

A. Tikkanen

20.11.2019

1(6)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS 4/2019

AIKA 5.11.2019 klo 13.00 – 14:00

PAIKKA Skype

LÄSNÄ

Kari Saari	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari, PJ
Teemu Klemetti	Stora Enso Oyj, Imatra
Jarmo Mansikkasalo	Valmet Technologies Oy, Tampere
Jorma Torniainen	Labtium Oy, Espoo
Antti Tikkanen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Anna Nuotio	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.

Liite 1 Projektiraportti: "Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NO_x emission formation in recovery boilers", Åbo Akademi

JAKELU:

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla

Tiedote: Hallitus, Yhdyshenkilöt, Ympäristötyöryhmä

Sihteeristö

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Oskari Frösén	Pöyry Finland Oy, Vantaa
Olli Dahl	Aalto-yliopisto, Espoo
Kurt Sirén	Oy Sirra Ab, Kirkkonummi
Jukka Röppänen	Andritz Oy, Helsinki

2 ASIALISTA

Sihteeri ehdotti, että edellisen kokouksen pöytäkirja käydään läpi seuraavassa kokouksessa. Lisäksi sihteeri ehdotti, että muiden työryhmien kuulumisten sijaan käydään läpi tulevat tapahtumat.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Sovittiin, että pöytäkirja 3/2019 käydään läpi seuraavassa kokouksessa.

4 MUUTOKSET TYÖRYHMÄSSÄ

Markus Nieminen jää hoitovapaalle alkuvuodesta 2020 ja Antti Tikkanen ottaa vastuulleen hallituksen ja KTR:n sihteerin toiminnan. Uudeksi sihteeriksi on esitetty Anna Nuotiota ja hän puolestaan ottaa YTR:n ja LTR:n sihteerin tehtävät vastuulleen.

Olli Dahlin tilalle on etsitty vuoden alusta asti tuuraajaa, sillä Olli kokee olevansa kaksoisroolissa toimiessaan SKY:ssä ja Korkeimmassa hallinto-oikeudessa. Tämän vuoksi hän ei ole osallistunut työryhmän toimintaan viime aikoina ja tuuraavaa henkilöä ei ole löytynyt. Työryhmä päätti, että Ollin paikka YTR:ssä vapautetaan toistaiseksi ja se täytetään heti, kun sopiva ehdokas Aalto-yliopistosta löytyy.

Työryhmässä heräsi kysymys, olisiko muissa tekniikan alan koulutusta tarjoavissa yliopistoissa mielenkiintoa liittyä SKY:n ja edelleen YTR:n toimintaan. Sihteeristö tarkastelee, löytyisikö Tampereen tai Oulun yliopistoista tutkimusryhmää, joka toimii aktiivisesti soodakattiloiden ja talteenotto prosessien parissa.

5 KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

5.1 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:

LUT on lähettänyt kyselyt tehtaalle elokuussa ja muistuttanut kyselystä syyskuun lopussa. Kokoukseen mennessä vastauksia oli saatu noin 50 % tehtaista ja pari on vielä luvannut vastata. Työryhmä päätti, että raportin palautukselle annetaan takaraja 29. marraskuuta, johon mennessä raportti täydennetään käytettävissä olevin tiedoin. LUT ilmoitti raportin koostamiseen kuluvan noin viikon.

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: Hajukaasutyöryhmä kokoontui edellisen kerran 28.10. ja jatkoi päivitystyötä tuolloin tarkemmin laitetoimittajien kanssa. Päivitetty tilanne suosituksesta on tulossa piakkoin projektin kotisivuille.

Uudet kappaleet 11 ja 12 ovat vielä käsittelemättä. Hajukaasutyöryhmä päätti lisätä hajukaasujen polttoa meesauunissa ja voimakattilalla koskevan tekstin kappaleeseen 11, kuten YTR ehdotti.

6 VALMISTUNEET PROJEKTIT

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

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, esim. vaiheistettu ilmansyöttö. Tällöin on jouduttu ottamaan käyttöön sekundaarisia 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_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 tyyppikemiaa 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.

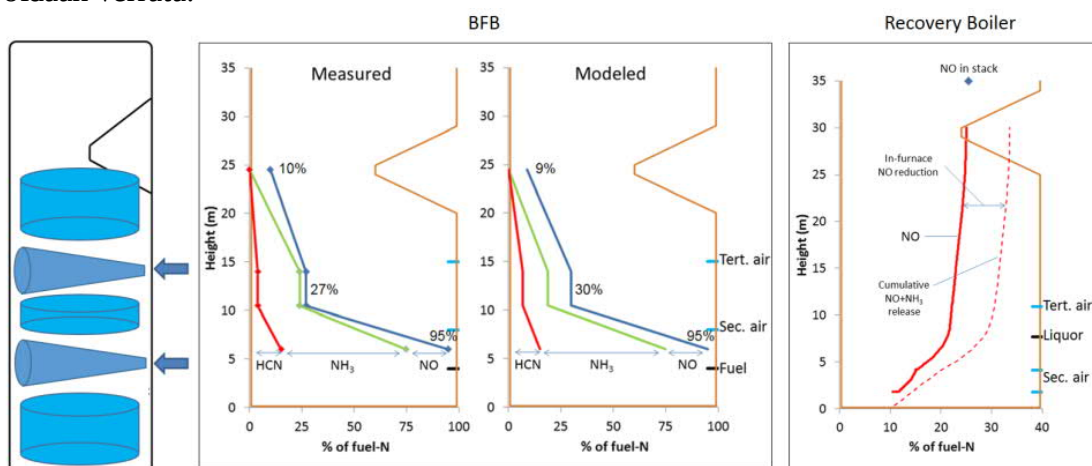


Figure 1. On left, illustration of Jet-NO_x model approach for describing furnace gas fluid dynamics as a network of reactors considering furnace sections between air levels and air jets; middle, measured and modelled nitrogen species profiles in a BFB; on right modeled NO profile (thick line) and stack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

Tilanne ja tulokset:

Työn tuloksena havaittiin, että tässä työssä käytetty De Soete-mekanismi ei sovellu sellaisenaan soodakattilan typpipäästöjen mallintamiseen. Työn valmistuminen viivästyi sovitusta aikataulusta, mutta sisällöllisesti työn katsotaan onnistuneen.

Työryhmässä heräsi keskustelua tehdyn tutkimuksen jatkokehittämisestä. Sihteeri ottaa yhteyttä Markus Engblomiin ja tiedustelee onko Åbo Akademiassa tarkoitus jatkaa tutkimusta.

7 PROJEKTIEHDOTUKSET

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
- Verrokkit: 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:

Hallitus näki selvää tilausta tällaiselle yhteistyöprojektille ruotsalaisen sisaryhdistyksen kanssa. Yhteistyöprojektia ehdotetaan SKY:n ja SNRBC:n hallitusten yhteiskokouksessa.

7.2 Valmistautuminen BAT Reference-dokumentin päivitykseen

Tausta: BAT Reference-dokumentti tullaan päivittämään tulevaisuudessa ja työryhmässä nähtiin tarpeelliseksi alkaa valmistautua tulevaan päivityskierrokseen. Työryhmän mielestä tulisi avata keskustelu Metsäteollisuus ry:n kanssa valmistautumisesta ja roolijaosta sen suhteen, miten SKY voi auttaa valmistautumistyössä.

Toteutus: Keskusteluaiheita Metsäteollisuus ry:n kanssa olisivat ainakin normaaliajon määrittäminen ja mittaustietojen 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



6(6)

mahdollisuuden, että tulevaisuudessa mittausdatan tulisi olla aiempaa tarkempaa. Olisikin järkevää kysellä SKY:n jäsenetehtailta etukäteen kuinka mittaus hoidetaan tällä hetkellä.

Tilanne: Hallitus kannatti ajatusta avata keskustelu Metsäteollisuus ry:n kanssa. SKY tarjoaa apuaan relevanteilta osin, mutta pitäytyy poissa edunvalvontatyöstä. Sihteeri on ottanut yhteyttä Metsäteollisuus ry:n vastuuhenkilöön, mutta yhteyttä ei ole vielä muodostettu.

Seuraavassa palaverissa olisi hyvä listata asiat, mihin SKY:n jäsenistö toivoo kiinnitettävän huomiota valmistelussa.

8 MUUT ASIAT

Konemestaripäivä pidetään 22.–23.1.2020 Lappeenrannassa. Seminaaripaikkana toimii Sokos Hotel Lappee ja seminaari sisältää tehdasvierailun UPM Kaukaan tehtaalle.

9 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous järjestetään Pöyry-talolla Vantaalla 29.1.2020 klo 10:00 alkaen. Vuoden 2020 toinen kokous järjestetään 24.3.2020 Pöyry-talolla Vantaalla.

Vakuudeksi

Antti Tikkanen

**Projektiraportti:
“Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for
predicting NO_x emission formation in recovery boilers”, Åbo Akademi**



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

Final report 27.9.2019

Markus Engblom



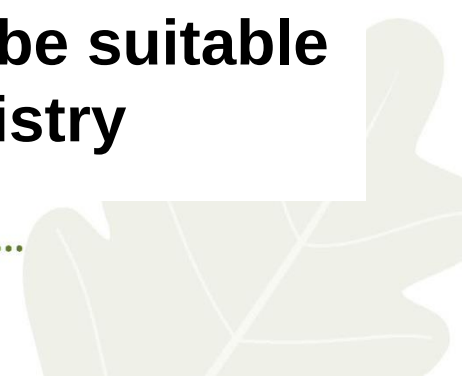
Conclusions (1)

- Recovery boiler measurements and model predictions using detailed chemistry show NO, NH₃, 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, NH₃, 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 NH₃-NO chemistry, predicts boiler NH₃ 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) underpredicts to considerable degree the NH_3 -to-NO conversion chemistry.
- 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. This means that in RB simulations the De Soete chemistry is used outside its range of validity.
- **De Soete mechanism is concluded to not be suitable for simulations of recovery boiler N chemistry**



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. However, these mechanism often include radical species which in practice means issues with solution convergence and stability.
- 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).
$$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R1})$$
$$\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R2})$$



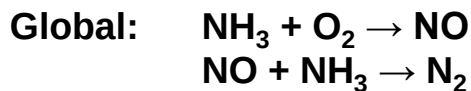
Objectives

- 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
 - **ÅA Detailed chemistry mechanism** – reference to which other simulations are compared to
 - **ÅA Skeletal mechanism** – detailed chemical kinetics but without NO-reburning (HCN) chemistry, this provides information about how predictions differ with full detailed mechanism vs skeletal (no HCN) mechanism and shows the impact of NO-reburning chemistry on predicted boiler NO_x
 - **De Soete 2-step mechanism** - this is a standard model available in commercial CFD software (e.g. Fluent), how does this predict boiler NO_x?
-

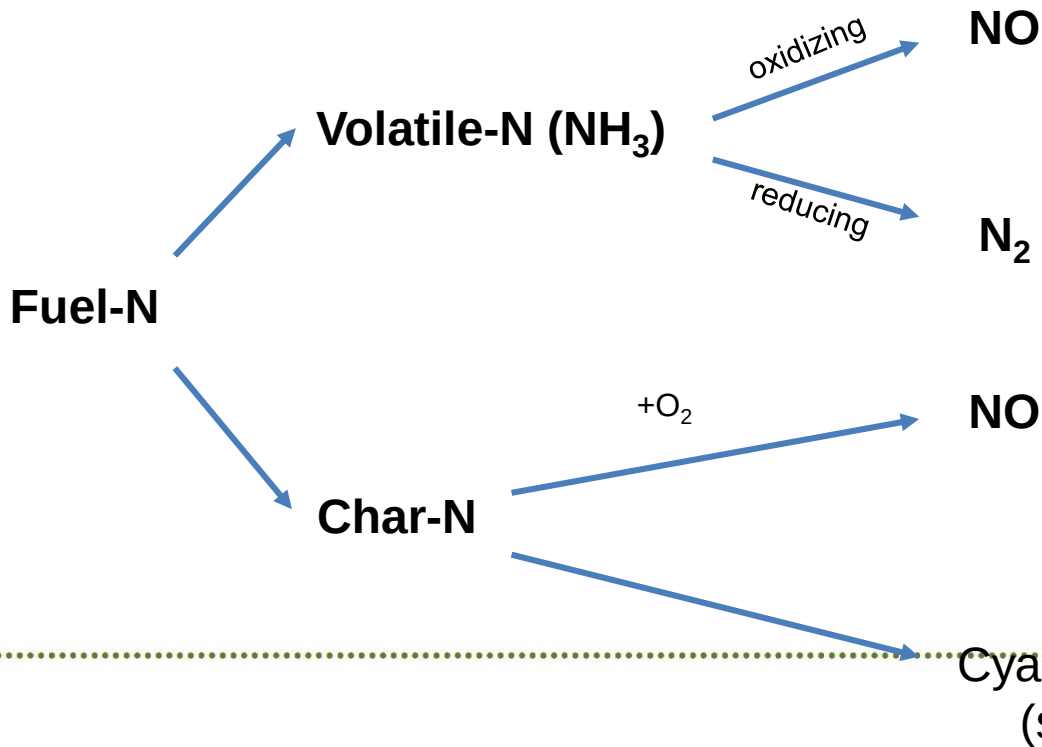


Black liquor fuel-N chemistry relevant for present work

From a historical perspective, the below 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 global reactions and skeletal mechanisms focusing on NH_3/NO chemistry. The approach is understandable from the point of view that NO and N_2 are the final products e.g. exiting a boiler. However, as discussed in this work, HCN is an important intermediate species (is not emitted from a boiler).



