SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

**Suomen Soodakattilayhdistys ry**

# Soodakattilassa poltettavat ainevirrat

**Jaakko Pöyry Oy**

**Kankkonen, Sebastian**
**Pekkanen, Markku**

**Raportti 2/2000**

# SOODAKATTILASSA POLTETTAVAT AINEVIRRAT

| | | |
|---|---|---|
| | 1 JOHDANTO | 4 |
| | 2 YLEISTÄ | 4 |
| 2.1 | Eri ainevirrat | 4 |
| 2.2 | Vierasaineiden vaikutus yleisesti | 5 |
| | 3 SOODAKATTILASSA POLTETTAVAT AINEVIRRAT | 7 |
| 3.1 | Väkevät hajukaasut ja metanoli | 7 |
| 3.2 | Tärpätti | 9 |
| 3.3 | Laimeat hajukaasut | 10 |
| 3.4 | Liuotinsäiliön hönkä | 10 |
| 3.5 | Suopa ja mäntyöljyn valmistuksen emävesi | 11 |
| 3.6 | Klooridioksidilaitoksen jäte ja lisäkemikaalit | 12 |
| 3.7 | Bioliete | 15 |
| 3.8 | Valkaisusuodokset | 16 |
| 3.9 | Kuorimojätevesi | 20 |
| 3.10 | CTMP-jäteliemi | 20 |
| 3.11 | Paperitehdasjätevesikonsentraatti | 22 |
| | 4 SOODAKATTILAN PÄÄSTÖT | 24 |
| 4.1 | Päästörajoitukset | 24 |
| 4.2 | Konventionaaliset ilmapäästöt | 26 |
| 4.2.1 | Partikkelit | 27 |
| 4.2.2 | Rikkidioksidi ($SO_2$) | 27 |
| 4.2.3 | TRS | 28 |
| 4.2.4 | Typen oksidit ($NO_X$) | 29 |
| 4.3 | Ei-konventionaaliset ilmapäästöt | 29 |
| 4.3.1 | Hazardous Air Pollutants (HAP) | 30 |
| 4.3.2 | Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH) | 30 |
| 4.3.3 | Dioksiinit ja Furaanit | 30 |
| 4.3.4 | Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) | 31 |
| 4.3.5 | Raskasmetallit | 31 |
| 4.3.6 | Suolahappo (HCl) | 33 |
| 4.3.7 | Ammoniakki ($NH_3$) | 33 |
| 4.4 | Muut päästöt | 33 |
| | 5 YHTEENVETO | 34 |

# 1 JOHDANTO

Työn tavoitteena oli kartoittaa soodakattilassa poltettavat erilaiset ainevirrat, niiden vaikutus ilmapäästöihin ja kattilan toimintaan, uudet päästönormit ja niiden taustalla olevat tekniset ratkaisut sekä erityisesti myös uudet päästöparametrit kirjallisuustietojen ja käytettävissä olevien tehdasmittausten perusteella. Aineistona on käytetty mm. Soodakattilayhdistyksen teettämiä tutkimuksia, jäsenyritysten tutkimustietoja ja jäsenyritysten tehtailla tehtyjä mittauksia ja kirjallisuustietoja.

Työ on suoritettu Soodakattilayhdistyksen ympäristötyöryhmän (YTR) toimeksiannosta Jaakko Pöyry Oy:n Energia- ja kemikaalien talteenotto-osastolla. Työn ohjaukseen ovat osallistuneet lisäksi YTR:n asiantuntijat.

Yleisessä osassa on eri ainevirtoja kuvattu ja vierasaineiden vaikutusta tarkasteltu yleisesti. Ainevirtoja ja niiden vaikutusta tehtaan kemikaalitaseisiin ja soodakattilan polttoon on tarkasteltu luvussa 3. Uusia päästörajoituksia, päästömääriä ja niiden rajoittamista on tarkasteltu luvussa 4. Raportissa on myös pyritty antamaan kuva miten polttamalla ainevirtoja soodakattilassa vaikutetaan tehtaan kokonaispäästöihin ilmaan ja veteen.

# 2 YLEISTÄ

Viime vuosikymmenen trendi selluteollisuudessa on ollut pyrkimys kohti vesi- ja kemikaalikiertoiltaan suljettua sellutehdasta. Tähän on päädytty sekä taloudellisista syistä että ympäristösyistä.

Sellutehtaassa eri sivuvirtoja voidaan käsitellä polttamalla soodakattilassa, meesauunissa, kuorikattilassa tai erillisessä uunissa. Näistä vaihtoehdoista soodakattila on ympäristönsuojelun kannalta ja teknistaloudellisesti varteenotettava vaihtoehto. Soodakattilassa voidaan monessa tapauksessa toteuttaa prosessikemikaalien talteenotto niin, että rikki- ja typpipäästöt hallitaan mahdollisimman hyvin.

## 2.1 Eri ainevirrat

Sellutehtaan väkeviä hajukaasuja poltetaan perinteisesti meesauunissa tai erillisessä polttolaitoksissa mutta nykyisin myös soodakattilassa. Laimeiden hajukaasujen poltto soodakattilan sekundääri- tai tertiääri-ilmana on tavanomaista tekniikkaa. Lisäksi joissakin uusimmissa kattiloissa soodakattilan liuotinsäiliön hönkä johdetaan soodakattilan polttoilmajärjestelmään.

Soodakattilassa on perinteisesti käsitelty mustalipeän joukossa suopaa, mäntyöljyn valmistuksessa syntyvää emävettä, valkaisukemikaalilaitoksen jätehappoja ja -suoloja. Nykyisin on joissakin tehtaissa lisätty mustalipeän joukkoon valkaisusuodoksia, kuorimojätevesiä, paperitehtaan jätevesiä,

CTMP-jätelientä ja jätevesipuhdistamon biolietettä. Näitä nestemäisiä ja kuiva-ainepitoisuudeltaan sekä lämpöarvoltaan vaihtelevia ainevirtoja syötetään kemikaalikiertoon eri vaiheissa kuiva-ainepitoisuudesta riippuen.

Kiertojen sulkeminen ja eri ainevirtojen poltto soodakattilassa parantaa prosessialkuaineiden (Na ja S) talteenottoa, mutta samalla se aiheuttaa eri vierasaineiden rikastumista sellutehtaan kemikaalikiertoon.

## 2.2 Vierasaineiden vaikutus yleisesti

Klooria, kaliumia, alumiinia, piitä, typpeä ja fosforia tulee prosessiin puuraaka-aineen mukana. Puussa on myös erilaisia raskasmetalleja sekä muita hivenaineita. Määrät riippuvat kasvupaikan maaperästä ja ilmastosta, sekä puun kuljetustavasta.

Kloori aiheuttaa korrosiota yhdessä kaliumin kanssa jo hyvin pienillä klooripitoisuuksilla selltehtaan eri prosessiosastoilla . Klooria poistetaan rejektoimalla tai käsittelemällä soodakattilan sähkösuodattimen tuhkaa. Klooria voidaan poistaa myös kiteyttämällä valkolipeästä. Tunnetusti klooria poistuu myös suolahappona soodakattilan savukaasuissa poltettaessa mustalipeää alhaisella kuiva-ainepitoisuudella.

