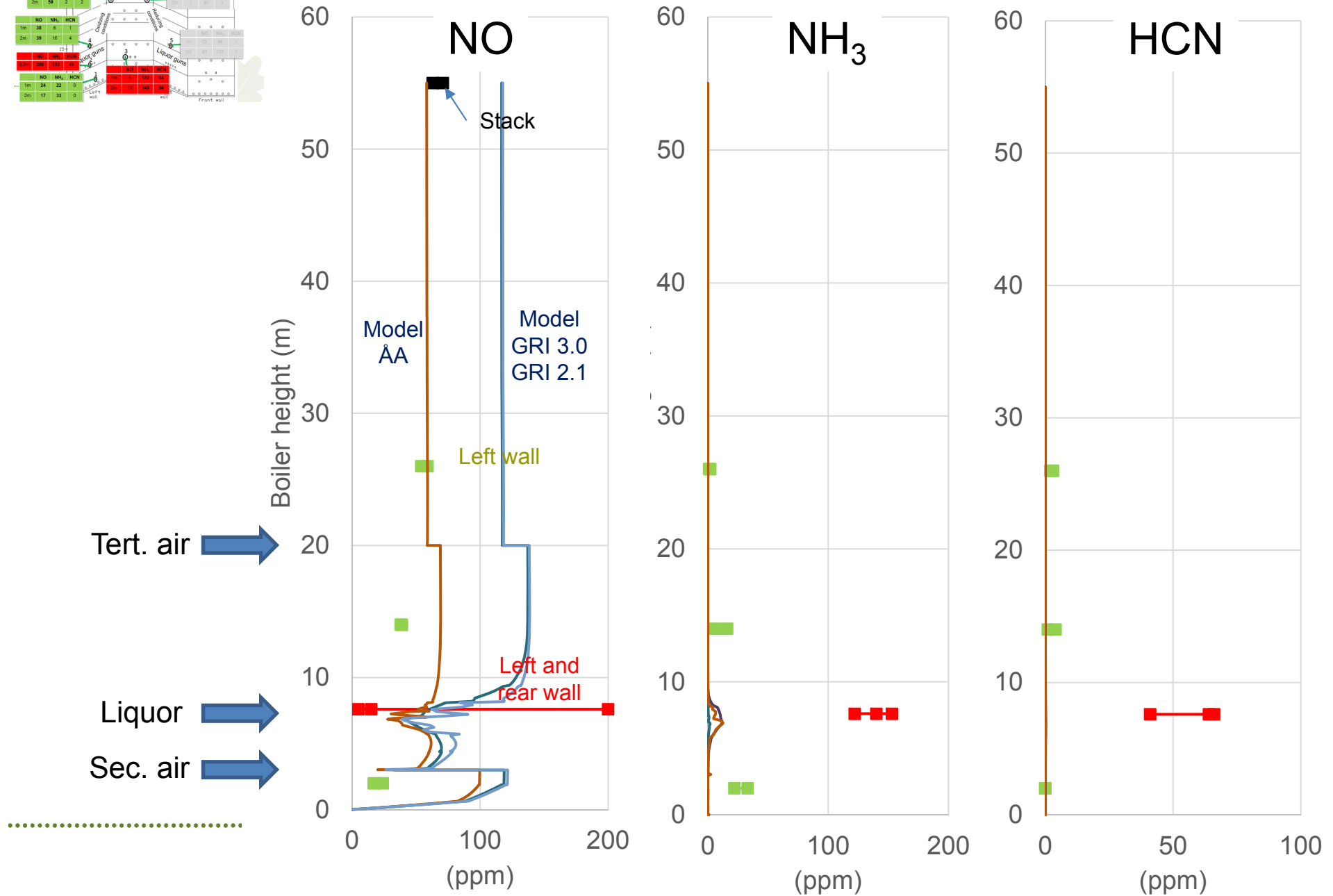
# Wisaforest Jet-NOx

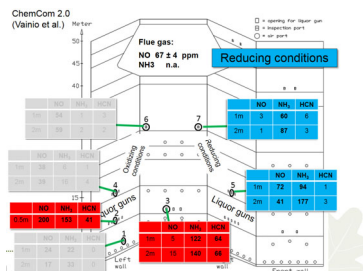
Results  
using three detailed chemistry  
mechanisms  
ÅA, GRI 3.0, GRI 2.1