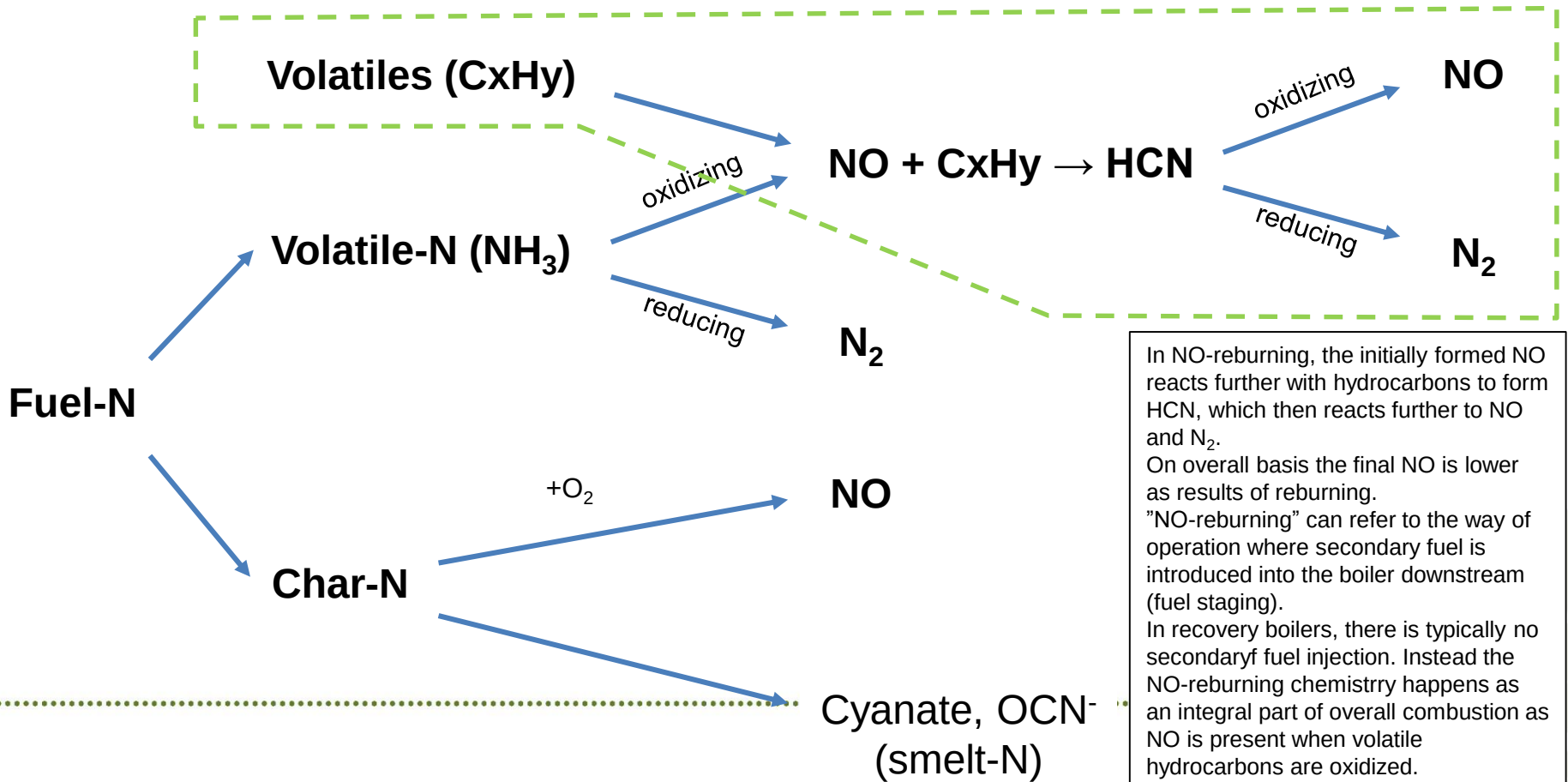
Skeletal: elementary reactions
describing NH_3/NO chemistry



The share of volatile NH_3 that forms NO vs N_2 , depends on how much oxygen is available. Higher concentrations of oxygen favor formation of NO , whereas lack of oxygen favors formation of N_2 .

Black liquor fuel-N chemistry relevant for present work

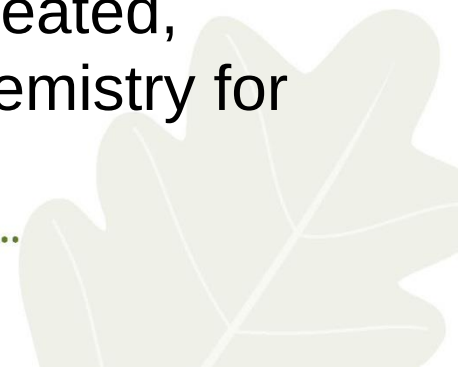
Boiler measurements (2009) and detailed chemistry calculations (present work) show that
NO-reburning takes place in recovery boilers
→ **important to include NO-reburning in modeling**

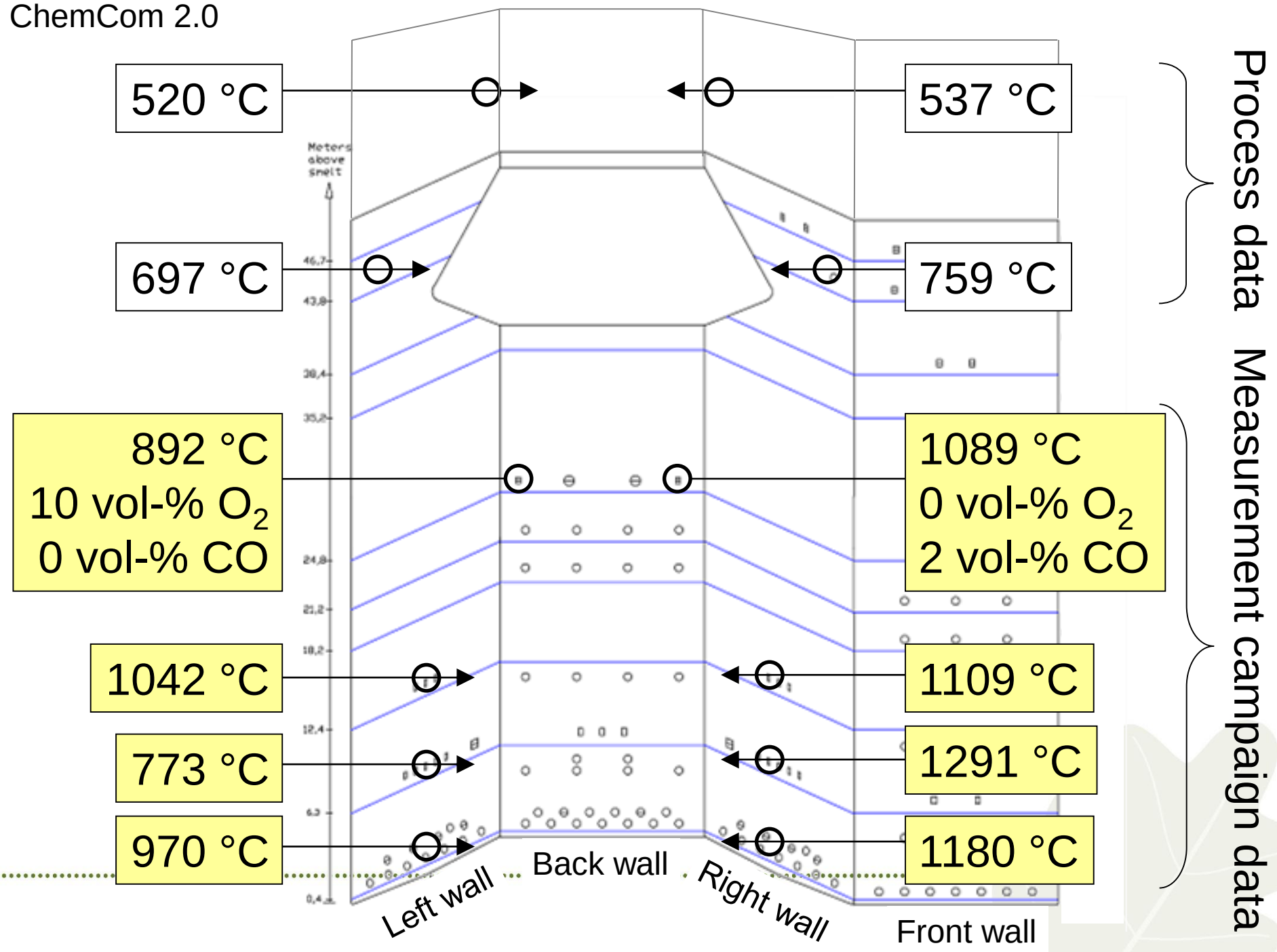


In NO-reburning, the initially formed NO reacts further with hydrocarbons to form HCN, which then reacts further to NO and N₂.
On overall basis the final NO is lower as results of reburning.
"NO-reburning" can refer to the way of operation where secondary fuel is introduced into the boiler downstream (fuel staging).
In recovery boilers, there is typically no secondary fuel injection. Instead the NO-reburning chemistry happens as an integral part of overall combustion as NO is present when volatile hydrocarbons are oxidized.

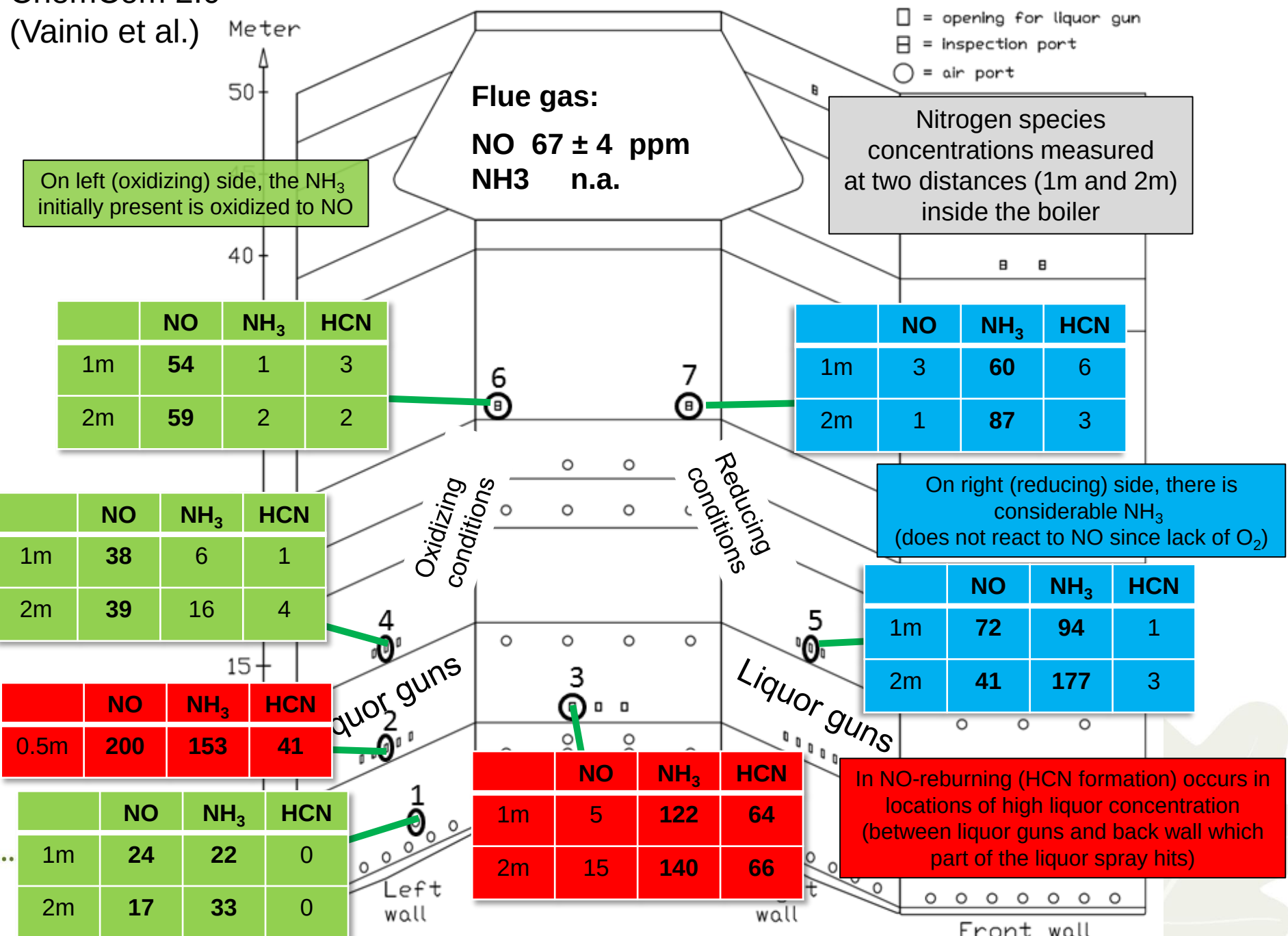
Wisaforest case

- ChemCom 2.0 measurement campaign (2009)
- 70% MCR
- In-furnace temperatures and gas concentrations were measured
- Due to low load, boiler was running in an asymmetric way (not intentional) where the liquor spraying was set up symmetrically (left vs right), but the droplets were not evenly distributed/mixed with combustion air. Instead, oxidizing conditions (left boiler side) and reducing conditions (right boiler side) were created, giving rare in-furnace data on combustion chemistry for oxidizing and reducing conditions.

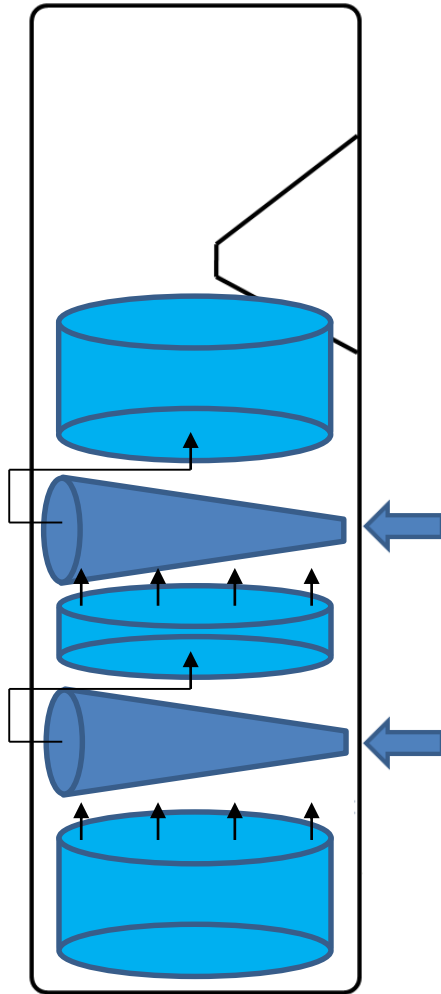




ChemCom 2.0 (Vainio et al.)