Kalium käyttäytyy soodakattilassa käytännössä samalla tavalla kuten natrium. Kalium on natriumia reaktioherkempää ja se aiheuttaa monia ongelmia lipeäkierrossa. Kaliumin ja karbonaattipitoisuuden funktio laskee lentotuhkan sulamispistettä ja tuhka kerrostuu siten soodakattilan lämpöpinnoille edistäen sulakorroosiota. Kaliumia poistetaan kloorin tavoin sähkösuodattimen tuhkasta. On havaittu että tulipesän lämpötilan nousu vähentää kaliumin rikastumista sähkösuodatintuhkaan. /1/

Alumiini, pii fosfori ja raskasmetallit ovat merkityksellisiä koko kemikaalikierrossa yleisesti, vaikkakin soodakattilassa niiden vaikutus on pientä tai vaikutusta ei tarkkaan tunneta.

Alumiini rikastuu lipeäkiertoon ja meesaan. Poisto on hankalaa ja tapahtuu lähinnä viherlipeäsakassa mutta myös meesassa.

Pii rikastuu lipeäprosessissa. Se aiheuttaa mm. kerrostumia haihduttamolla ja lisää meesan inerttipitoisuutta. Pii poistuu meesassa.

Fosfori rikastuu lähinnä meesakiertoon ja lisää kalkkikierron inerttejä. Fosfori vaikuttaa karbonaatin saostumiseen kaustisoinnissa. Fosforilla on erityistä merkitystä tehtaan jätevesipäästöissä, jotka ovat sen pääasiallinen poistumistie.

Magnesium aiheuttaa ongelmia viherlipeän selkeytyksessä ja kaustisoinnissa. Magnesiumia tulee prosessiin puuraaka-aineessa mutta myös lisäkemikaalien (esim. happivalkaisun suojakemikaalit) mukana. Magnesiumia poistetaan lipeästä viherlipeän suodatuksella.

Raskasmetalleja ovat esim. elohopea, lyijy ja kadmium. Raskasmetallit tulevat prosessiin puun mukana luonnosta, ja ne rikastuvat prosessiin. Muita prosessissa esiintyviä vierasaineita ovat mm. mangaani, kupari ja rauta. Näiden aineiden poisto tapahtuu pääosin viherlipeäsakan muodossa.

Typpeä tulee prosessiin lähinnä puun ja kemikaalien mukana. Mustalipeän typpipitoisuus on noin 0,05-0,15 paino-%, riippuen puulajista. Typpi esiintyy puussa eri orgaanisina yhdisteinä. /12/ Typpitase on erityisen merkittävä soodakattilan $NO_X$-päästöjen kannalta joihin vaikuttavat sekä mustalipeän että hajukaasja poltettaessa niiden typpipitoisuudet. Vierasaineiden vaikutusta esittää taulukko 2-1.

**Taulukko 2-1:** Kemikaalikierron vierasaineiden vaikutukset ja niiden poistomahdollisuudet /2/

| | Rikastuminen | | Vaikutukset | | | | | | Poisto | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| NPE | Lipeä kierto | Kalkki kierto | Kerros-tumat | Korroosio | Tukkeu-tumia SK:ssa | Inerttien kasvu | Peroksidin kons. nousu | Ympäristö Vaikutus | Viher-lipeä dregs | Sähkö suodin tuhka | Mee-sa | Happo-käsit. | J.veden Käsitt. |
| Al | ❖ | ❖ | ❖ | | | ❖ | | | ❖ | | ❖ | | |
| Si | ❖ | | ❖ | | | | | | | | ❖ | | |
| Cl | ❖ | | | ❖ | ❖ | ❖ | | | | ❖ | ❖ | ❖ | |
| K | ❖ | | | ❖ | ❖ | | | | | ❖ | ❖ | ❖ | |
| Mg | | ❖ | | | | ❖ | | | ❖ | | ❖ | ❖ | |
| Mn | | ❖ | | | | | ❖ | | ❖ | | ❖ | ❖ | |
| Cu | | | | | | | ❖ | | ❖ | | | | |
| Fe | | ❖ | | | | | ❖ | | ❖ | | ❖ | ❖ | |
| Ca | | | ❖ | | | | | | ❖ | | | ❖ | |
| Ba | | | ❖ | | | | | | ❖ | | | ❖ | |
| P | | ❖ | | | | ❖ | | ❖ | | | ❖ | | ❖ |
| Cd | | ❖ | | | | | | ❖ | ❖ | | ❖ | | |
| Pb | | | | | | | | ❖ | ❖ | | | | |

# 3 SOODAKATTILASSA POLTETTAVAT AINEVIRRAT

## 3.1 Väkevät hajukaasut ja metanoli

Väkevät hajukaasut sisältävät rikkivetyä ($H_2S$), metyylimerkaptaania ($CH_3SH$), dimetyylisulfidia ( $(CH_3)_2S$), dimetyylidisulfidia ( $(CH_3)_2S_2$) sekä tärpättiä ($C_{10}H_{16}$) ja metanolia ($CH_3OH$).

Väkeviä hajukaasuja kerätään keittämöltä, haihduttamolta, likaislauhde-säiliöltä, stripperiltä tai metanolin nesteytyksestä. Eri sellutehtaan haju-kaasujen keräilykohteiden tyypillisiä määriä on esitetty taulukossa 3-1.

**Taulukko 3-1:** Väkevien hajukaasujen tyypilliset keräilymäärät eri osastoilta /4/

| Osasto | kg S / ADt | $m^3n$ / ADt |
|---|---|---|
| Eräkeiton pusku | 0,4 - 0,8 | 5 - 15 |
| Eräkeiton kaasaus | 0,1 - 0,2 | 1,0 - 3,0 |
| Jatkuva keitto | 0,1 - 0,4 | 0,5 - 1,5 |
| Stripperi | 0,5 - 1,0 | 15 - 25 |
| Haihduttamo | 0,4 - 0,8 | 1 - 10 |
| Metanolin käsittely | 0,5 - 2,0 | 1,0 - 2,0 |
| Mustalipeän lämpökäsittely | 2 - 3 | 1,5 - 3,0 |
| Superkonsentraattori | 2 - 10 | 1,5 - 12 |

Väkevien hajukaasujen käsittelyssä huolenaiheena on räjähdysvaara, sillä pelkistyneet rikkiyhdisteet ovat räjähdysherkkiä laajalla pitoisuusalueella. Väkeviä hajukaasuja pyritään pitämään pitoisuuksina ylemmän räjähdysrajan yläpuolella, jonka takia niitä täytyy pitää erillään laimeista kaasuista ja ilman sekoittuminen niihin on pyrittävä estämään.