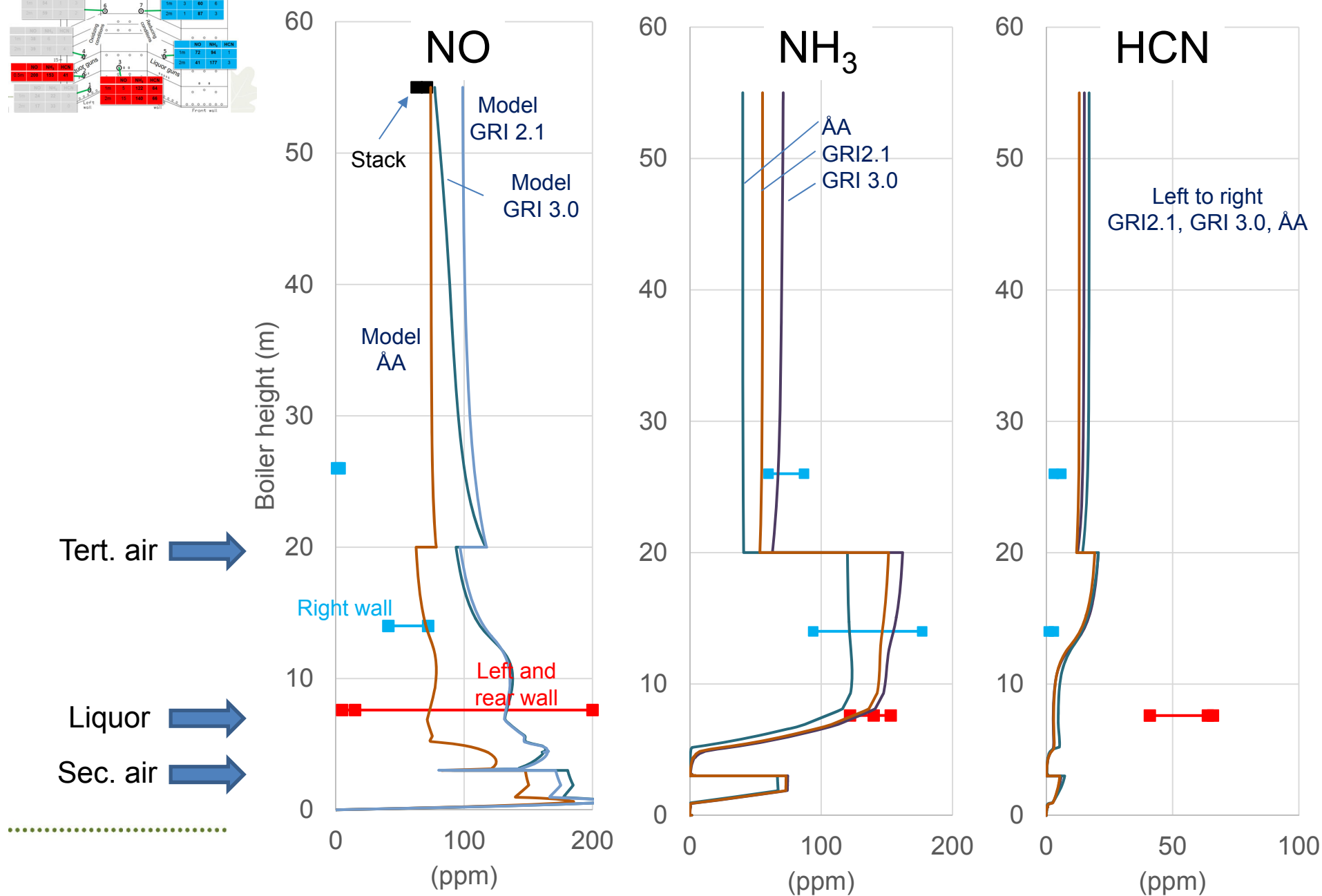


# Modeled boiler left side - Oxidizing conditions





# Modeled boiler right side - Reducing conditions



# 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  $\text{NH}_3$  profiles
- HCN profiles relatively similar



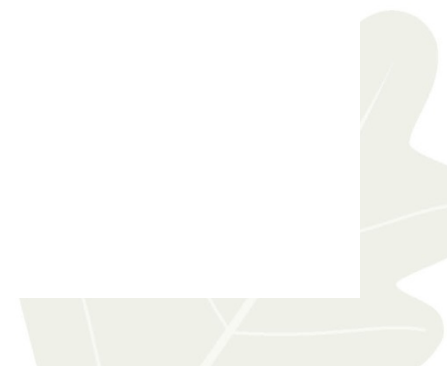
# Wisaforest Jet-NOx

## ÅA detailed chemistry vs ÅA skeletal

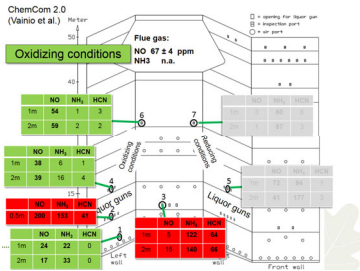


# ÅA skeletal mechanism

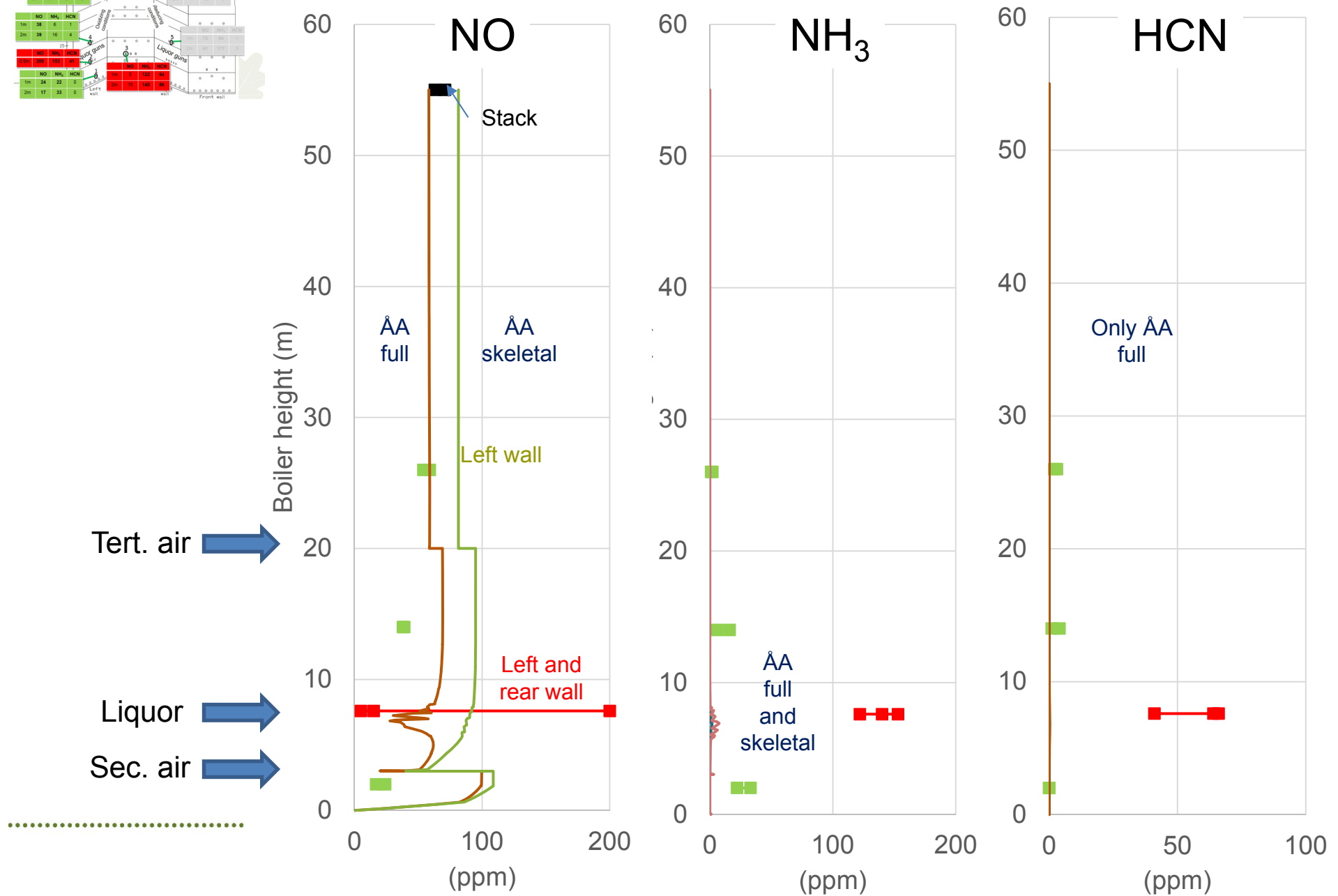
- Based on the full detailed mechanism, with HCN chemistry removed
  - In skeletal mechanism 32 reactions describing N chemistry
  - Elemental reactions, include radical species
- The skeletal mechanism was originally developed with the objective to describe  $\text{NH}_3$ -NO chemistry
  - This is in-line with the general idea that  $\text{NH}_3$  reacts in different proportions to NO and  $\text{N}_2$ , depending on conditions "oxidizing" vs "reducing". This same idea is used in global (2-step)  $\text{NH}_3$ -NO chemistry, but there using only the two reactions