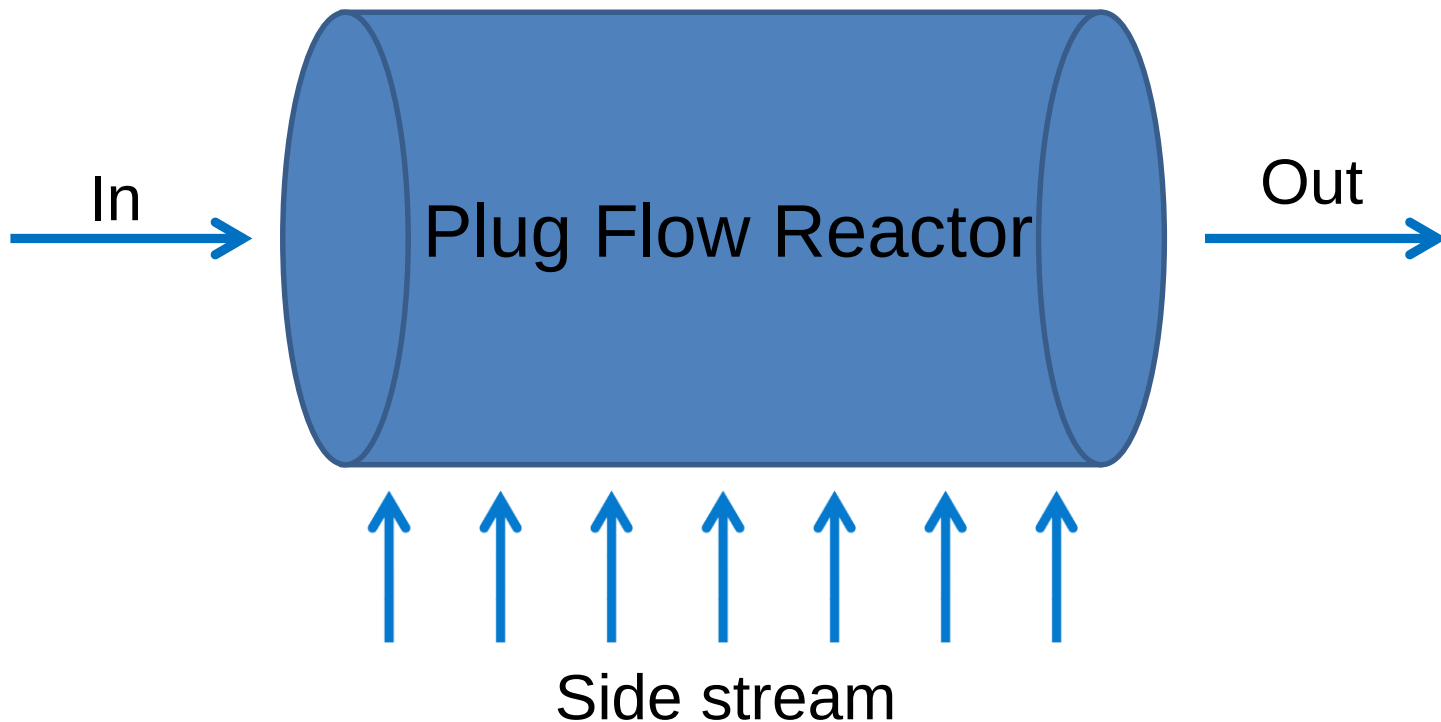
"Jet-NOx" model



- Simplified fluid dynamics
 - Furnace sections and air jets described as a network of reactors (see image)
- Detailed kinetics can be included
- Droplet conversion input taken from a CFD calculation of the boiler: vertical profiles of boiler temperature, drying, pyrolysis, char carbon conversion, and nitrogen release (volatiles and char nitrogen)
- See next slides for more details

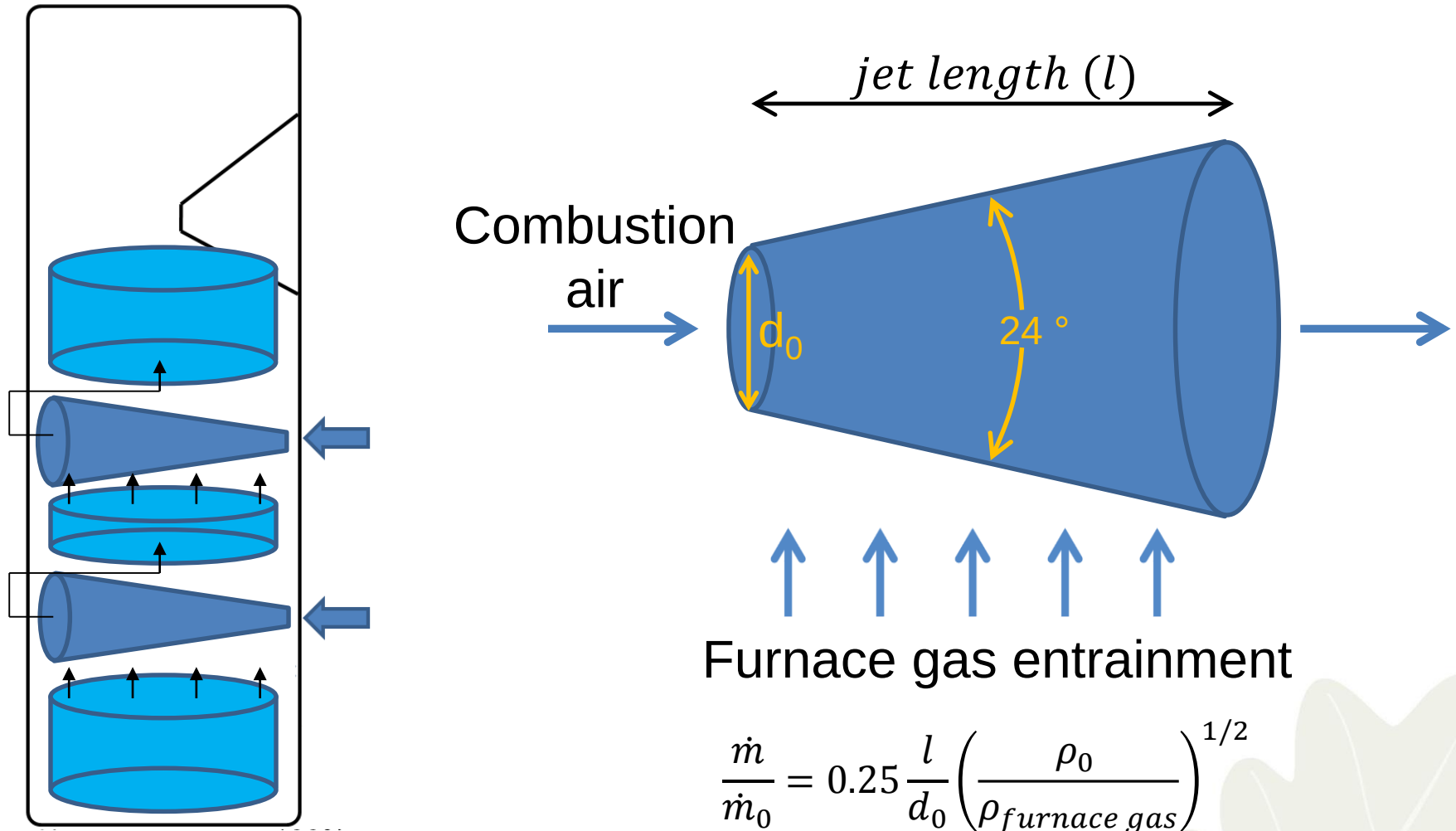
Arrows indicate the flow of gas from one reactor to next.
Furnace gas is gradually entrained into combustion air jets,
and gas from the end of the air jet moves to a furnace section between air levels

Zwietering reactor

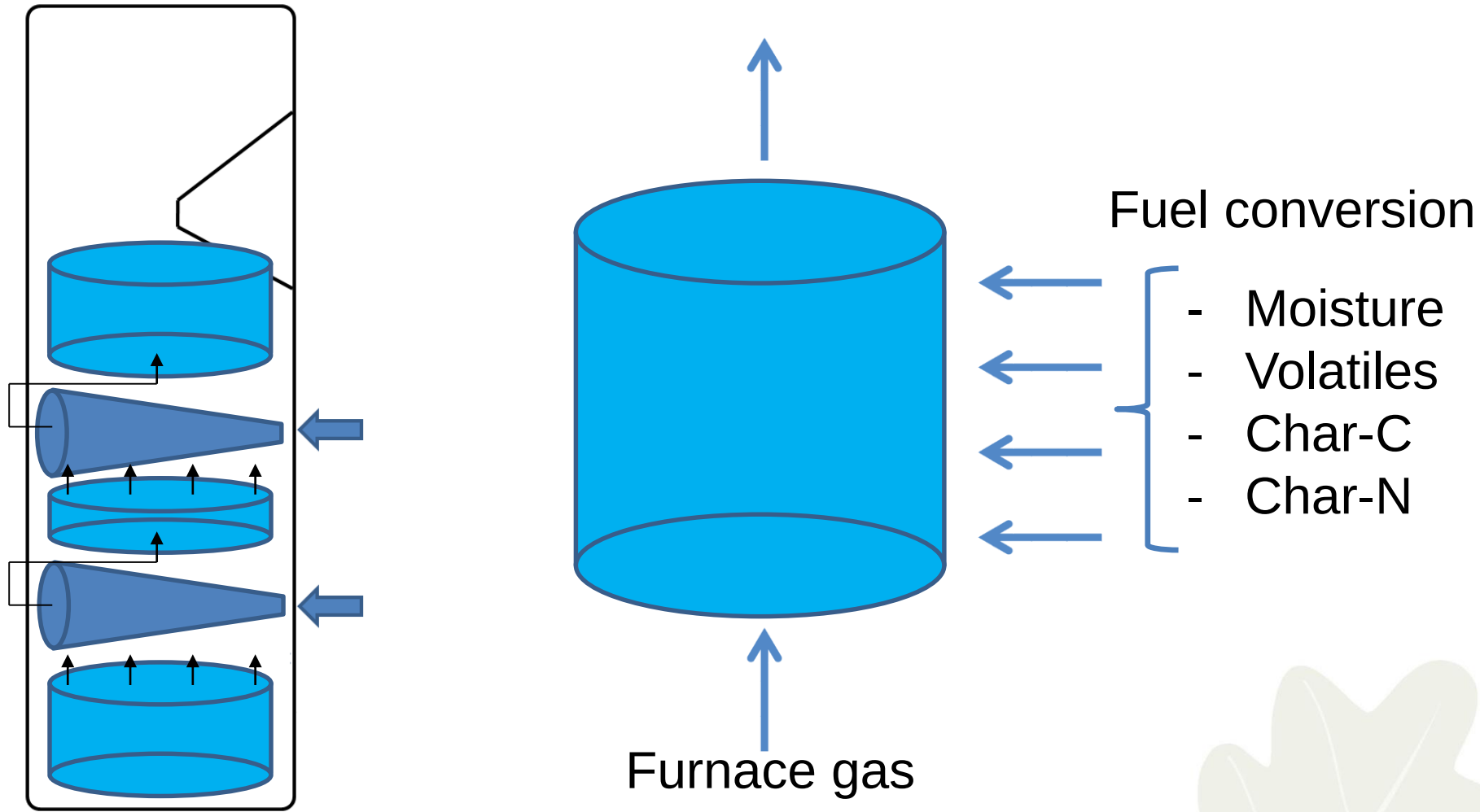


The Zwietering reactor can be described as a plug flow reactor with a leaking wall. In the Jet-NO_x model, this reactor type is used to describe furnace gas entrainment (the side stream) into combustion air jets, as well as the release of moisture, volatiles, and char conversion gas phase products (e.g. CO and NO) as the side stream in furnace sections between air levels. The applications to describe air jets and furnace sections is illustrated on next slides

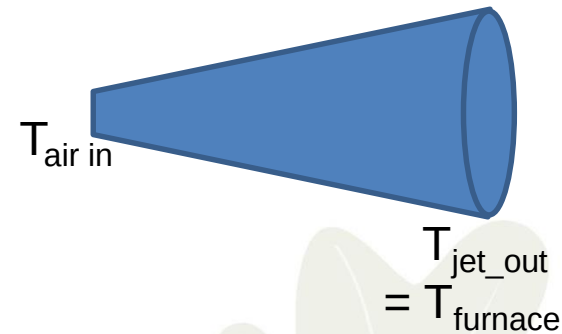
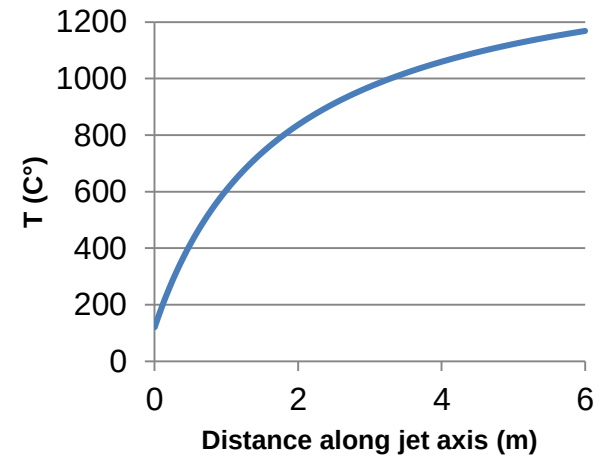
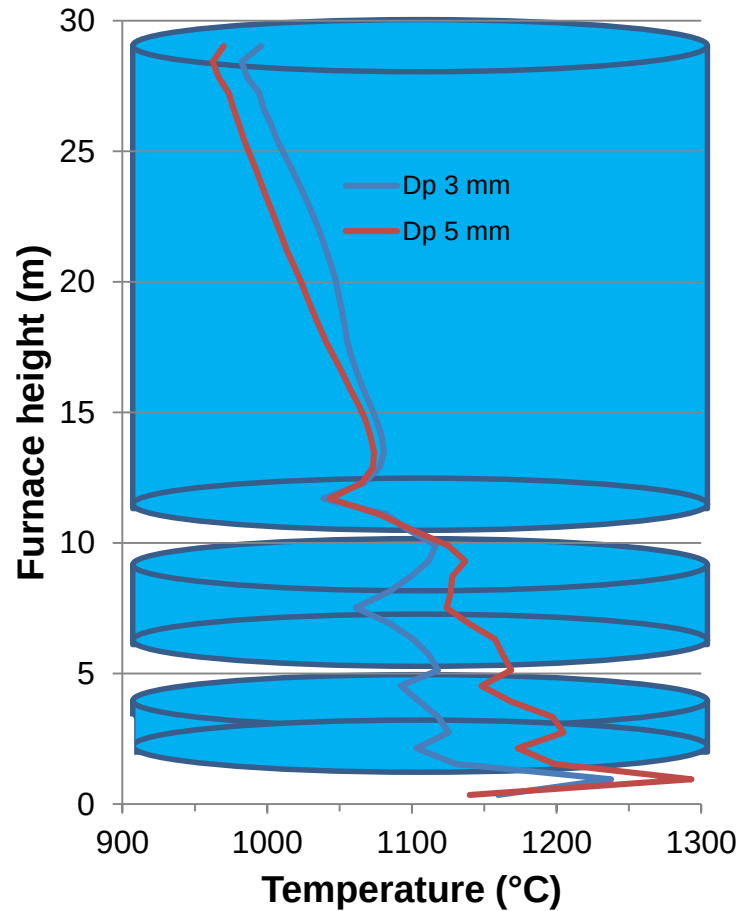
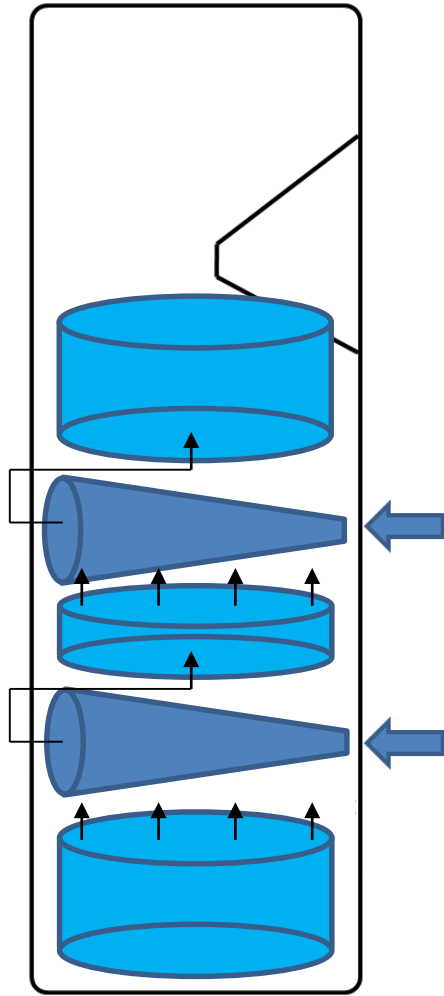
Zwietering reactor – Air Jet