Metanoli, jota kerätään stripperiltä, poltetaan nykyisin nesteytettynä tai kaasuna soodakattilassa, erillisessä hajukaasukattilassa tai meesauunissa. Metanoli sisältää orgaanisia rikkiyhdisteitä noin 5 %.

Talteen kerättyjen hajukaasujen ja metanolin polttoaineteho sellutehtailla vaihtelee välillä 6-15 MW, mikä voidaan ottaa talteen höyrynkehityksenä tai käyttää meesauunin polttoaineena. Hajukaasujen lämpömäärä on noin 400 - 750 MJ/ADt. Suomessa väkeviä hajukaasuja soodakattilassa polttavat Metsä-Botnian tehtaat Kemissä ja Joutsenossa.

Erään mustalipeän lämpökäsittelyä käyttävän tehtaan hajukaasuanalyysi on esitetty taulukossa 3-2. Analyysissä ei ole huomioitu typpiyhdisteitä. Lämpökäsittely lisää huomattavasti dimetyylisulfidin ja rikin määrää sekä hajukaasujen lämpöarvoa ja analyysi edustaa maksimitilannetta.

**Taulukko 3-2:** Mitattu hajukaasuanalyysi /3/

| **STRIPPERIKAASU** | **% v/v** | **kg / ADt** | **KgS/ADt** |
|---|---|---|---|
| $H_2S$ | 0,2 | 0,1 | 0,1 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $CH_3SH$ | 7,9 | 4,7 | 3,1 |
| $(CH_3)_2S$ | 5,8 | 4,5 | 2,3 |
| $(CH_3)_2S_2$ | 0,5 | 0,6 | 0,4 |
| $CH_3OH$ | 19,1 | 7,6 | 0,0 |
| TÄRPÄTTI | 0 | 0,0 | 0,0 |
| VESIHÖYRY | 66,5 | 14,8 | 0,0 |
| **Kokonaismäärä** | **100,0** | **32,0** | **5,9** |
| **KEITTÄMÖ- JA HAIHDUTTAMOKAASU** | **% v/v** | **kg / ADt** | **kgS/ADt** |
| $H_2S$ | 1,3 | 0,5 | 0,5 |
| $CH_3SH$ | 9,6 | 5,7 | 3,8 |
| $(CH_3)_2S$ | 6,1 | 4,7 | 2,4 |
| $(CH_3)_2S_2$ | 0,02 | 0,0 | 0,0 |
| $CH_3OH$ | 0,7 | 0,3 | 0,0 |
| TÄRPÄTTI | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| VESIHÖYRY | 26,0 | 5,8 | 0,0 |
| $N_2$ | 44,5 | 15,5 | 0,0 |
| $O_2$ | 11,8 | 4,7 | 0,0 |
| **Kokonaismäärä** | **100,0** | **37,1** | **6,7** |
| **Hajukaasujen rikki yhteensä** | | **kgS/ADt** | **12,6** |
| **Hajukaasujen sis. lämpömäärä** | | **MJ/ADt** | **750** |

Väkeviä hajukaasuja poltetaan myös meesauunissa ja erillispolttolaitoksissa. Poltettaessa hajukaasua meesauunissa ongelmana ovat hajukaasujen rikkiyhdisteet jotka aiheuttavat rikkipäästöjä, ja kohonneet $NO_X$-päästöt. Sekä meesauunin että erillispolton jälkeen on $SO_2$ otettava talteen pesurilla, jonka pesuliuos voidaan viedä soodakattilan liuotinsäiliölle, hyödyntää valkaisimolla massan hapotukseen, käyttää CTMP:n valmistuksessa tai johtaa viemäriin rikin poistamiseksi kierrosta.

Väkevien hajukaasujen poltto soodakattilassa on tullut mielekkääksi koska rikki voidaan suoraan ottaa talteen ilman erillistä polttouuni-kattilapesuriyhdistelmää, poltettaessa meesauunissa rikin talteenotto vaatisi myöskin pesurin. Lisäksi monet tehtaat ovat raportoineet muista käyttö-ongelmista poltettaessa väkeviä hajukaasuja meesauunissa, esimerkiksi pallon- tai renkaanmuodostumisesta, sekä kohonneista $SO_2$ ja $NO_X$-päästöstä.

Väkevien hajukaasujen polttoa soodakattilassa kannattaa harkita silloin kun lentotuhkalla on riittävästi kapasiteettia sitoa hajukaasunpoltosta tuleva rikki. Yleisesti soodakattilan $SO_2$-emissioon vaikuttavat pesän rikkikuorma ja pesän lämpötila, joka määräytyy pääasiassa lipeäkuormasta ja kuiva-ainepitoisuudesta. Näiden perusolosuhteiden lisäksi ajotavalla ja ilmajärjestelmän toiminnalla on vaikutusta $SO_2$-emissioon. Poltettaessa hajukaasuja soodakattilassa vastaava lisärikkikuorma tulee ottaa huomioon.

Väkevien kaasujen poltto edellyttää noin 70-74% mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta, jotta $SO_2$ päästöt eivät kasvaisi. Sähkösuodatintuhkan karbonaattipitoisuuden tulisi olla luokkaa 5-10 % mahdollisen $SO_2$:n aiheuttaman happaman vaikutuksen puskuroimiseksi. Happamat sulfaatit alentavat lentotuhkan tahmalämpötilaa ja aiheuttavat kerrostumia keitto-

pinnoilla ja ekonomaiserissa sekä korroosion lisääntymistä. $SO_2$ päästöjen lisääntymistä ei ole havaittu kattiloissa silloin, kun yllä mainitut perusedellytykset ovat toteutuneet. /5/

Hajukaasujen poltto soodakattilassa vaikuttaa rikki-natriumtaseeseen. Korvauskemikaalien määrä vähenee jos prosessi on ollut rikkialijäämäinen kuten esimerkiksi Ruotsissa Södra Cell Mörrumissa mutta tavallisesti hajukaasunpoltto lisää rikkiylijäämää, ja rikkiä joudutaan poistamaan sähkösuodattimen tuhkana. Tällöin menetetään myös natriumia, joka joudutaan korvaamaan rikittömässä muodossa hydroksidina tai karbonaattina. /6/

Väkevät hajukaasut sisältävät huomattavia määriä ammoniumtyppeä. Esimerkiksi stripperikaasussa on jopa 9 til-% typpeä, joten sen tai nesteytetyn metanolin poltto erillisuunissa tai meesauunissa voi johtaa merkittäviin $NO_X$-päästöihin. Emissiot voivat olla luokkaa 0,21 kg$NO_2$/ADt tai noin 11 - 14 % tehtaan kokonais $NO_X$-päästöistä.