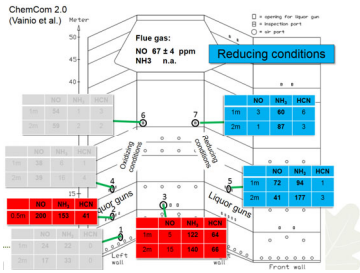




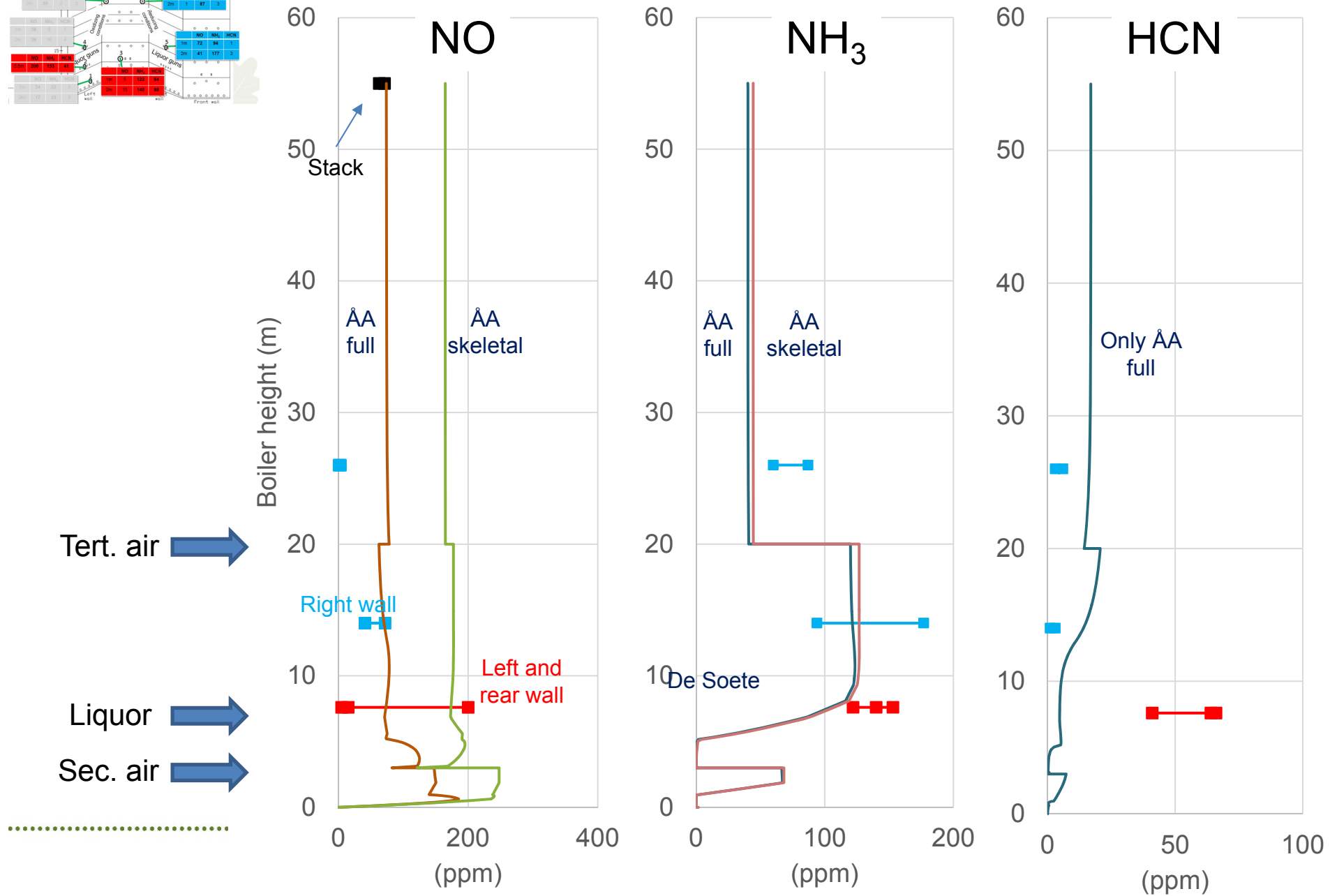


# Modeled boiler left side - Oxidizing conditions



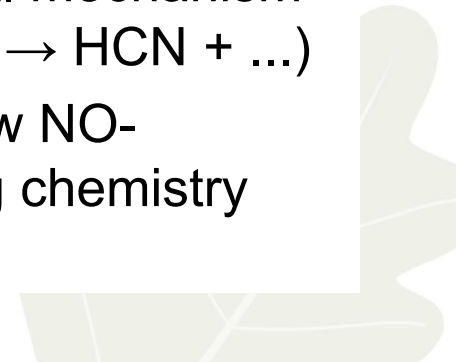


# Modeled boiler right side - Reducing conditions



# ÅA skeletal mechanism conclusions

- The skeletal mechanism predicts very well the trends and levels of  $\text{NH}_3$ 
  - Practically zero  $\text{NH}_3$  in oxidizing conditions (boiler left side)
  - Considerable  $\text{NH}_3$  concentration in reducing conditions (boiler right side)
- NO is overpredicted
  - The difference to full mechanism is greater on the right (reducing) boiler side, where skeletal predicted NO is twice the NO predicted by full mechanism
  - This overprediction of NO is in-line with the skeletal mechanism not including NO-reburning chemistry ( $\text{NO} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{HCN} + \dots$ )
  - The full mechanism and boiler measurements show NO-reburning to take place, and omitting NO-reburning chemistry affects predicted NO level



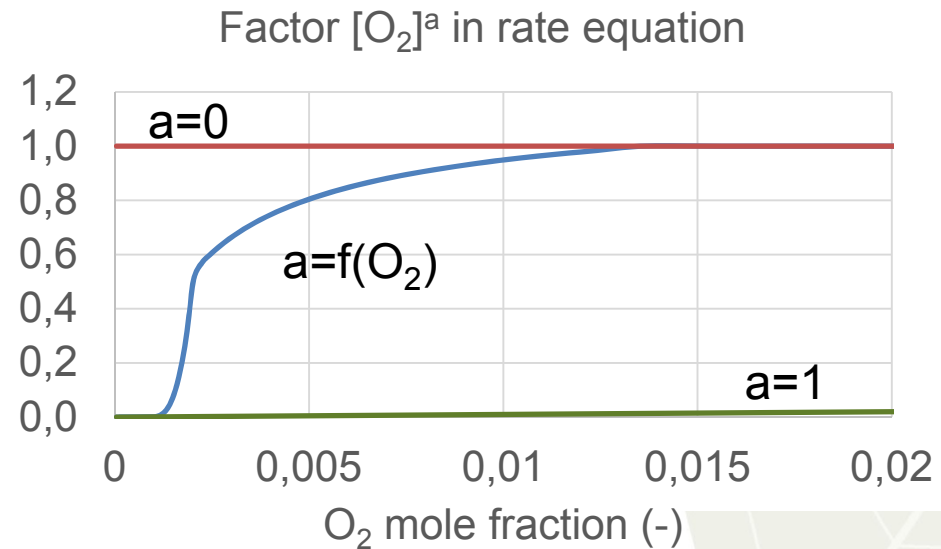
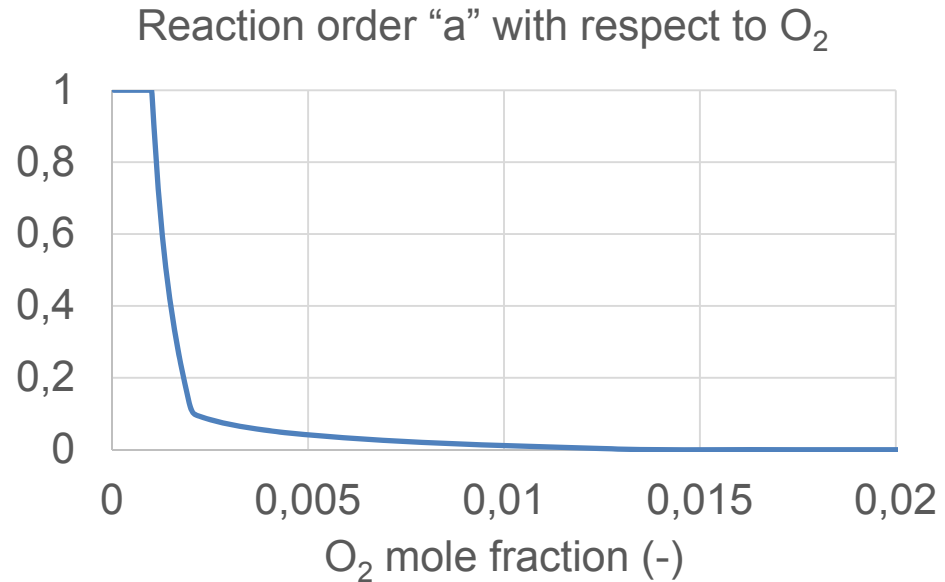
# Wisaforest Jet-NOx