Zwietering reactor – Furnace section

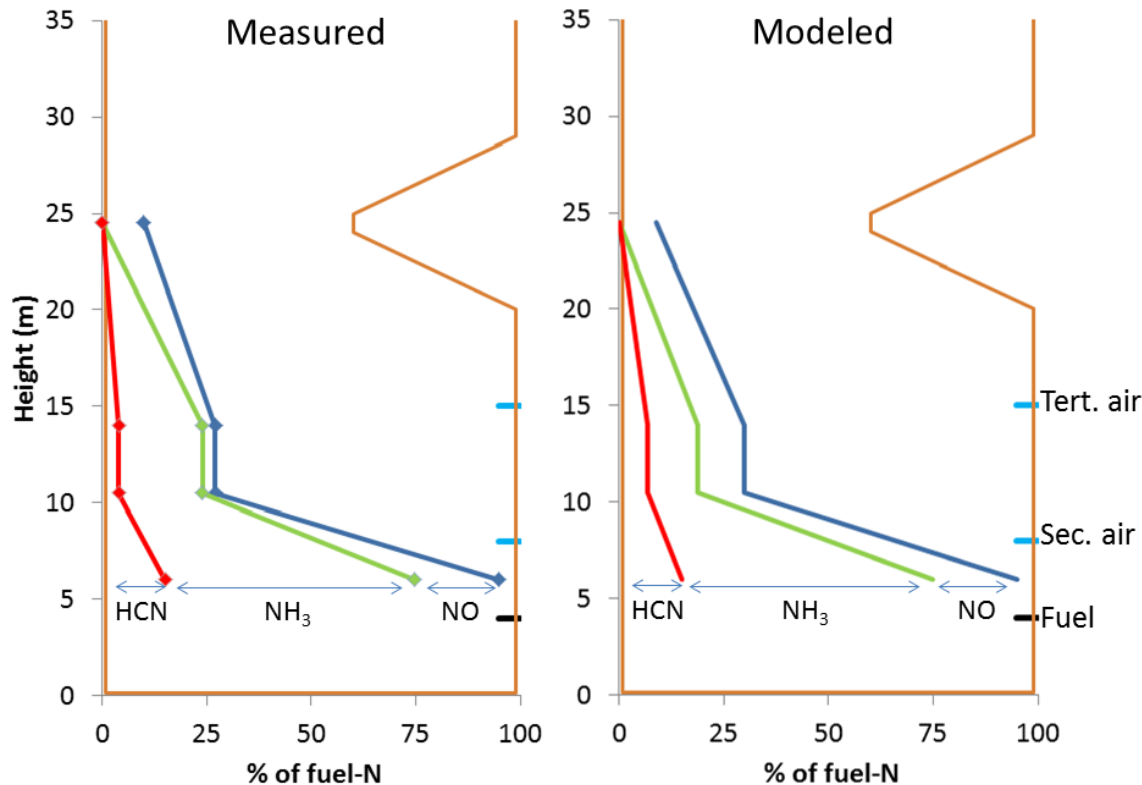


Temperature profiles

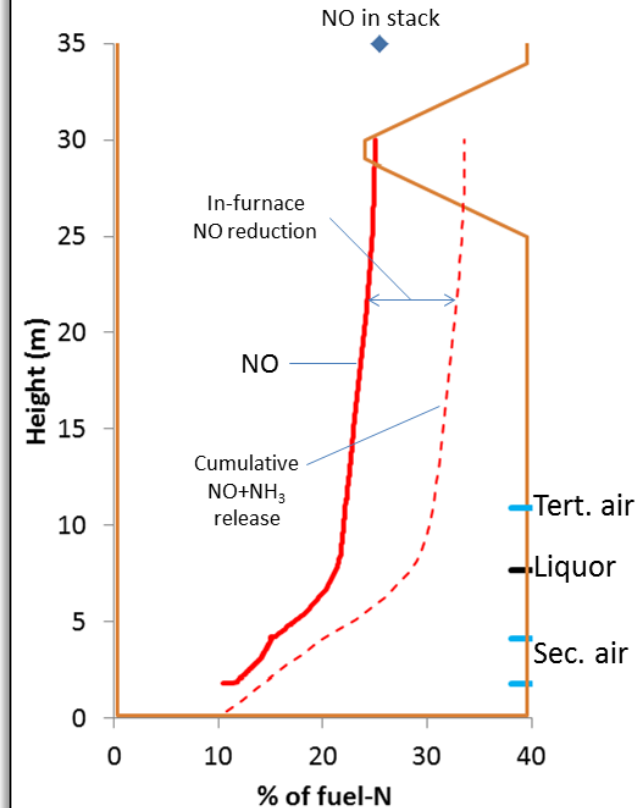


"Jet-NOx" prediction examples

Bubbling Fluidized Bed boiler



Kraft recovery boiler



Wisaforest Jet-NOx calculation setup

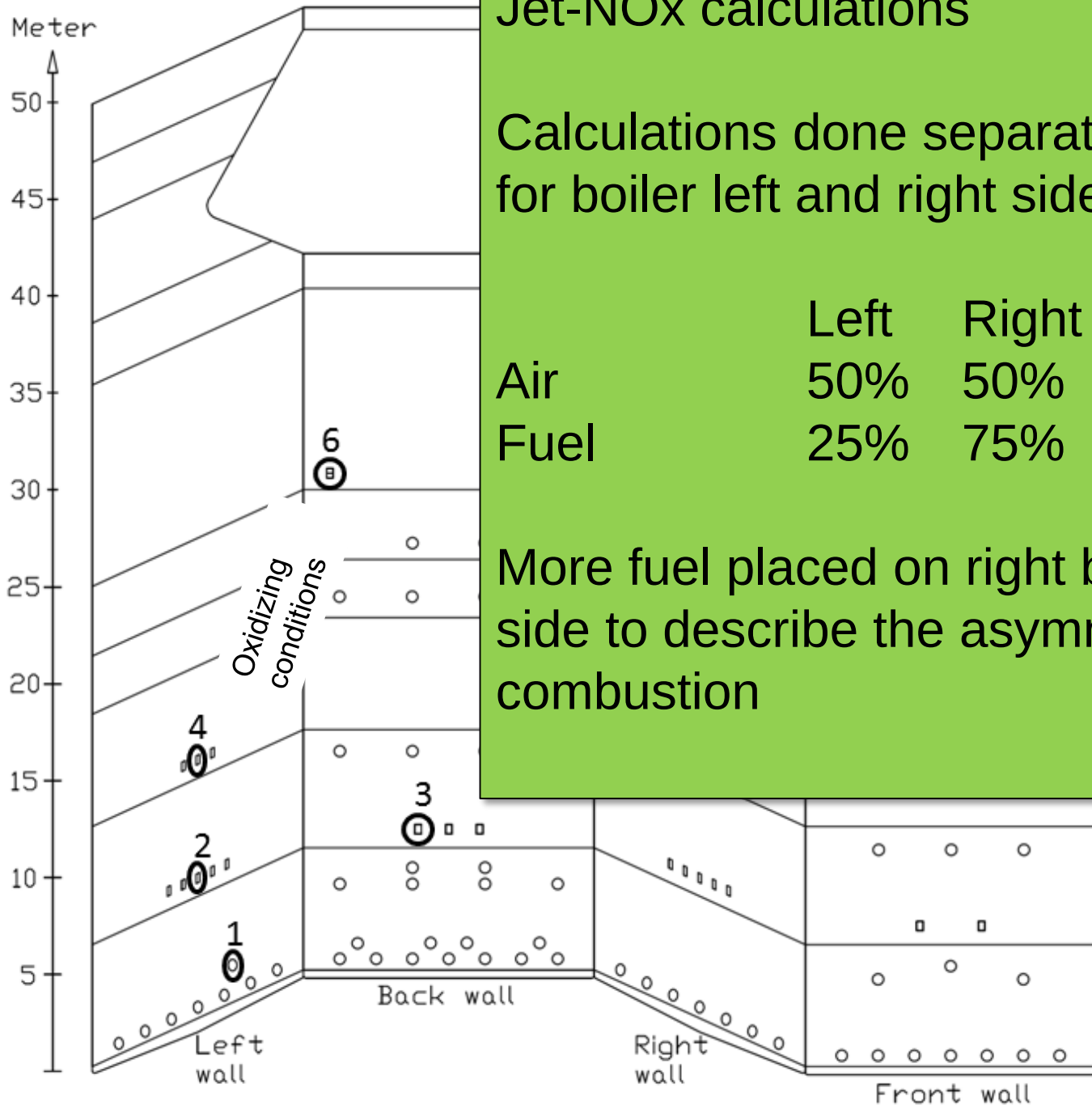


Jet-NOx calculations

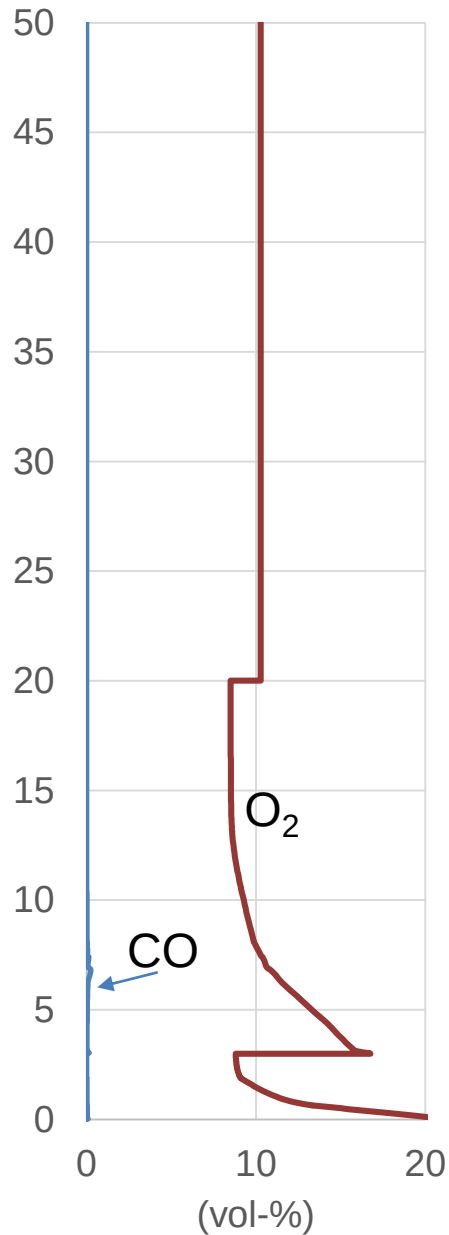
Calculations done separately
for boiler left and right side

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

More fuel placed on right boiler
side to describe the asymmetric
combustion



Boiler height (m)



520 °C

697 °C

892 °C
10 vol-% O₂
0 vol-% CO

1042 °C

773 °C

970 °C

Jet-NOx calculation

Calculations done separately for boiler left and right side

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

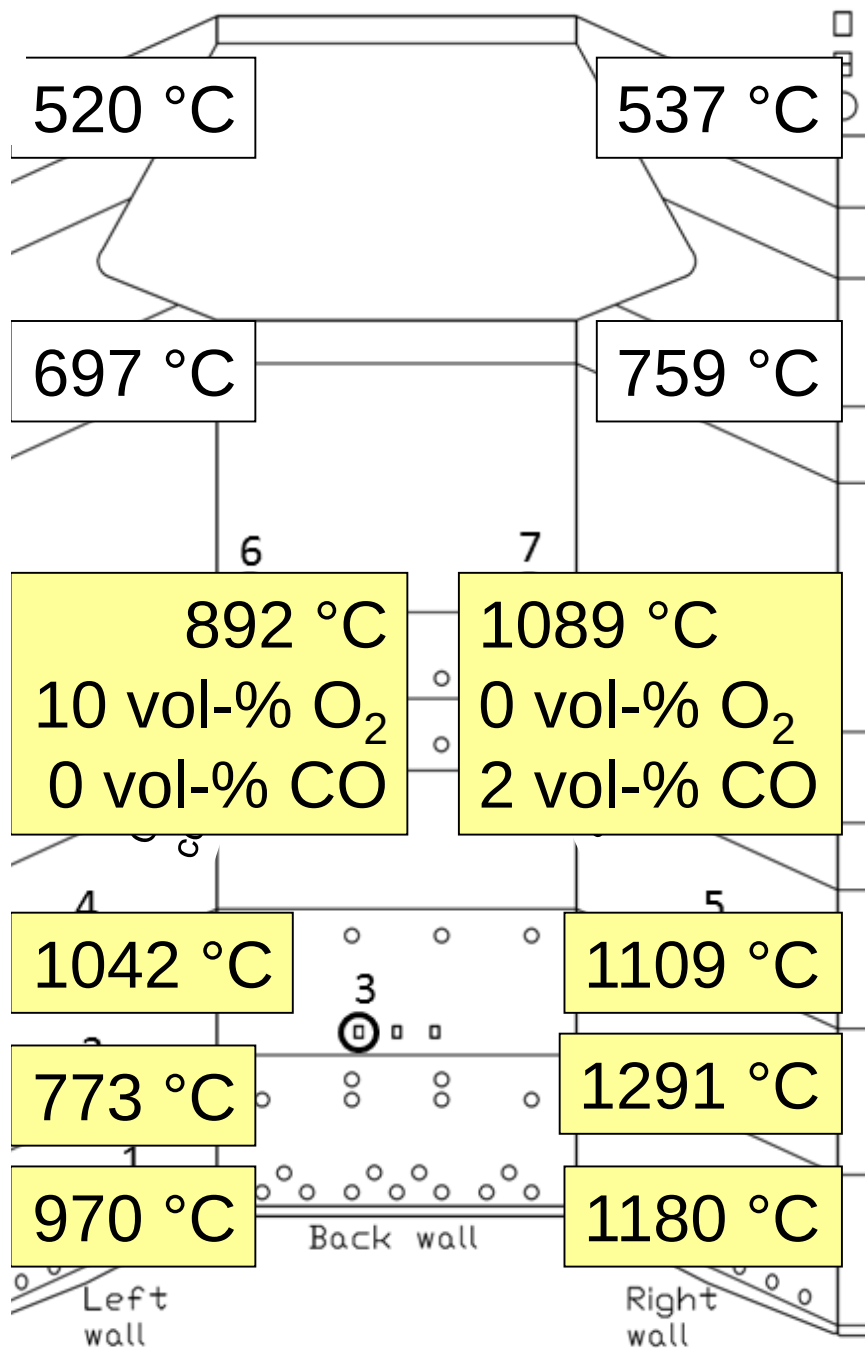
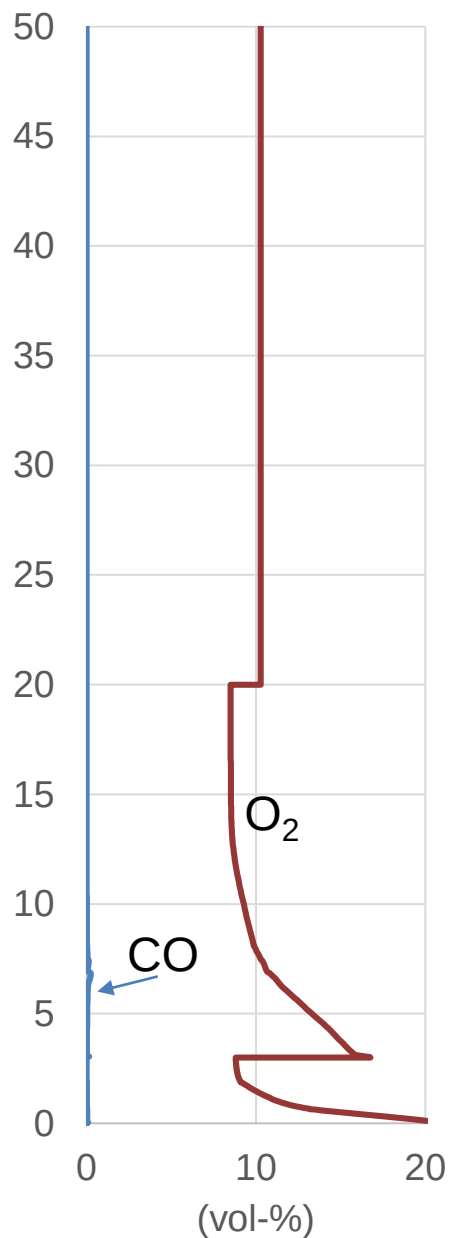
Boiler vertical temperature profile based on experimental data (temperatures shown in graph)