Väkevien hajukaasujen ammoniakki on potentiaalinen $NO_X$:n lisälähde soodakattilalla, mutta $NO_X$:n muodostuminen riippuu lukuisista tekijöistä. Polttimen sijoituksella on merkittävä vaikutus $NO_X$-päästöihin. Käytännössä on havaittu, että jos poltin sijaitsee uunin alaosassa, missä ilmakerroin on alhainen, väkevien kaasujen ammoniakki voidaan polttaa ilman $NO_X$ emissioiden lisääntymistä. $NO_X$:n muodostuminen voidaan välttää valitsemalla polttimen ilmakerroin oikein myös silloin kun poltin sijaitsee lipeäruiskujen yläpuolella. Poltin suositellaan sijoitettavaksi kuitenkin lipeäruiskujen alapuolelle kaasujen viipymä-ajan maksimoimiseksi kattilassa. /5/

Poltettaessa väkeviä hajukaasuja on suositeltävaa että käytetään tukipolttoainetta, koska hajukaasujen määrä saattaa vaihdella suuresti sellutehtaan prosessista johtuen. Jatkuvaa ulkoisen tukipolttoaineen tarvetta voidaan harkita käytettäessä nesteytettyä metanolia.

Hajukaasujen poltosta soodakattilassa on julkaistu suosituksia, mm. BLRBAC on valmistelemassa omaa suositustaan. /7/

## 3.2 Tärpätti

Hajukaasuista on syytä poistaa tärpätti, koska se on räjähdysherkkä erittäin laajalla pitoisuusalueella, mikä aiheuttaa räjähdysvaaran keräilylinjassa. Lisäksi tärpätin räjähdysnopeus on monikymmenkertainen hajukaasuihin verrattuna. Väkevän hajukaasun syöttölinja tulee varustaa esimerkiksi pisaranerottimella ja liekinestimellä turvallisuus-syistä.

Ruotsissa on Sodahuskommittén tehnyt laitteistosuosituksen (Meddelande nr B 16) jossa mm. sanotaan että tärpätin polttolinja on oltava erillinen ja että polttolinja on kyettävä puhaltamaan tyhjäksi paineilman tai höyryn avulla. Soodakattilassa poltetaan tärpättiä Ruotsissa mm. Stora Enson Skutskärin tehtaalla nesteytettyyn metanoliin sekoitettuna.

## 3.3 Laimeat hajukaasut

Laimeat hajukaasut ovat koostumukseltaan samankaltaisia kuin väkevät hajukaasut. Laimeat hajukaasut ovat pitoisuuksiltaan räjähdysalueen alapuolella ja ne viedään poltettavaksi tertiääri- tai sekundääri-ilmana.

Laimeita hajukaasuja kerätään mm. seuraavista kohteista:

- hakesiilo
- keittimien pusku- tai purkusäiliö
- valkaisemattoman massan ja happidelignifioinnin pesurit
- happireaktori ja puskusäiliö
- oksanerotus ja saostuslaitteet
- eri suodos- ja massasäiliöt
- laiha- ja vahvalipeäsäiliöt
- soodakattilan sekoitussäiliö
- suovankeräily- ja suopasäiliö
- sekundäärilauhdesäiliöt
- joissakin tapauksissa myös kaustisoinnin säiliöt

Laimeiden kaasujen määrät uudessa tehtaassa ovat luokkaa 300-400 $m^3$-n/ADt eli 6-7 $m^3$-n/s. Vanhemmissa tehtaissa, joissa käytetään imusuotimia massan pesuun saattavat määrät olla jopa luokkaa 1500-2000 $m^3$/ADt. Tällöin kaasumäärien vienti kattilaan tertiääri-ilmana ei ole mahdollista, vaan ne joudutaan esimerkiksi eräässä Ruotsin tehtaassa sekoittamaan sekundääri-ilmaan.

Kaasujen rikkipitoisuus on vähäinen, 0,1-0,5 kgS/ADt, eivätkä kaasut normaalitilanteessa sisällä metanolia tai tärpättiä tullessaan soodakattilalle. Prosessista kerätyt kaasut ovat kuumia ja kosteita ja ne jäähdytetään erillisessä jäähdytysskrubberissa tai pintalauhduttimessa ennen johtamista soodakattilalle. Samalla lauhdutetaan mahdollinen tärpätti ja metanoli pois. Hakesiilon höngälle on oltava erillinen lauhdutus (tai jokin muu turvallinen tapa) tärpättiriskin takia sekä pölynpoisto ennen johtamista kaasun keräilyjärjestelmään. Myös tästä BLRBAC antaa erillissuosituksen. /7/

Laimeiden kaasujen ammonium pitoisuus on joitakin tuhansia ppm./8/.
Laimeat hajukaasut suositellaan vietäväksi kattilaan erillisten tertiääri-ilmasuuttimien kautta. /7/ Laimeiden kaasujen polton ei ole todettu vaikuttavan soodakattilan emissioihin.

Kaasujärjestelmään liittyy kuitenkin turvallisuusriski, koska tietyissä erikoistilanteissa kaasut saattavat joutua räjähdysalueelle, ellei riittäviä turvajärjestelyjä ole toteutettu. Turvajärjestelyistä tullaan julkaisemaan mm. BLRBAC:in ohje. /7/

## 3.4 Liuotinsäiliön hönkä

Nykyisin uusissa tehtaissa, jossa soodakattilan, meesauunin, erillisen hajukaasupolttimen ja mahdollisesti kuorikattilan savukaasut on viety yhteiseen piippuun, liuotinsäiliön höngän poisto on ainoa näkyvä kaasuvirta tehtaasta. Uusimmissa sellutehtaissa liuotinsäiliön hönkä on johdettu

soodakattilan tertiääri-ilmajärjestelmään yhdessä laimeiden hajukaasujen kanssa tai erillissuuttimien kautta. Hönkä esikäsitellään lauhduttavassa pesurissa vedellä tai heikkovalkolipeällä. Kiertoliuosta jäähdytetään epäsuorasti vedellä. Hönkä viedään esimerkiksi laihakaasujärjestelmään ennen pisaranerotinta ja kuumenninta. Höngän määrä on soodakattilan kapasiteetista riippuen 4-8 $m^3n/s$.

Liuotinsäiliön höngän koostumus muistuttaa laimeiden hajukaasujen koostumusta, eli hönkä sisältää pääosin ilmaa, vesihöyryä, pölyä, rikkidioksidia ($SO_2$) sekä pieniä määriä hajuyhdisteitä kuten rikkivetyä ($H_2S$), metyylimerkaptaania ($CH_3SH$), dimetyylisulfidia ($CH_3$-S-$CH_3$) ja dimetyylidisulfidia ($CH_3$-$S_2$-$CH_3$). Laimeisiin hajukaasuihin verrattuna liuotinsäiliön hönkä sisältää enemmän vesihöyryä ja pölyä. Liuotinsäiliön hönkä sisältää typpeä $NH_3$:na ja $N_2$:na. Höngän sisältämä metyylimerkaptaani, dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi ovat peräisin kaustisoinnissa käytetyistä sekundäärilauhteista.

Liuotinsäiliön höngän sisältämällä vedellä on vaikutus soodakattilan hyötysuhteeseen savukaasujen loppulämpötilan nousun myötä, mutta suurempi merkitys on erillisen päästö- ja valvontakohteen eliminoinnilla. Liuotinsäiliön höngälle tarvitaan varajärjestelmä tai -toimintatapa soodakattilan seisokkien ajaksi.