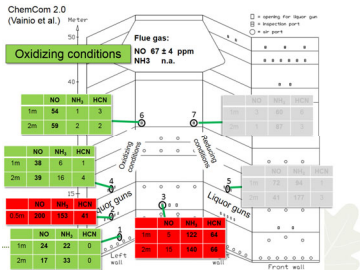
## ÅA detailed chemistry vs 2-step



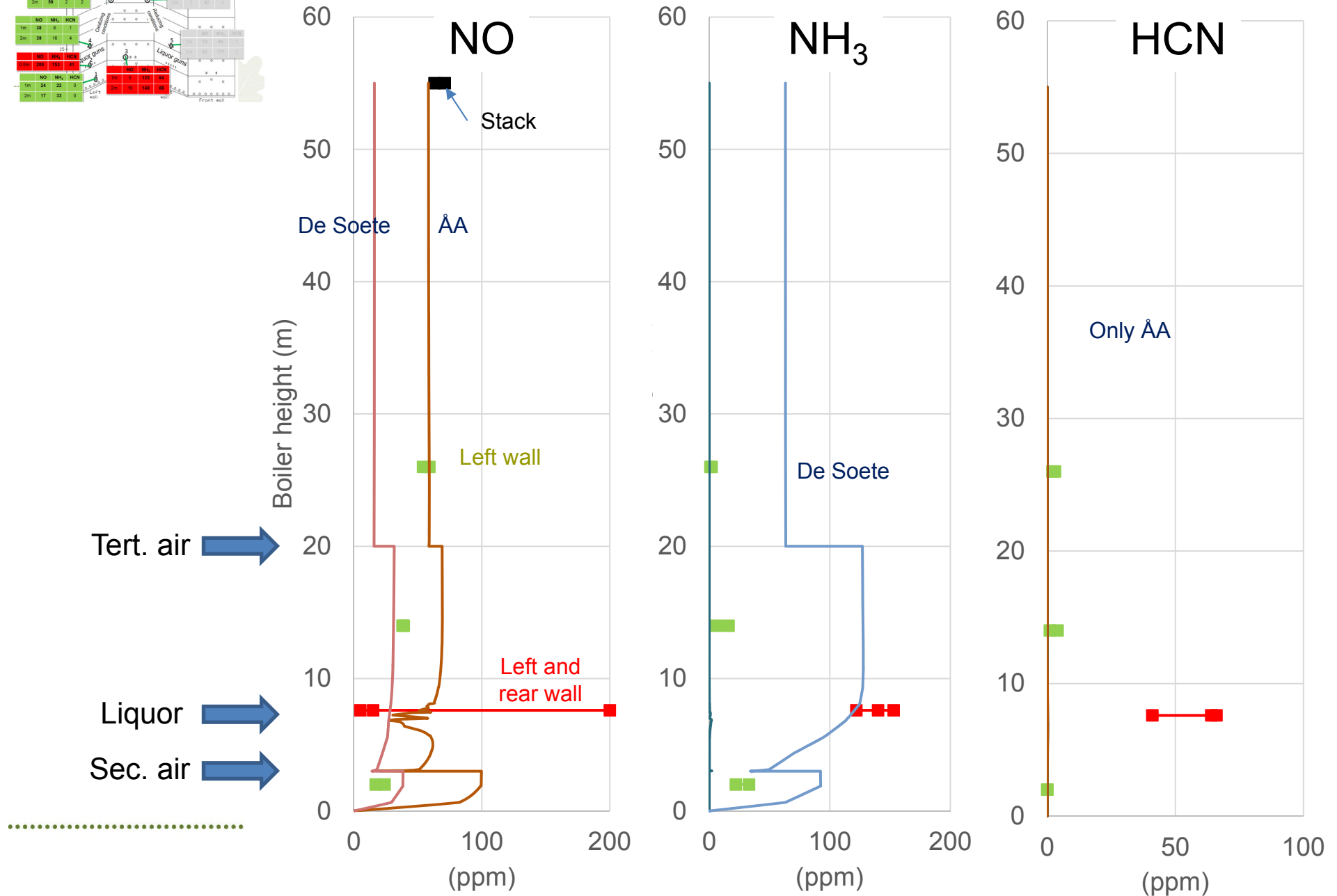
# De Soete 2-step chemistry

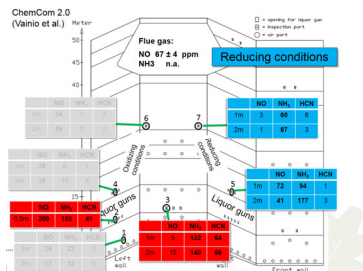
- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$ 
  - $R = k [\text{NH}_3]^1 [\text{O}_2]^a$ ,  
 $a=f(\text{O}_2)$
- $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$ 
  - $R = k [\text{NO}] [\text{NH}_3]$