Fuel release profiles from CFD calculation

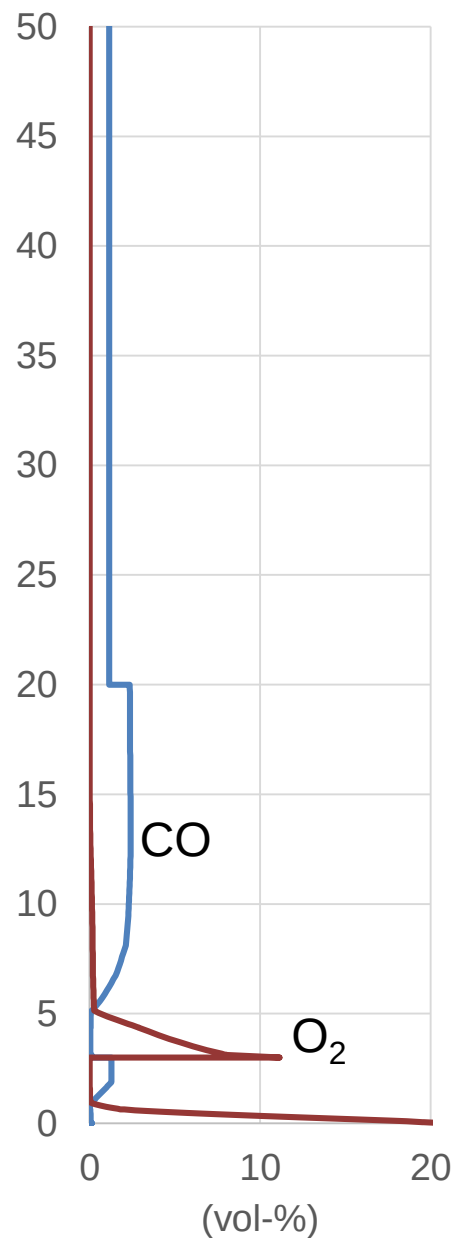
Resulting Chemkin model CO and O₂ profiles on boiler left and right side.

Model CO and O₂ consistent with measurements, meaning the oxidizing vs reducing boiler conditions are captured in the model

Boiler height (m)



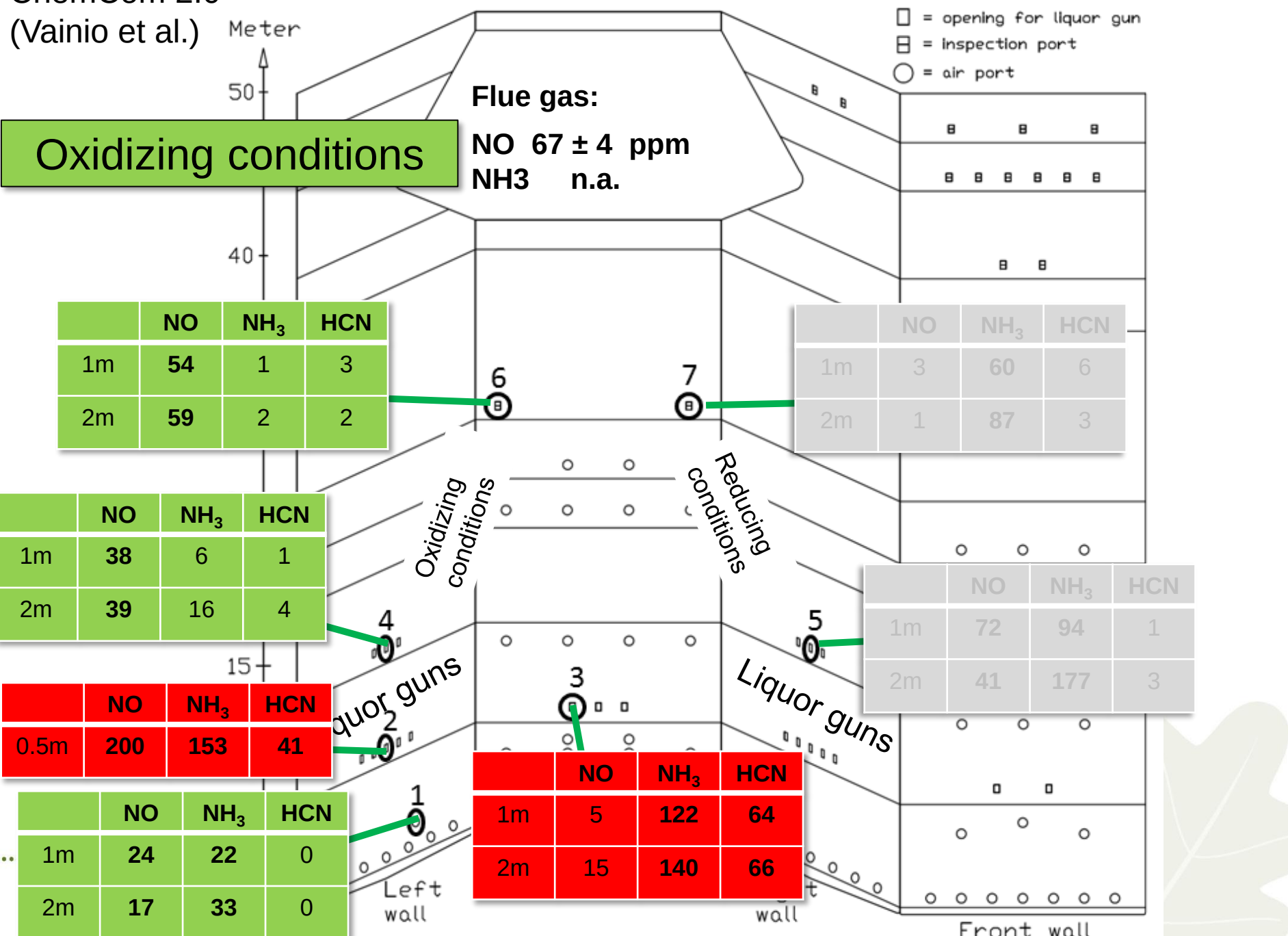
Boiler height (m)

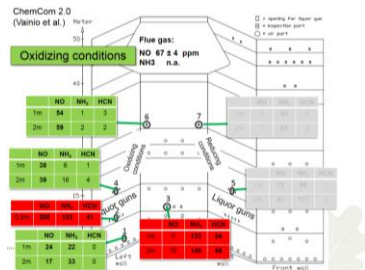


Wisaforest Jet-NOx

Results
using ÅA detailed chemistry
mechanism







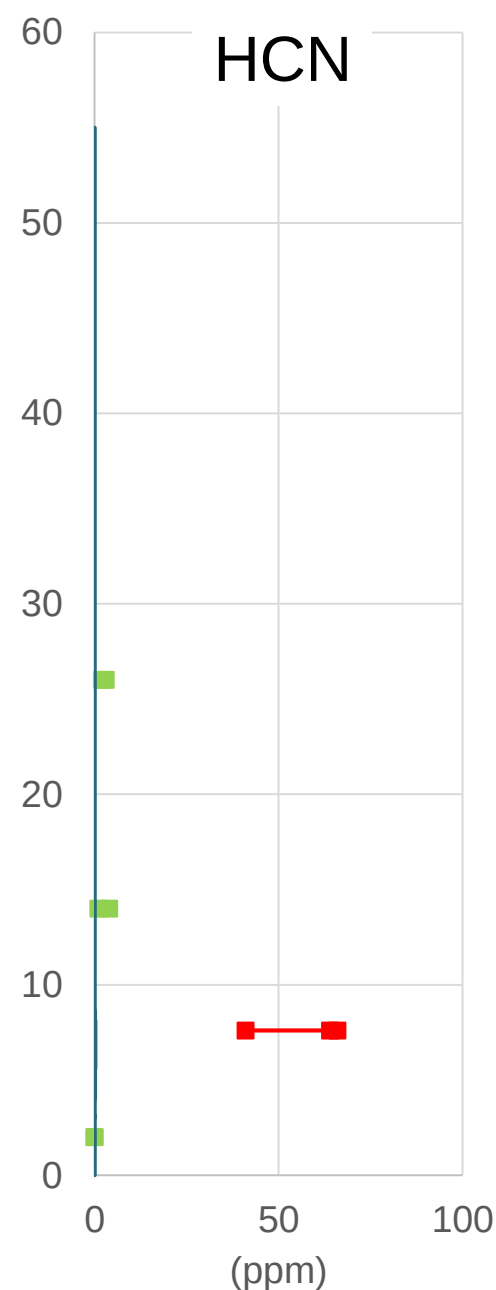
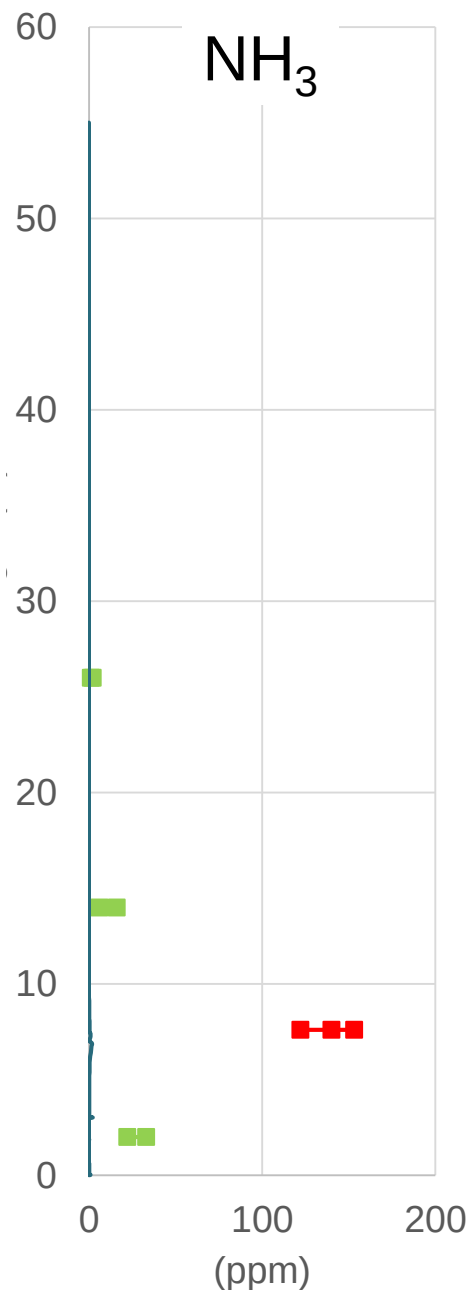
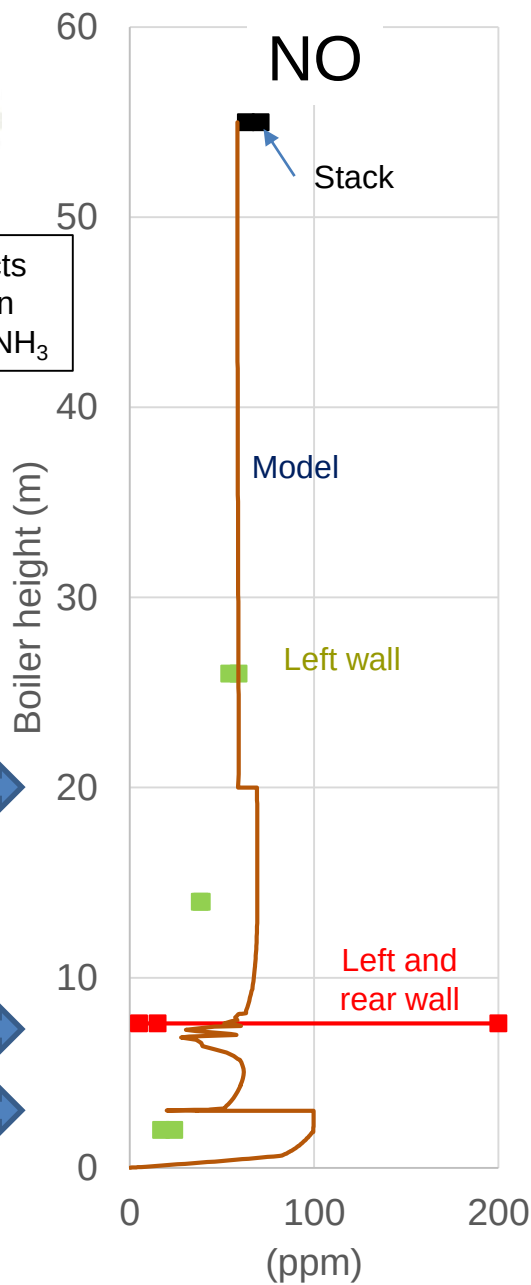
Modeled boiler left side - Oxidizing conditions