## 3.5 Suopa ja mäntyöljyn valmistuksen emävesi

Suopa palstoitetaan mäntyöljyksi rikkihapolla, klooridioksidilaitoksen jätehapolla tai seskvisulfaatilla. Emävesi palautetaan kemikaalikiertoon, jolloin natrium ja rikki saadaan talteen. Esihapotus voidaan suorittaa käyttämällä hiilidioksidia tai bisulfiittiliuosta, mitä saadaan erillisen hajukaasunpolton tai meesauunin $SO_2$-pesurilta. Esihapotuksen tarkoituksena on vähentää tehtaan rikki make-up määrää, sillä mäntyöljyn palstoitus on merkittävin rikkiä prosessiin lisäävä yksikköprosessi yhdessä klooridioksilaitoksen kanssa. Prosessiin tuleva rikkimäärä on luokkaa 2-3 kgS/ADt käytettäessä tuorehappoa ja siitä voidaan noin puolet korvata hiilidioksidilla tai bisulfiitilla. Käytettäessä jätehappoa tai seskvisulfaattia rikkimäärä on suurempi johtuen hapotuksen kannalta inertistä natriumsulfaatista. Emäveden alhaisen kuiva-ainepitoisuuden vuoksi se syötetään haihduttamon välilipeäsäiliöön.

Mäntyöljyn alhaisen markkinahinnan vuoksi on myös suopaa on poltetaan joillakin tehtailla soodakattilassa. Suopa syötetään sekoitussäiliöön tai polttolipeäpumpun imupuolelle. Suovan poltto lisää soodakattilan lämpökuormaa noin 4 %, olettaen että mäntyöljyn määrä on noin 30 kg/ADt ja sellun tuotanto on 1500 ADt/d. Mäntyöljyn lämpöarvo on noin 37 MJ/kg. Tasaisella suovan laadulla ja määrällä ei suovan poltossa ole ongelmia. Suopa sisältää pääasiassa hartsi- ja rasvahappojen natriumsuoloja ja mustalipeäjäänteitä, eikä sen vaikutuksista kattiloiden emissioihin suopaa poltettaessa ole raportoitu. Tosin sillä on merkitystä tehtaan rikkitaseeseen, kun rikkihapon käyttö vähenee.

## 3.6 Klooridioksidilaitoksen jäte ja lisäkemikaalit

Klooridioksidilaitoksen sivutuotteet: jätehappo, seskvisulfaatti tai natriumsulfaatti sisältävät klooridioksidin valmistuksessa käytetyt rikkikemikaalit ja kloraatista ja mahdollisesti natriumkloridista peräisin olevan natriumin. Perinteisesti ko. sivutuotteita on käytetty sulfaattiprosessin lisäkemikaalina, koska sisältö on natriumsulfaattia ja rikkihappoa. Klooridioksidiprosessien kehitykseen on vaikuttanut siirtyminen ECF-valkaisuun, joka ei periaatteessa salli klooria klooridioksidiliuoksessa sekä samanaikaisesti sivutuotteen määrän vähentäminen, koska vesikiertojen sulkeutuessa ja kaasupäästöjä pienennettäessä prosessiin ei enää mahdu rikkiä. Tärkeimpien klooridioksidin valmistusmenetelmien raaka-aineet ja sivutuotteet on esitetty taulukossa 3-3.

Käytännössä osa sivutuotteista joudutaan johtamaan jätevesien neutralointiin, koska rikkitase ei salli sen käyttämistä make-up kemikaalina. Jotkut tehtaat joutuvat poistamaan joko sähkösuodattimen tuhkaa tai skrubberiliuoksia rikin poistamiseksi kierrosta. Natriumtase tasapainotetaan käyttämällä rikitöntä lisäkemikaalia esim. lipeää tai soodaa.

Tyypillinen uuden tehtaan rikki-natriumtase on esitetty taulukossa 3-4.

**Taulukko 3-3:** Klooridioksidin valmistuksen raaka-aineet ja sivutuotteet sekä vaikutus tehtaan rikki-natriumtaseeseen käytettäessä 52 kg akt.Cl/ADt klooridioksidia valkaisussa

| RAAKA-AINEET t/t$ClO_2$/ Prosessi | Math-ieson | R3 SVP | R3H | R5 | R6 | R7 | R8 SVP-meth. | R10 SVP-SCW | HP-A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NaClO_2$ | 1,75 | 1,63 | 1,63 | 1,75 | | 1,64 | 1,64 | 1,64 | 1,7 |
| NaCl | | 0,97 | | | | 0,29 | | | |
| $H_2SO_4$ | 1,55 | 1,57 | 0,75 | | | 0,42 | 1,0 | 0,80 | 2,1 |
| HCl | | | 0,60 | 1,19 | | | | | |
| $SO_2$ | 0,65 | | | | | 0,38 | | | |
| $CH_3OH$ | | | | | | | 0,15 | 0,15 | |
| $Cl_2$ | | | | | 0,70 | | | | |
| $H_2O_2$ | | | | | | | | | 0,3 |
| SIVUTUOTTEET | | | | | | | | | |
| $Na_2SO_4$ | 1,17 | 2,27 | 1,09 | | | 1,45 | 1,09 | 1,08 | 1,13 |
| $H_2SO_4$ | 1,74 | | | | | | 0,25 | | 1,32 |
| $Cl_2$ yhteensä | 0,06 | 0,61 | 0,60 | 0,63 | 0,20 | 0,20 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| $Cl_2$ liuoksessa | 0,06 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| VAIKUTUS TASEESEEN | | | | | | | | | |
| kg$ClO_2$ /ADt | 19,3 | 16,1 | 16,1 | 15,9 | 18,4 | 18,4 | 19,6 | 19,6 | 19,6 |
| kgS/ADt | 16,1 | 8,2 | 3,9 | - | - | 6,0 | 6,4 | 4,8 | 13,4 |
| kgNa/ADt | 7,3 | 11,8 | 5,7 | - | - | 8,6 | 6,9 | 6,9 | 6,3 |