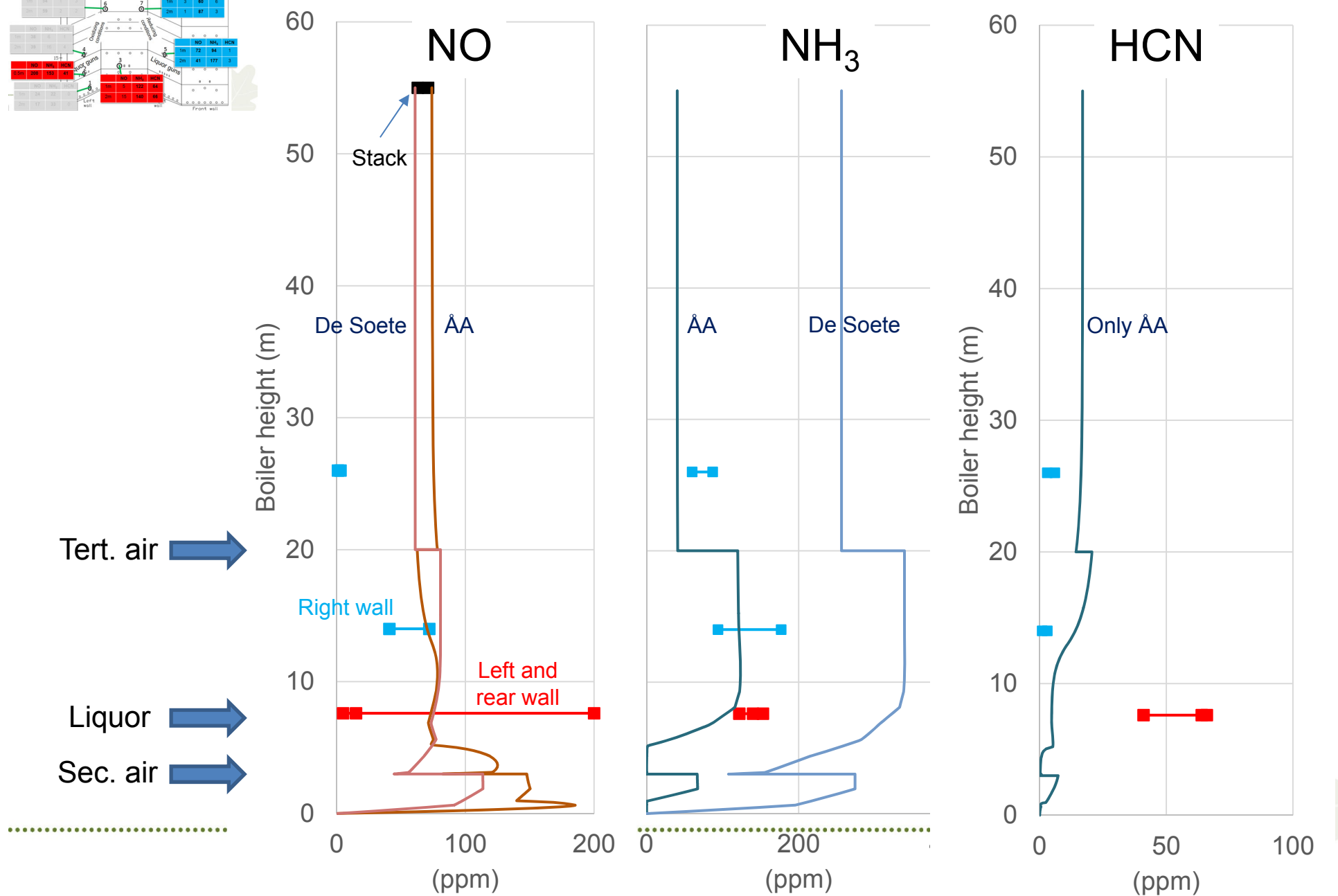


# Modeled boiler left side - Oxidizing conditions



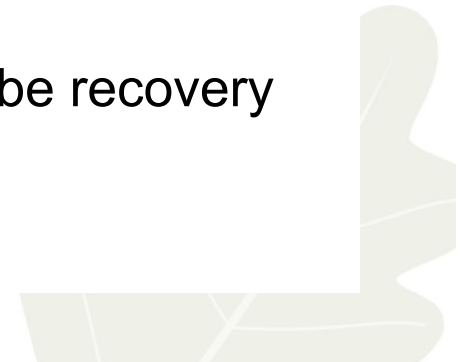


# Modeled boiler right side - Reducing conditions



# De Soete 2-step chemistry conclusions

- Reactions are very slow compared to full mechanism; this results in
  - Oxidizing boiler side: low NO and high  $\text{NH}_3$  (which is unreacted)
  - Reducing boiler side: NO similar to NO by detailed mechanism, but reason is the too high  $\text{NH}_3$  (unreacted) compared to detailed mechanism