Model correctly predicts
NO and main nitrogen
species, and very little NH₃

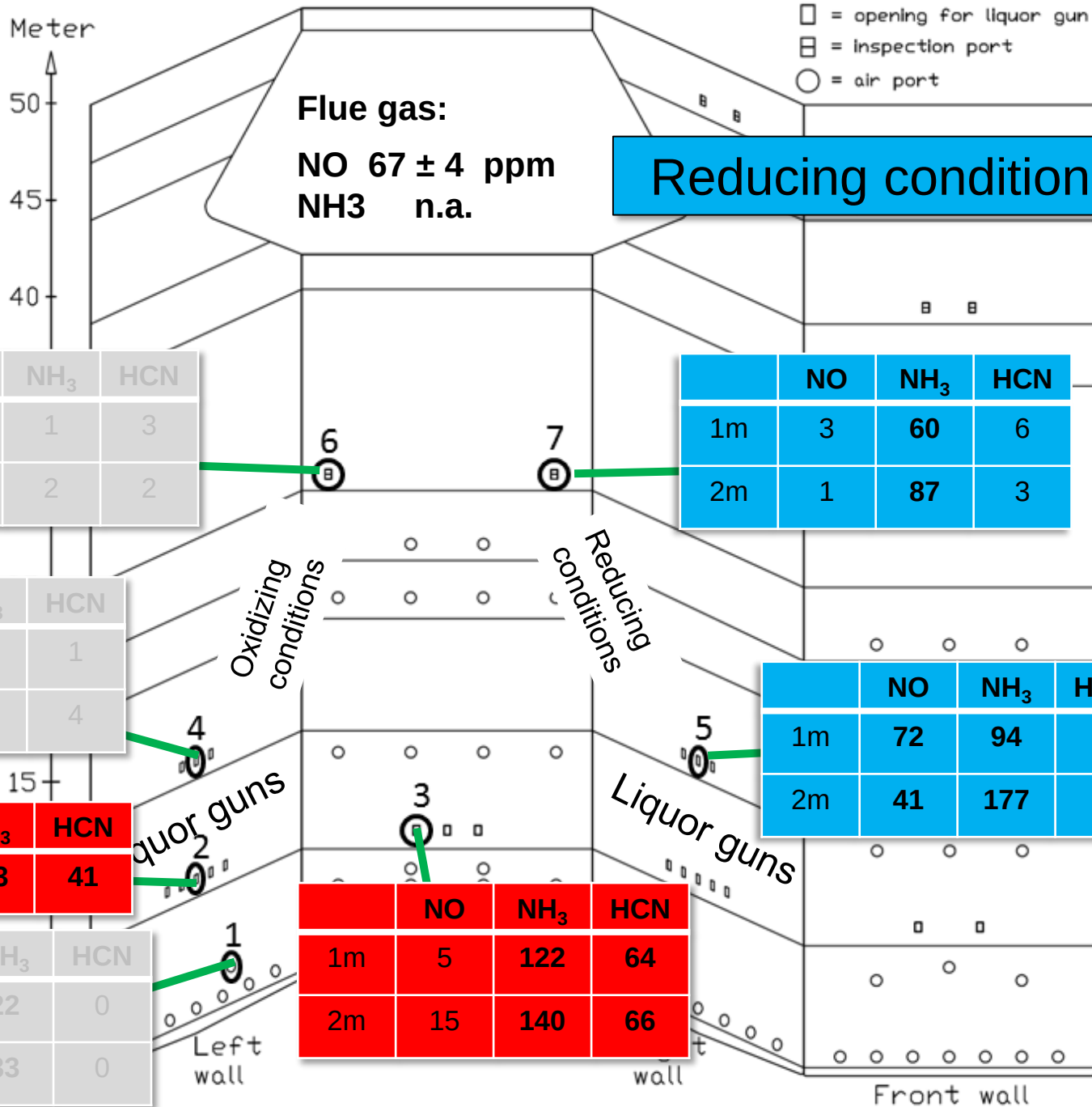
Tert. air

Liquor

Sec. air



ChemCom 2.0
(Vainio et al.)



Reducing conditions

	NO	NH ₃	HCN
1m	3	60	6
2m	1	87	3

	NO	NH ₃	HCN
1m	72	94	1
2m	41	177	3

	NO	NH ₃	HCN
1m	5	122	64
2m	15	140	66

	NO	NH ₃	HCN
1m	54	1	3
2m	59	2	2

	NO	NH ₃	HCN
1m	38	6	1
2m	39	16	4

	NO	NH ₃	HCN
0.5m	200	153	41

	NO	NH ₃	HCN
1m	24	22	0
2m	17	33	0

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

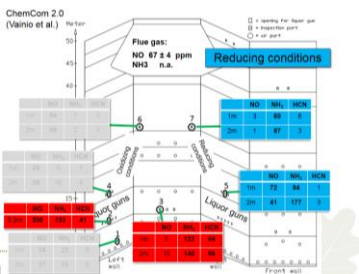


Wisaforest Jet-NOx

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

This is outside the original project plan.
The GRI mechanisms were included
to see if and how much predictions differ
when using different detailed mechanisms



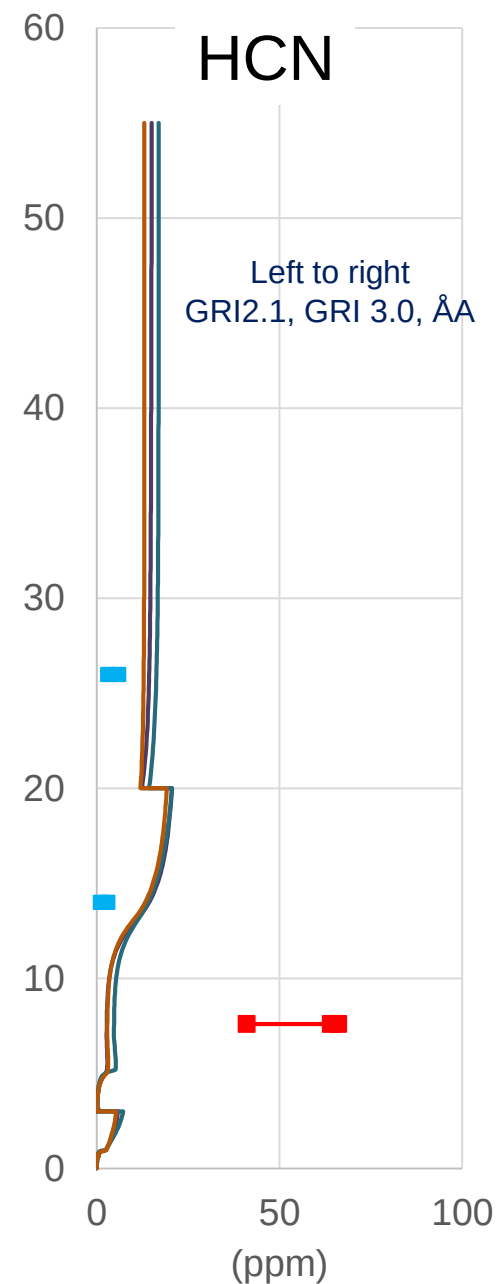
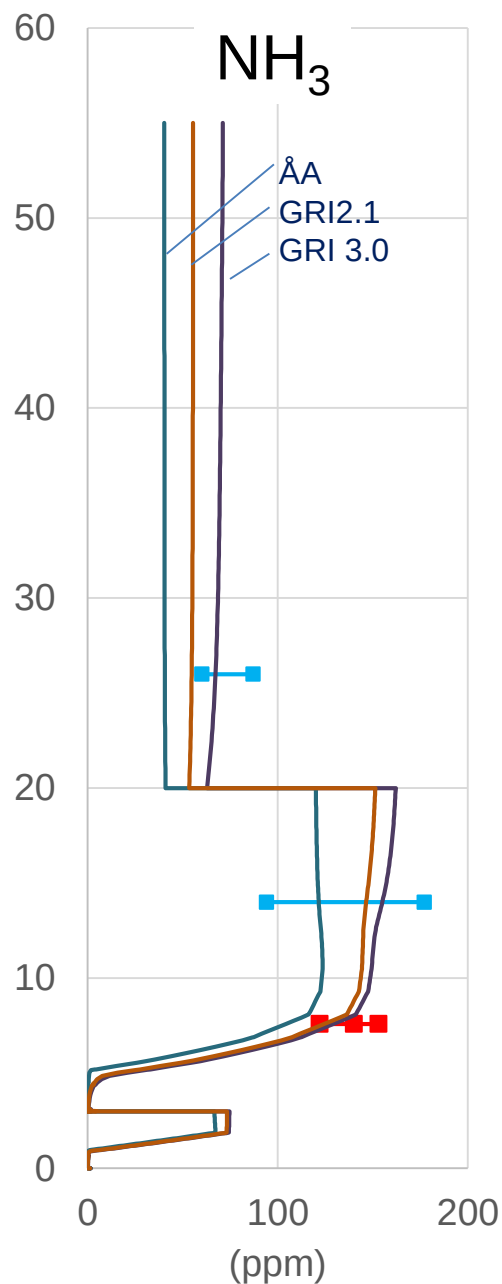
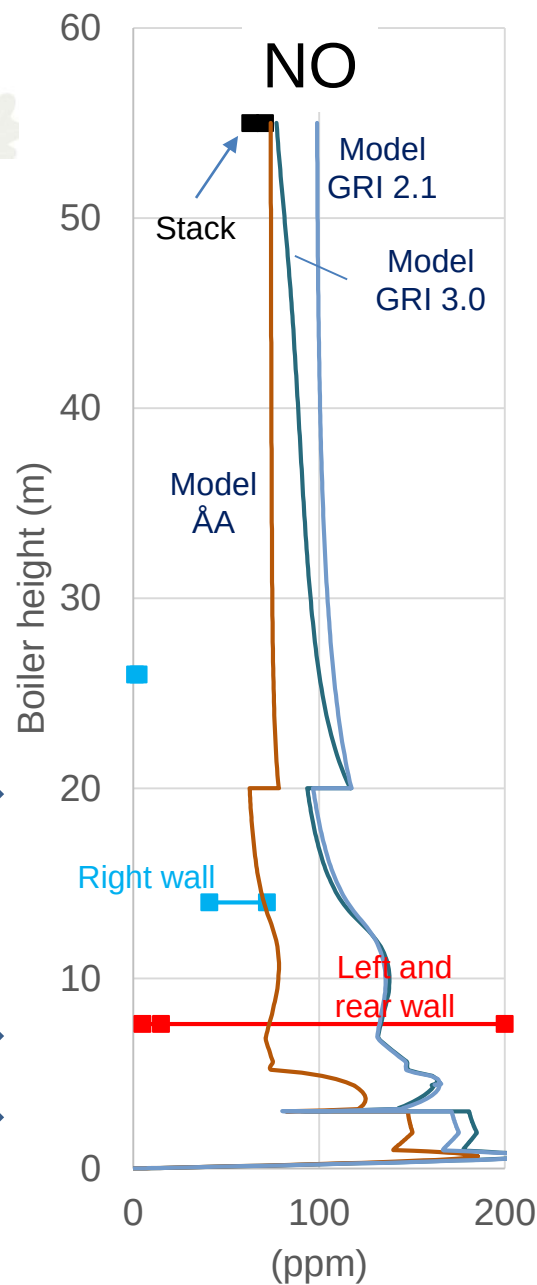