**Taulukko 3-4:** Esimerkkitehtaan rikki-natriumtase. /3/

| **rikki-natrium-tase** | | | **Kuiva kaasu** | |
|---|---|---|---|---|
| **Häviöt:** | **kgNa/ADt** | **kgS/ADt** | **mg/m3n** | **m3n/ADt** |
| Pesuhäviöt | 1,94 | 0,41 | | |
| Vuodot | 2,94 | 0,62 | | |
| Suopa | 0,00 | 0,00 | | |
| Soodakattila $SO_2$ | 0,00 | 0,44 | 150 | 5 900 |
| Soodakattila $H_2S$ | 0,00 | 0,03 | 5 | 5 900 |
| Soodakattila partikkelit | 0,09 | 0,05 | 40 | 5 900 |
| Liuotinsäiliö TRS | 0,00 | 0,00 | 5 | 700 |
| Liotinsäiliö partikkelit | 0,06 | 0,04 | 250 | 700 |
| Meesauuni $SO_2$ | 0,00 | 0,06 | 100 | 860 |
| Meesauuni $H_2S$ | 0,00 | 0,02 | 20 | 860 |
| LVHC kaasunpoltto $SO_2$ | 0,00 | 0,03 | 150 | 420 |
| LVHC kaasunpoltto TRS | 0,00 | 0,00 | 5 | 420 |
| HVLC kaasupäästöt | 0,00 | 0,10 | | |
| **Häviöt yhteensä:** | 5,02 | 1,80 | | |
| **Kaasumaiset rikkiemissiot kgS/ADt** | | 0,71 | | |
| | | | | |
| **Lisäys:** | **kgNa/ADt** | **kgS/ADt** | | |
| $H_2SO_4$ (mäntyöljyn palstoitus) | 0,00 | 2,29 | | |
| Puu ja vesi | 0,00 | 0,70 | | |
| Öljy (1% rikkiä) | 0,00 | 0,38 | | |
| $MgSO_4$ | 0,00 | 0,53 | | |
| NaOH (pesurille) | 3,16 | 0,00 | | |
| Seskvisulfaatti | 3,98 | 3,67 | | |
| **Lisäykset yhteensä** | 7,14 | 7,57 | | |
| **Rikkiylimäärän poisto** | | | | |
| Seskvisulfaatti (D0) | 1,84 | 1,70 | | |
| Pesurineste (90% bisulfiitti) | 4,31 | 4,00 | | |
| **Ylijäämä/Alijäämä** | **-4,04** | **0,06** | | |
| -$Na_2SO_4$ lentotuhkasta | 0,00 | 0,00 | | |
| -NaOH kaustisointiin | 4,04 | | | |
| NaOH korvaus yht.: | 7,20 | | | |
| **NaOH-korvaus kg NaOH/ADt** | **12,53** | | | |
| **Lentotuhkan poisto kg/ADt** | **0,00** | | | |

LVHC: Low Volume, High Concentrate
HVLC: High Volume, Low Concentrate

Esimerkissä vain osa klooridioksidilaitoksen seskvisulfaatista (R8-menetelmän sivutuote) on otettu talteen. Osa on käytetty valkaisun $D_0$-vaiheessa pH:n säätöön.

Klooridioksidilaitoksen sivutuotteen klooripitoisuus on alhainen ja sen prosessiin tuoma määrä on nykyisin luokkaa 0,2 kg Cl/ADt. Lisäkemikaalina käytetyn NaOH:n kloorimäärä on normaalisti 0,3-0,4 kg Cl/ADt. Diafragmamenetelmällä valmistettu lipeä sisältää noin 20 kg NaCl/t NaOH, mikä vastaisi yllä olevassa tase-esimerkissä noin 0,12 kg Cl/ADt. /9/

Huomattavampi kloorilähde Pohjois- ja Etelä Amerikan ja Iberian niemimaan tehtaissa on puu, jonka mukana saattaa tulla jopa 2,4-9,8 kg Cl/ADt. Skandinaviassa puun klooripitoisuus on huomattavasti pienempi 0,4-1,6 kg/ADt.

## 3.7 Bioliete

Riippuen tehtaan jäteveden viemäröintijärjestelmästä ja puhdistusprosessista voidaan myös jätevesipuhdistamon bioliettä johtaa soodakattilaan poltettavaksi mustalipeän joukossa. Rajoittavana tekijänä ovat esimerkiksi eri alumiinisuolat ja kloori, joita ei haluta soodakattilaan. Menetelmä on kiinnostava biolietteen hävitystapa, koska sen poltto kuorikattilassa ei ole mielekästä, sillä biolietteen mekaaninen vedenerotus on vaikeaa. Se pitää sekoittaa kuitulietteeseen ja puristamalla päästään tyypillisesti 25-30 % kuiva-ainepitoisuuteen, kun pelkkä kuituliete voitaisiin puristaa yli 40 % kuiva-ainepitoisuuteen.

Bioliete sisältää pääasiassa orgaanista kuollutta bakteerimassaa. Lietteen kuiva-ainepitoisuus puhdistamolla on 5-15 g/l ja se on sakeutettava esimerkiksi lingolla noin 10 % kuiva-ainepitoisuuteen ennen sekoittamista laihamustalipeään. Biolietteen vesifaasi sisältää jäteveden epäorgaanisia liuenneita aineita ja valkaisusta peräisin olevat kloorit, jotka tunnetusti aiheuttavat tukkeutumis- ja korroosio-ongelmia mm. soodakattilassa.

Biolietteen määrä nykyaikaisessa sellutehtaassa on luokkaa 5-10 kg/ADt ja sen kloorimäärä linkouksen jälkeen on alhainen, noin 10-20 g Cl/ADt. Arvio sisältää vain ECF -valkaisun kloorin. Taulukossa 3-5. on esitetty Metsä-Botnian biolietteen koostumus.

Metsä-Botnian Kemin tehtailla biolietteestä poistetaan suurin osa vedestä mekaanisesti linkoamalla noin 0,5 - 1 % kuiva-ainepitoisuudesta noin 10 % kuiva-ainepitoisuuteen, jonka jälkeen liete kuumakäsitellään alkalilla ja johdetaan haihduttamolle sekoitettavaksi mustalipeän joukkoon. Tämä aiheuttaa lievää lämmönsiirtokertoimen alenemista joka osaltaan kasvattaa haihdutinyksiköiden lämpötilaeroja loppupäässä. Kemikaalikierrossa olevien alkuaineiden määrä ei ole muuttunut. /10/.

Kemissä biolietemäärä on 8-15 t/d, mikä on noin 0,5 % mustalipeän kuiva-aineesta. Biolietteen koostumus Kemissä on esitetty taulukossa 3-5.

**Taulukko 3-5.:** Metsä-Botnia Kemin tehtaan biolietteen koostumus. /11/

| | | |
|---|---|---|
| Hiili | % | 47 |

| | | |
|---|---|---|
| Vety | % | 6,0-6,5 |
| Typpi | % | 3,4-4,2 |
| Rikki | % | 1,2-2,2 |
| Natrium | g/kg k.a. | 4,3-5,0 |
| Kalium | g/kg k.a. | 1,6-3,2 |
| Kalsium | g/kg k.a. | 9,0-15 |
| Fosfori | g/kg k.a. | 5,5-8,2 |
| Alumiini | g/kg k.a. | 3,7-5,0 |
| Rauta | g/kg k.a. | 3,0-3,3 |
| Mangaani | g/kg k.a. | 0,2-2,2 |
| Magnesium | g/kg k.a. | 2,1-3,1 |
| Pii | g/kg k.a. | 11,9-16,0 |
| Tuhka | % | 10-20 |