- The discrepancy between 2-step and detailed mechanism indicates that
  - Either there is a mistake in the implementation
  - Or the 2-step mechanism does not correctly describe recovery boiler N chemistry



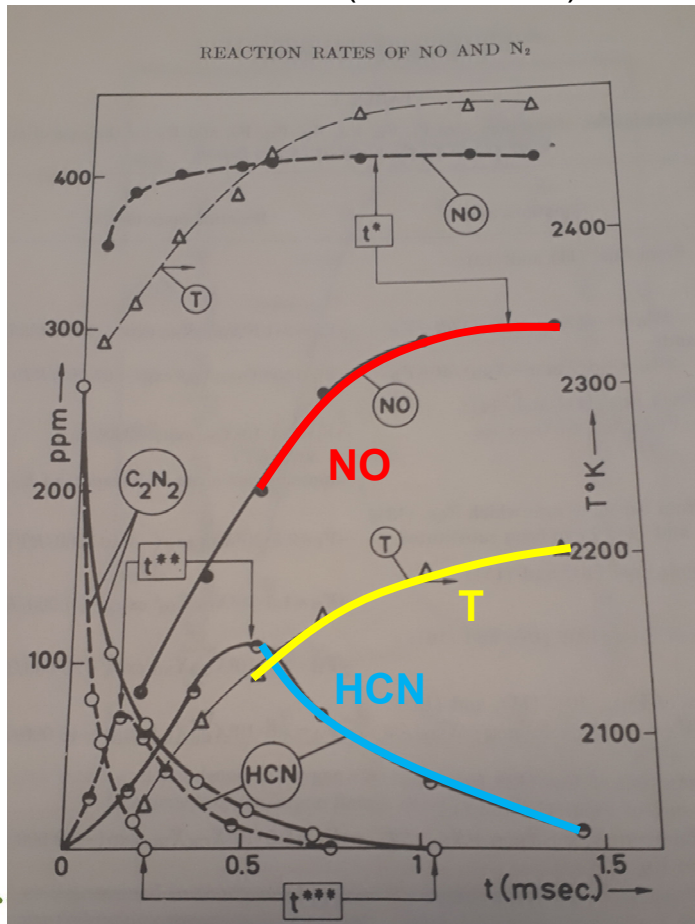


# Checking De Soete 2-step chemistry implementation

Example profiles for two burner flow rates:

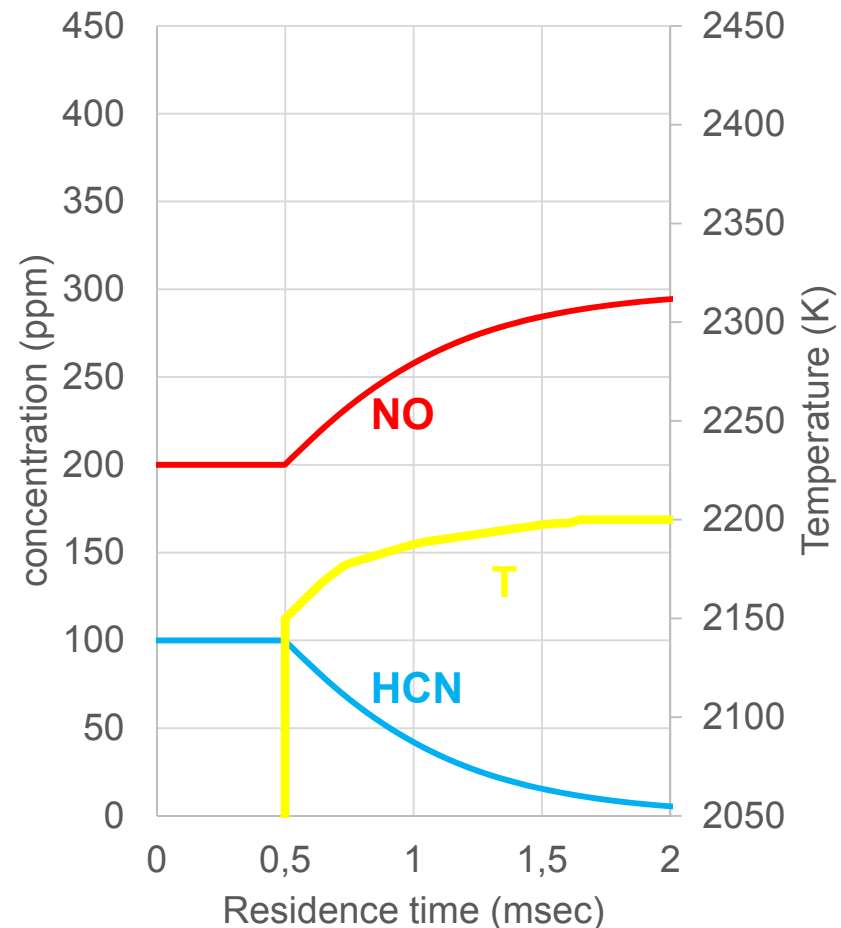
198 cm<sup>3</sup>/s (continuous lines)