Modeled boiler right side - Reducing conditions

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



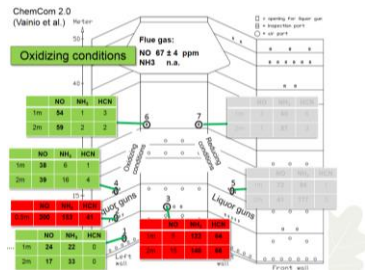
Wisaforest Jet-NOx

ÅA detailed chemistry vs ÅA skeletal

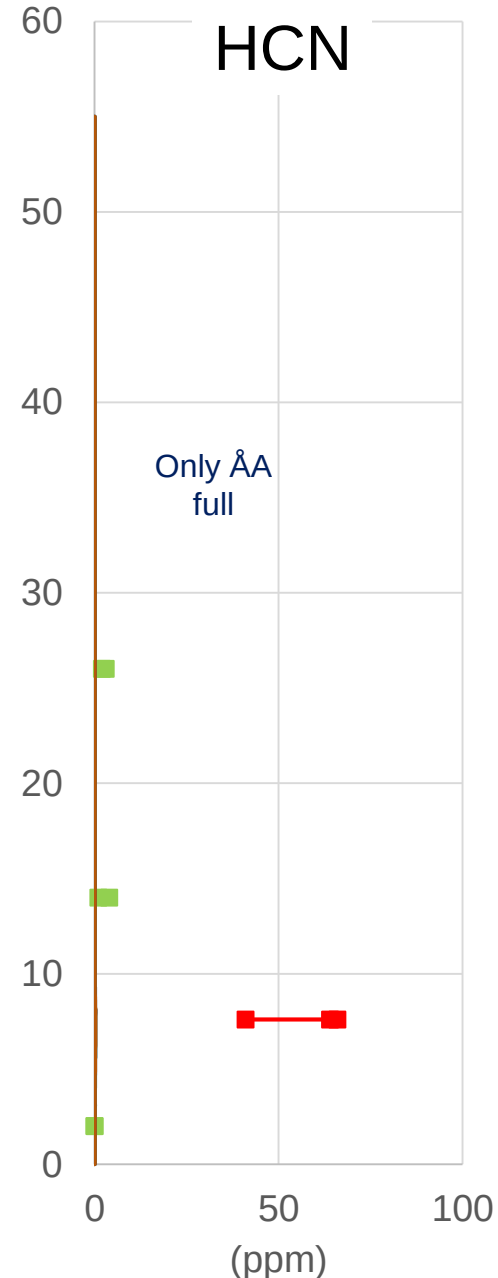
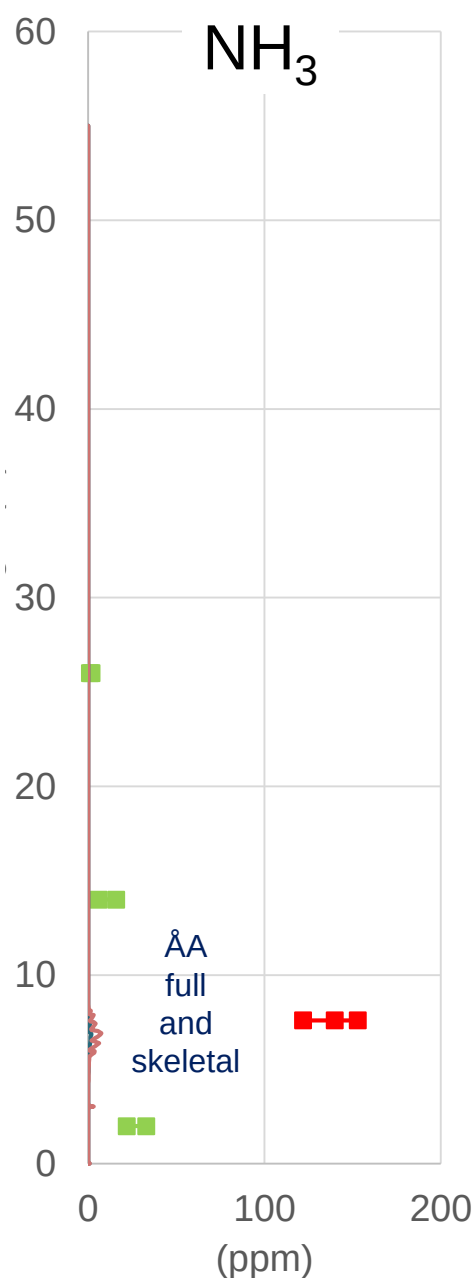
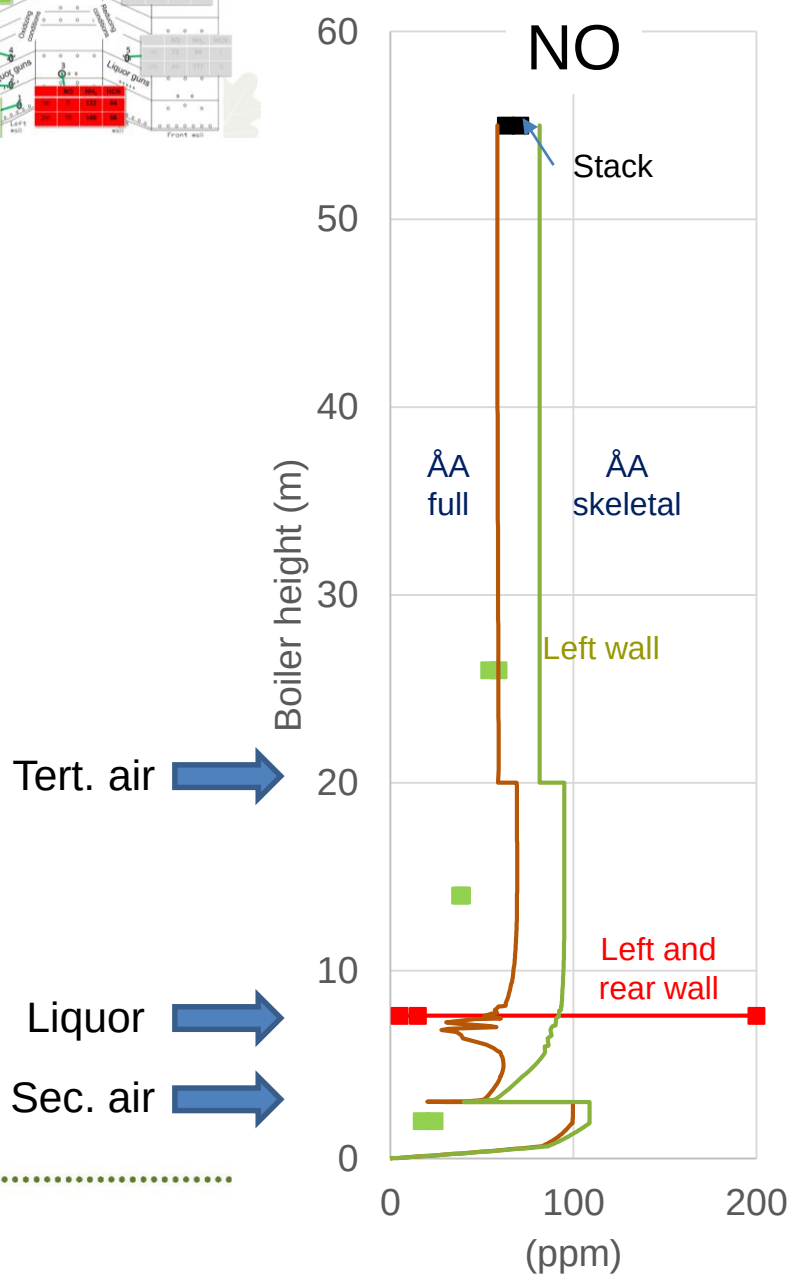


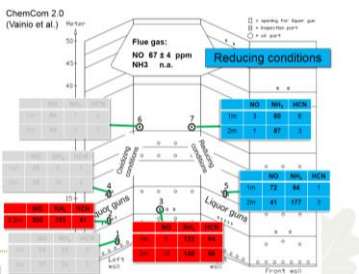
ÅA skeletal mechanism

- 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 NH_3 -NO chemistry
 - This is in-line with the general idea that NH_3 reacts in different proportions to NO and N_2 , depending on conditions "oxidizing" vs "reducing". This same idea is used in global (2-step) NH_3 -NO chemistry, but there using only the two reactions.
 - As seen in the results of the present work, NO prediction using the skeletal mechanism differs from prediction using full detailed mechanism, this indicating the importance of including NO-reburning/HCN in recovery boiler modeling

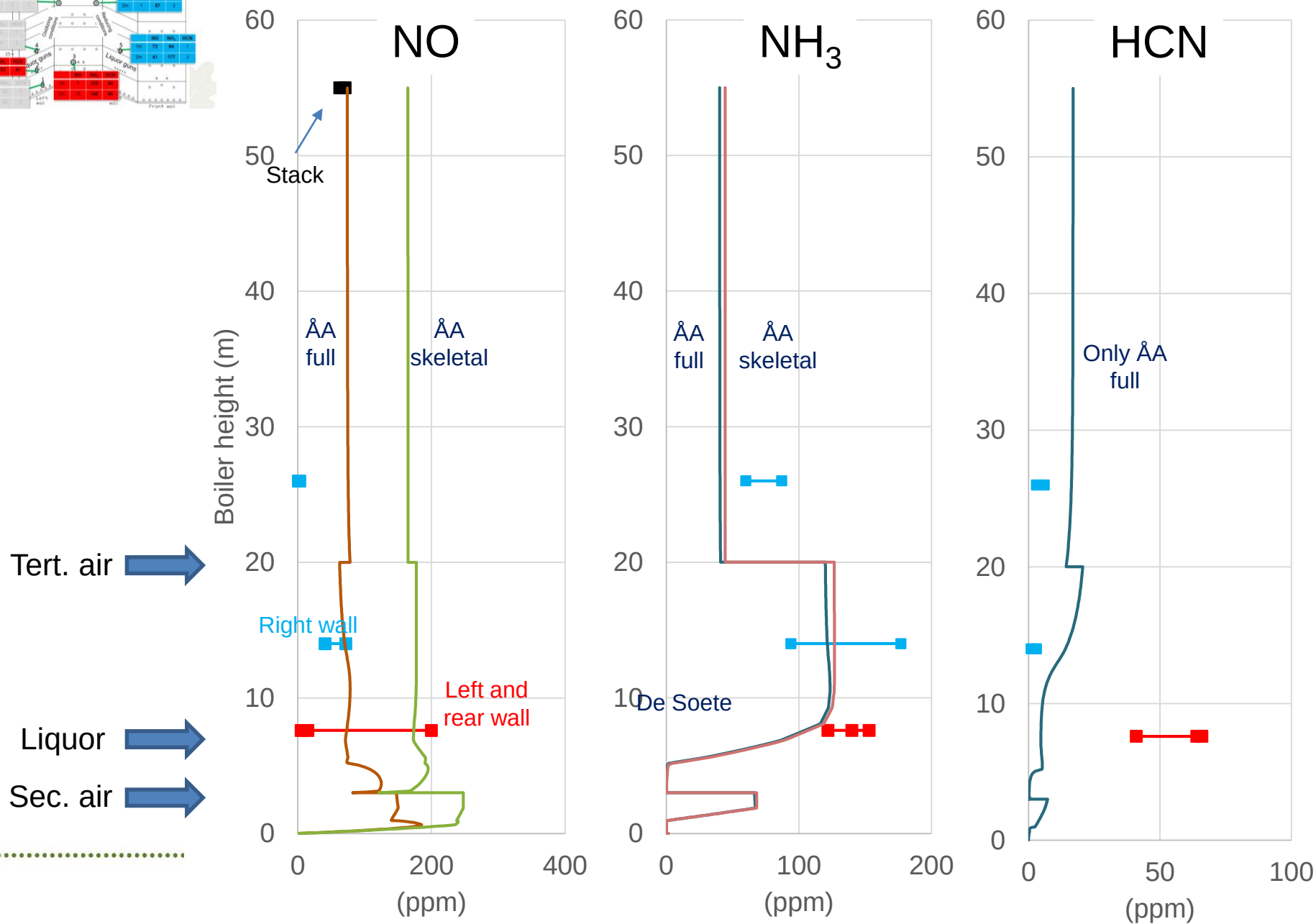


Modeled boiler left side - Oxidizing conditions





Modeled boiler right side - Reducing conditions



ÅA skeletal mechanism conclusions

- The skeletal mechanism predicts very well the trends and levels of NH_3
 - Practically zero NH_3 in oxidizing conditions (boiler left side)
 - Considerable 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

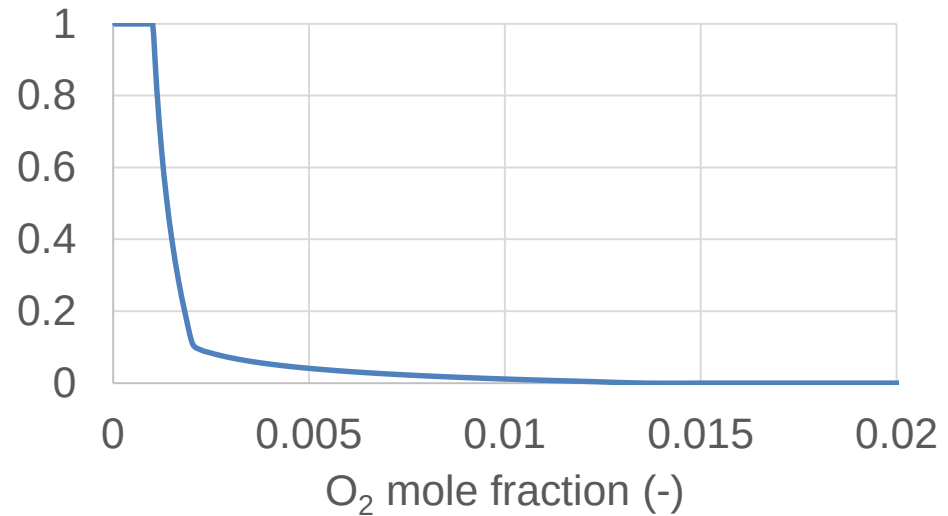


De Soete 2-step chemistry

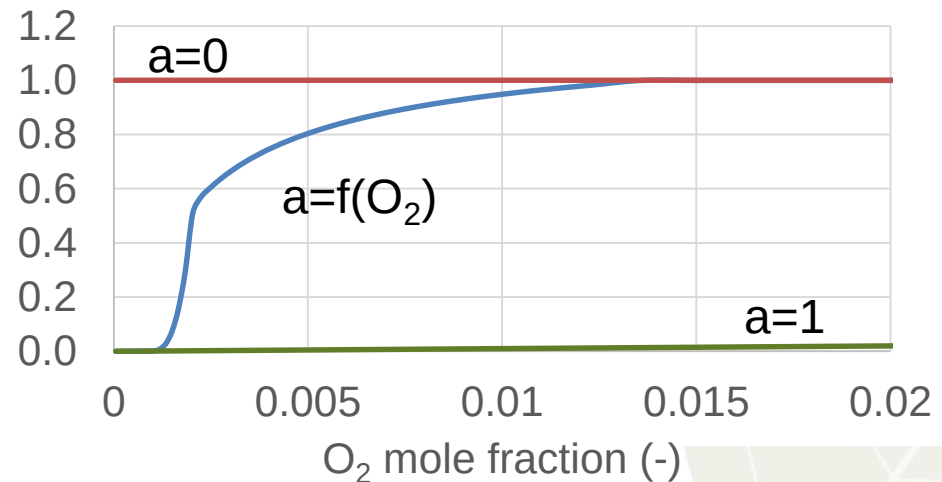
- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$
 - $R = k [\text{NH}_3]^1 [\text{O}_2]^a$,
 $a=f(\text{O}_2)$
- $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$
 - $R = k [\text{NO}] [\text{NH}_3]$

Implementing reaction order "a"
as function of O_2
requires
adding own (user-supplemental)
code to Chemkin

Reaction order "a" with respect to O_2



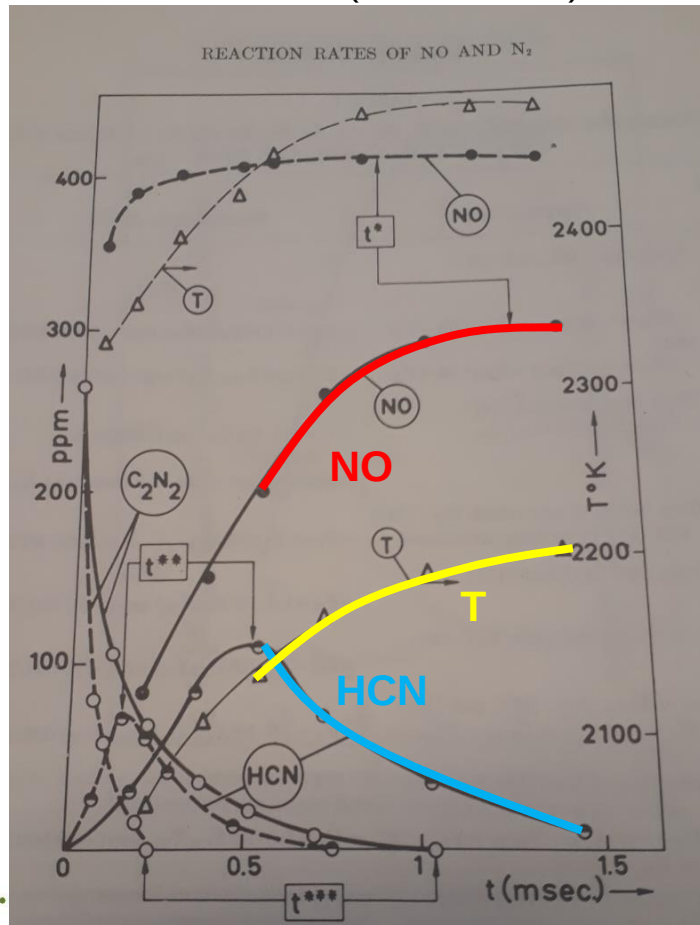
Factor $[\text{O}_2]^a$ in rate equation