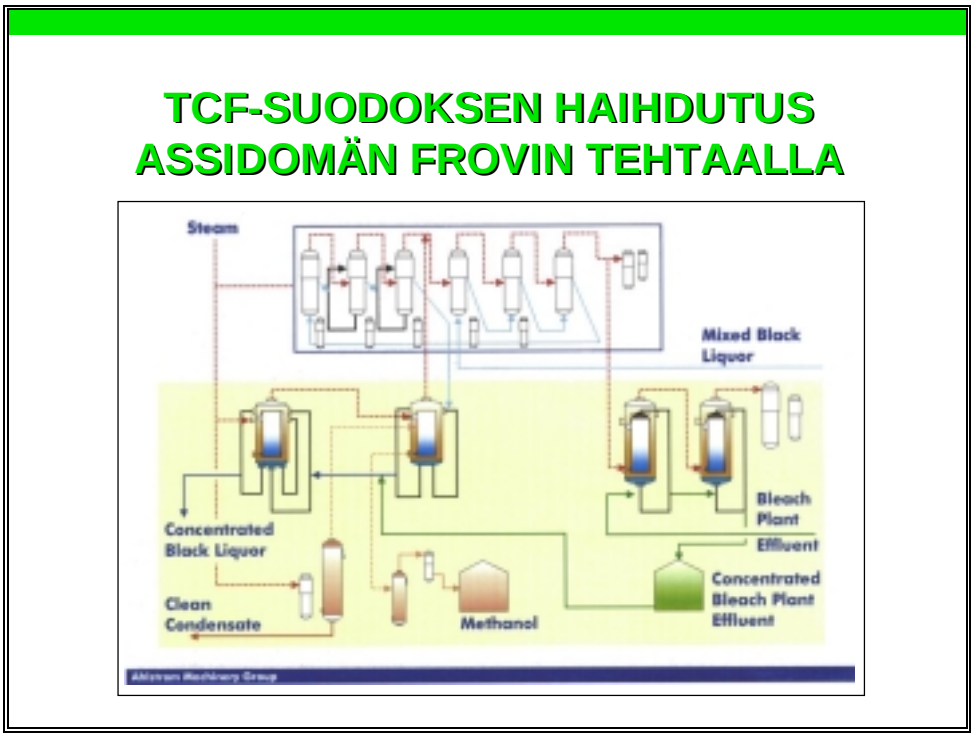
Biolietteen polton raportoitiin lisäävän polttolipeän typpikuormaa on noin 25 – 50 % verrattuna tyypillisen sekapolttolipeän typpikuormaan. Lisäänty-nyttä typpivirtaa ei tosin pystytty havaitsemaan ilmanpäästöistä eikä sulasta. /12/

## 3.8 Valkaisusuodokset

Valkaisusuodosten talteenotto liittyy vesikiertojen sulkemiseen ja jäteveden liuenneiden haitta-aineiden vähentämiseen. Kehitys sai alkunsa 1990-luvun alun dioksiinikeskustelusta USA:ssa, jolloin tavoitteeksi asetettiin valkaisujätevesien eliminointi eli niin sanottu TEF - konsepti (Totally Effluent Free). Tavoitetta pidettiin yllä myös esimerkiksi Ruotsissa, jossa haluttiin viivyttää biologisten puhdistamojen rakentamista. Tänä päivänä biologinen puhdistus on tunnustettu vaihtoehto jäteveden orgaanisen kuorman (COD) vähentämiseksi.

Monet tehtaat kuitenkin tähtäävät yhä suljetumpaan vesikiertoon ja ottavat osan valkaisusuodoksista talteen vastavirtapesun kautta. Tämä on tyypillistä TCF-massaa valmistavissa tehtaissa, kun suodokset eivät sisällä klooria. Esimerkiksi Metsä-Rauma ja Ruotsalaiset TCF-tehtaat ottavat talteen alkalisuodoksen. AssiDomän Frövi ottaa talteen sekä alkalisuodoksen että Q-vaiheen suodoksen, joka esihaihdutetaan jätelämpöhaihduttimissa ja sekoitetaan mustalipeään konsentraattorissa (kuva 3/1). TCF-valkaisun osuus on vain noin kolmannes tuotannosta. Tässä tapauksessa ei ole raportoitu merkittävistä ongelmista soodakattilalla, mutta on luonnollista että vierasaineita rikastuu kiertoon ja niitä poistuu joko jätevesien tai kiinteiden jätteiden muodossa.

**Kuva 3/1.:** TCF-suodoksen haihdutus ja talteenotto AssiDomän Frövi'n tehtaalla /2/

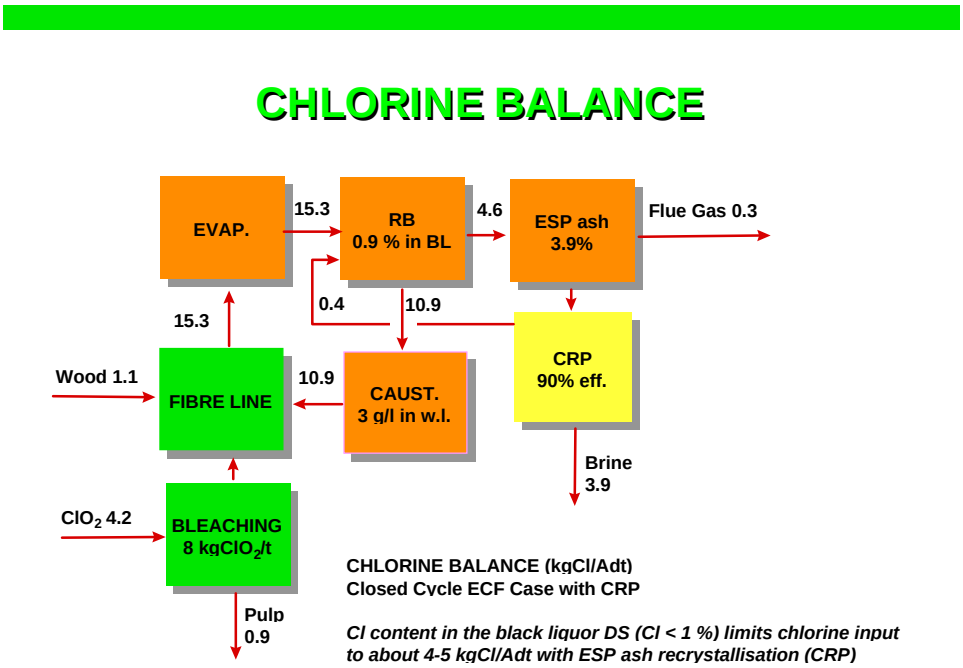



Myös useat ECF-tehtaat käyttävät alkalista suodosta happivalkaisun jälkeisellä pesurilla. Tällä tavalla ei kuitenkaan orgaanista liuennutta ainetta saada talteen samassa suhteessa kuin veden käyttö vähenee, koska avoimen happaman vaiheen suodoksessa poistuva liuenneen aineen määrä lisääntyy. MoDo Husum, Södra Cell Värö ja Union Camp Franklin käyttävätkin suoraa vastavirtapesua, jolloin valkaisun vesikierto on hyvin suljettu. Champion International Cantonissa yhden valkaisulinjan vesikierto on lähes täysin suljettu. Valkaisimolla käytetään ioninvaihtoon perustuvaa laitetta metallien (Ca, Mg, Mn ja Fe) poistoon (MRP). Klooria ja kaliumia poistetaan soodakattilan sähkösuodatintuhkasta haihdutukseen perustuvalla uudelleenkiteytyksellä (CRP = Chloride Removal Process). $Na_2SO_4$:n talteenottoaste tuhkasta on noin 80 % ja kaliumin talteenotto noin 50 %. Kierroltaan suljettu valkaisimo edustaa noin 50 % tuotannosta ja voidaan arvioida, että poistettu kloorimäärä vastaa soodakattilan kannalta noin 2 kg Cl/ADt.