441 cm<sup>3</sup>/s (dashed lines)



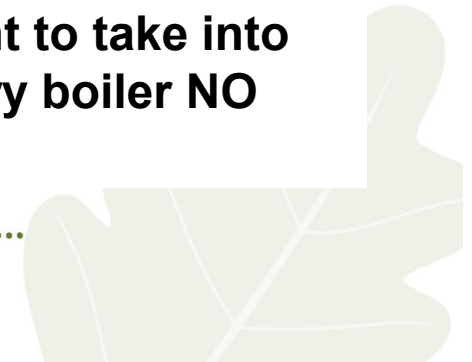
(De Soete, 1975)

Chemkin calculation



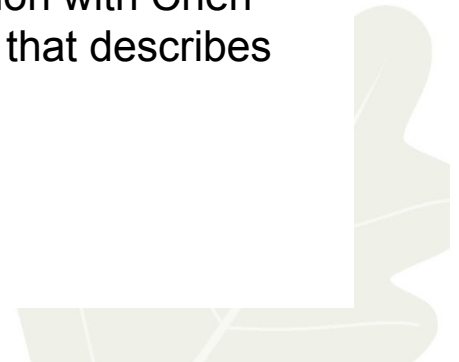
# Conclusions (1)

- Recovery boiler measurements and model predictions using detailed chemistry show NO, NH<sub>3</sub>, and HCN to be relevant species in NO emission formation.
- HCN in recovery boilers is the result of NO-reburning ( $\text{NO} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{HCN} + \dots$ )
- A detailed chemistry mechanism (ÅA mechanism) that describes fuel nitrogen chemistry, predicts the overall trends and concentration levels of NO, NH<sub>3</sub>, and HCN in good agreement with in-furnace measurements data (boiler oxidizing or reducing conditions)
- A skeletal mechanism (ÅA, 32 elementary reactions) developed for description of NH<sub>3</sub>-NO chemistry, predicts boiler NH<sub>3</sub> trends and concentrations in agreement with detailed mechanism. NO is overpredicted, consistent with skeletal mechanism not including NO-reburning (the pathway for NO to react further / be reduced)
- **Based on the boiler measurements and chemical kinetics calculations it is concluded that NO-reburning chemistry is important to take into account in mathematical modeling (e.g. CFD) of recovery boiler NO emission formation**



# Conclusions (2)

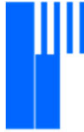
- The 2-step mechanism (De Soete) seems to underpredict to considerable degree the  $\text{NH}_3$ -to-NO conversion chemistry. It is currently not fully clear whether the discrepancy is due to implementation error or is it due to the 2-step mechanism not correctly describing recovery boiler N chemistry.
  - Simulations representing De Soete experiments indicates that chemistry is implemented correctly. In addition, the De Soete chemistry is based on data at flame temperatures  $>1700^\circ\text{C}$ , which is considerably higher than temperature levels in recovery boilers, suggesting the possibility that the RB simulations are using De Soete chemistry outside its range of validity.  
The reason for the discrepancy needs to be investigated further.
- Future work includes
  - testing other 2-step N-chemistry mechanisms available in literature (e.g. Brower, Duo, Brink, ...)
  - De Soete NO/ $\text{NH}_3$  and NO/HCN 2-step chemistries in combination with Chen global NO-reburning (this in principle gives a global mechanism that describes  $\text{NH}_3$ /HCN/NO chemistry)
  - Optimization of a global  $\text{NH}_3$ /HCN/NO chemistry mechanism ?
  - RB CFD simulations using different chemistry mechanisms



**Muiden työryhmien toiminta, SKY**



# Muiden työryhmien toiminta



# Käynnissä olevat projektit

- KTR: Materiaalisuosituksen päivitys: Putken kuorinta ja S0-linjaus
  - TAVOITE: Saada muodostettua yhteinen linja, jotta samoja asioita tarvitsisi keskustella joka projektissa erikseen.
- KTR: Selvitys sularännivaurioista
  - TAVOITE: Jotta rännien kestävyys liittyviin haasteisiin voidaan alkaa etsiä ratkaisuja, nykytilanne tulee selvittää. Ei ole olemassa yhtenäistä tietoa missä kunnossa eri tehtailla rännit ovat ajojakson jälkeen ja mistä kohdista rännit vaurioituvat (vaihtelee kattilasta toiseen).
- LTR: Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa (2018)
  - Raportissa keskityttäisiin päivittämään tiedot lipeän ruiskutusparametreista ja käytetyistä ilmajaoista. Työ teetetäisiin kandidaatintyönä, jossa tehdaskyselyiden pohjalta vanhaa raporttia päivitetään.
- LTR: Biolietteen polton vaikutukset kattilassa ja lipeälinjalla
  - Tehdään laboratorioanalyysit viiden eri tehtaan biolietteen sisältämistä komponenteista