Checking De Soete 2-step chemistry implementation

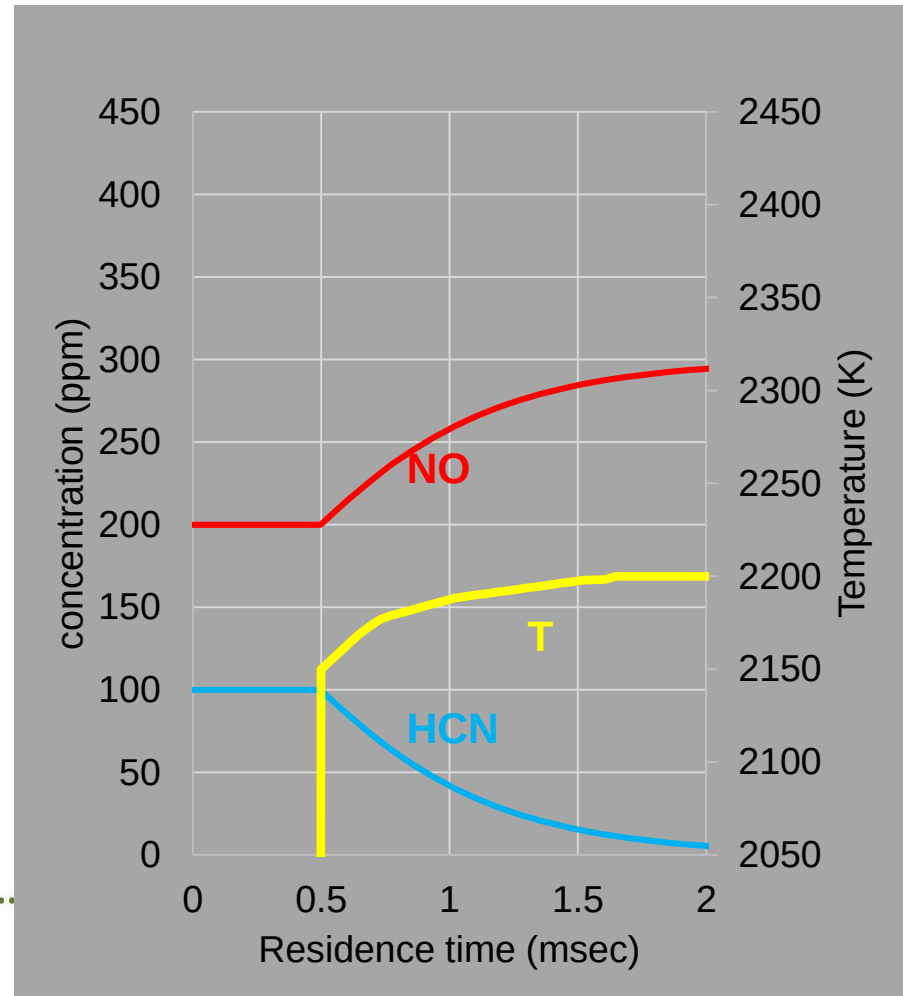
Simulations were set up to represent HCN-NO chemistry as shown in below pictures.
Model predictions agree well with experimental data, indicating code is correctly implemented.

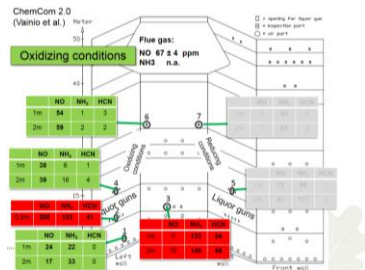
Example profiles for two burner flow rates:
198 cm³/s (continuous lines)
441 cm³/s (dashed lines)



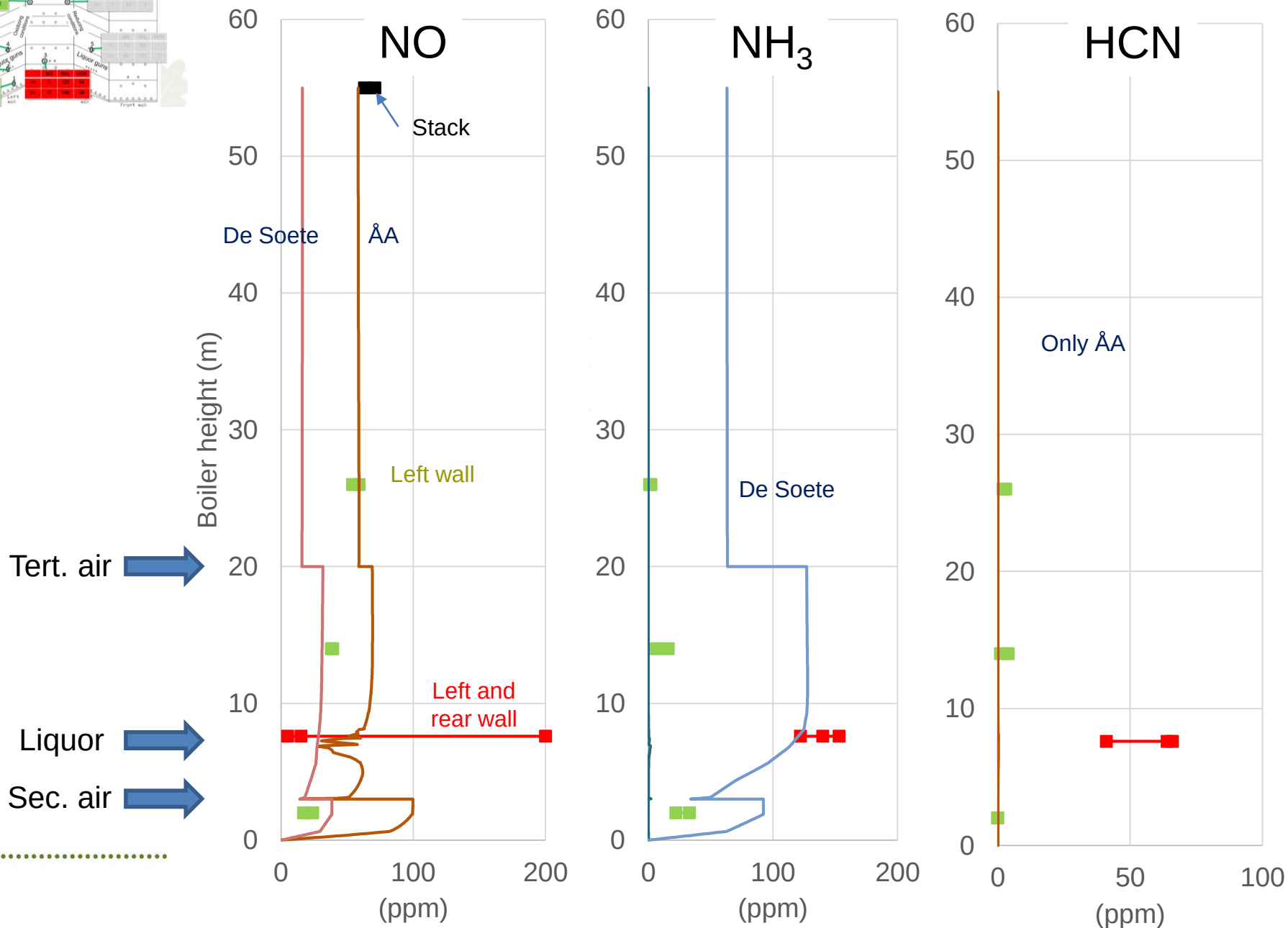
(De Soete, 1975)

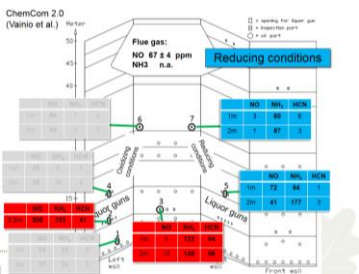
Chemkin calculation





Modeled boiler left side - Oxidizing conditions



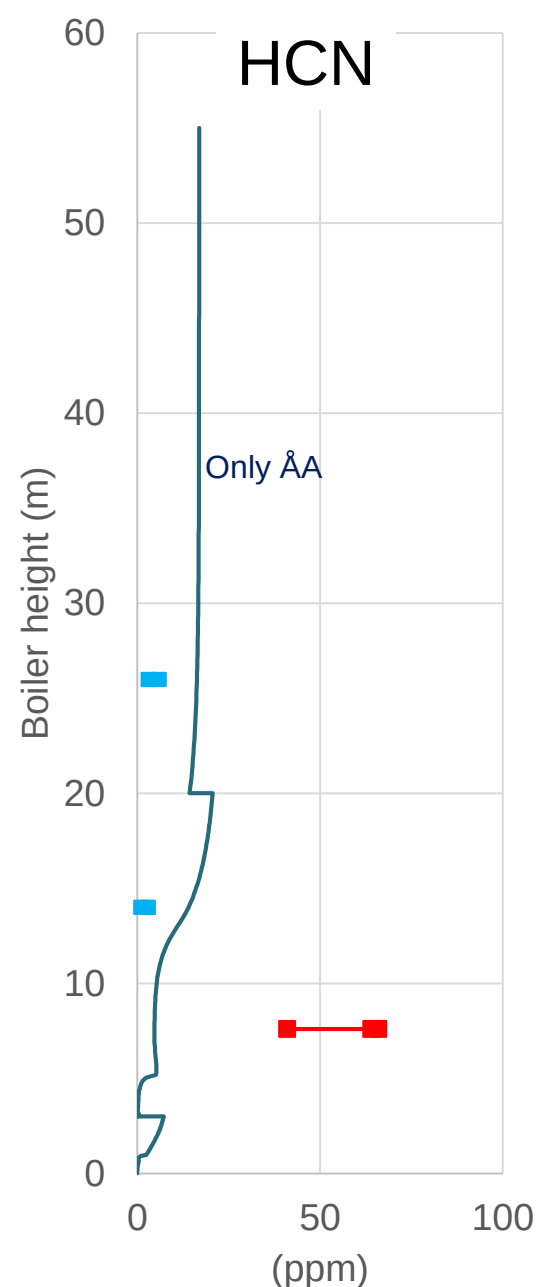
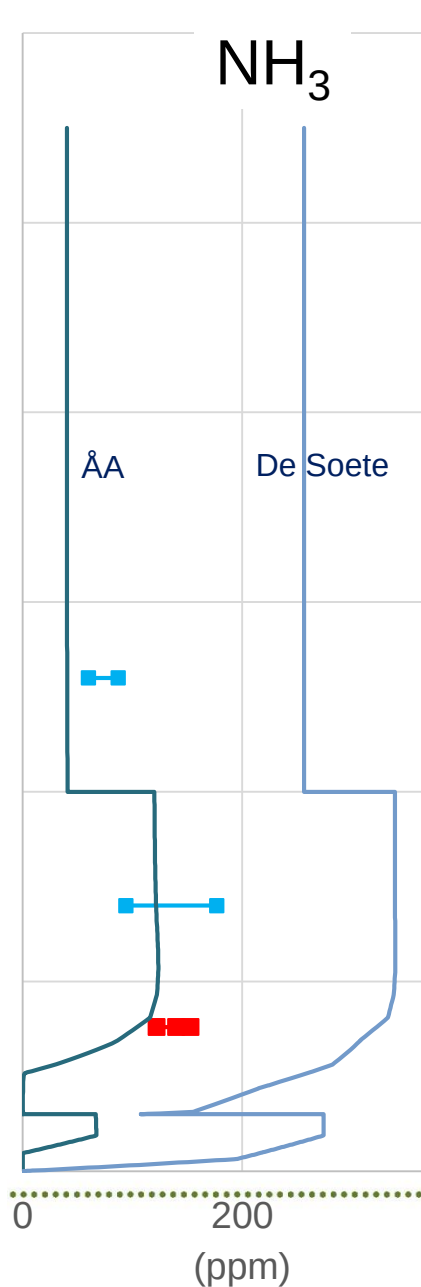
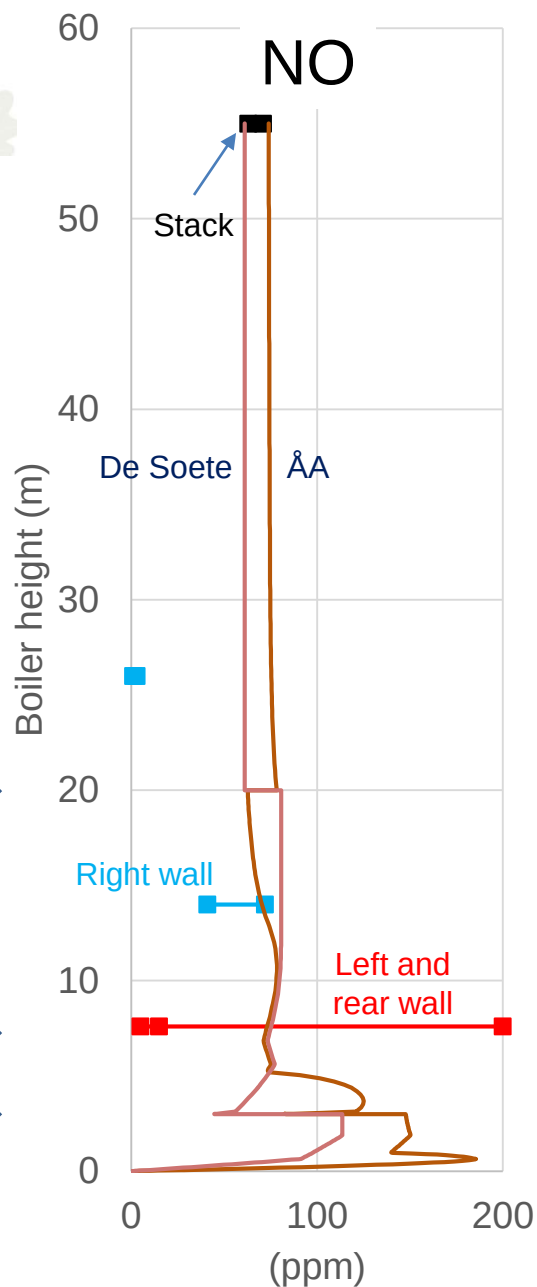


Modeled boiler right side - Reducing conditions

Tert. air

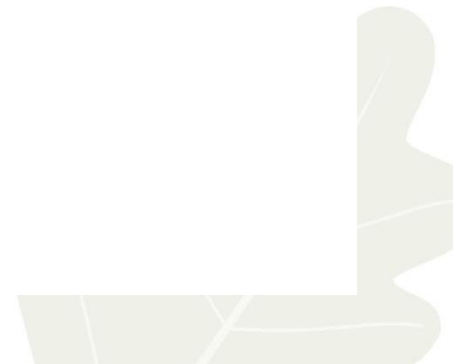
Liquor

Sec. air



De Soete 2-step chemistry conclusions

- Reactions are very slow compared to full mechanism; this results in
 - Oxidizing boiler side: low NO and high NH_3 (which is unreacted)
 - Reducing boiler side: NO similar to NO by detailed mechanism, but reason is the too high NH_3 (unreacted) compared to detailed mechanism
- The De Soete 2-step mechanism does not correctly describe recovery boiler N chemistry



Conclusions (1)

- Recovery boiler measurements and model predictions using detailed chemistry show NO, NH₃, 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, NH₃, 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 NH₃-NO chemistry, predicts boiler NH₃ 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) underpredicts to considerable degree the NH_3 -to-NO conversion chemistry.
- 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. This means that in RB simulations the De Soete chemistry is used outside its range of validity.
- **De Soete mechanism is concluded to not be suitable for simulations of recovery boiler N chemistry**