Edellytyksenä valkaisun vesikierron sulkemiselle ECF-tehtaissa on kloorin ja kaliumin poisto lipeäkierrosta, koska näiden aineiden rikastuminen tunnetusti aiheuttaa kattilan lämpöpintojen likaantumista ja korroosiota. Tulistuslämpötilaa ja painetta joudutaan rajoittamaan, mikä vaikuttaa energiantalteenottoon ja sähköntuotantoon.

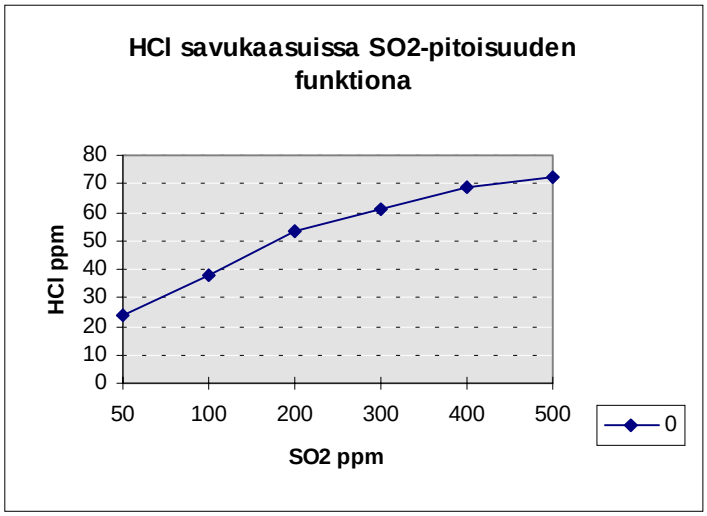
Sähkösuodatintuhkan klooripitoisuus riippuu mustalipeän klooripitoisuudesta. Hyväksyttävänä pitoisuutena - ilman erityistoimenpiteitä kattilakonstruktioissa - voidaan pitää noin 0,5 - 1,0 % mustalipeässä, kloori rikastuu sähkösuodinkierrossa noin 1,2 - 2,4-kertaiseksi jolloin se on tuhkassa saattaa olla esimerkiksi 4 %. Tuhkan pitoisuus rajoittaa poistettavan kloorimäärän tasolle noin 4-5 kg Cl/ADt, mikä vastaisi valkaisimolla noin 8-10 kg $ClO_2$/ADt (20-25 kg aktCl/ADt) klooridioksidin käyttöä, jos kierto on täysin suljettu. Tämä on sinänsä modernissa ECF-valkaisussa mahdollista, mutta klooridioksidin käyttöä joudutaan merkittävästi rajoittamaan käyttämällä happikemikaaleja. Yllä esitettyyn case-esimerkkiin liittyvä klooritase on esitetty kuvassa 3/2.

**Kuva 3/2.:** Klooritase (Chlorine Balance) /3/




Kuvassa savukaasujen mukana poistuva HCl määrä on 0,3 kg Cl/ADt, mikä vastaa savukaasujen HCl pitoisuutta noin 30 ppm ja $SO_2$-pitoisuutta noin 75 ppm ja vahvalipeän kuiva-ainetta 65-70 %. Kuiva-ainepitoisuuden noustessa HCl savukaasuissa vähenee, eikä tätä poistumisreittiä voida hyödyntää. Husumissa poistetaan suolahappoa soodakattilan savukaasuista erityisellä skrubberilla. HCl pitoisuus riippuu savukaasujen $SO_2$-pitoisuudesta kuvan 3/3. mukaisesti:

**Kuva 3/3.:** Soodakattilan savukaasun HCl pitoisuus $SO_2$-pitoisuuden funktiona /14/




**Taulukko 3-6.:** Valkaisusuodosten koostumus /13/

| | | Hapan suodos | Alkalinen suodos |
|---|---|---|---|
| Volyymi | $m^{3/}$ADt | 5,0 | 5,0 |
| Kuiva-ainetta | $g/m^3$ | 3000 | 4000 |
| Kuitua | " | 15 | 15 |
| Haihtuvia aineita | " | 150 | 170 |
| Kuiva-aineen tuhka | % | 55 | 60 |
| Happamuus | pH | 3,0 | 11,0 |
| Lämpötila | °C | 65 | 75 |
| Ionipitoisuus | | | |
| - Kloori | $g/m^3$ | 600 | 350 |
| - Sulfaatti | " | 300 | 300 |
| - Karbonaatti | " | 30 | 350 |
| - Oksalaatti | " | 35 | 100 |
| - Silikaatti | " | 10 | 20 |
| - Natrium + kalium | " | 500 | 1200 |
| - Magnesium | " | 40 | 20 |
| - Kalsium | " | 120 | 20 |
| - Barium | " | 1 | 0 |
| - Rauta | " | 2 | 1 |

Valkaisusuodosten tyypilliset analyysit on esitetty taulukossa 3-6. Voidaan havaita, että kuiva-aineen määrä on sinänsä pieni 30-50 kg/ADt ja se on 50-55 % epäorgaanista ainetta, joten kuiva-aineen lämpöarvolla ei ole merkittävää vaikutusta kattilassa. Tärkein merkitys ajateltaessa suljettua kiertoa on kattilan kannalta kloorilla ja kaliumilla. Vierasaineet häiritsevät valkaisua kulkeutuessaan massan mukana takaisin valkaisuun käytettäessä vastavirtapesua. Tällöin joudutaan vierasaineita poistamaan valkaisu-suodoksista esim. haihduttamalla. Esihaihdutustapauksessa konsentraatti viedään suoraan haihduttamolle ja mustalipeän mukana polttoon.

## 3.9 Kuorimojätevesi

Kuorimon jätevesikuormituksen vähentämistoimenpiteistä merkittävin on siirtyminen ns. kuivakuorintaan, jolloin vettä ei käytetä muuhun kuin puiden pesuun ennen ja jälkeen kuorinnan. Vesikierto voidaan sulkea poistamalla kiintoaine vedestä, koska liuenneen aineen muodostuminen on vähäistä. Talvella puiden sulatus vaatii kuitenkin erityisen sulatuskuljettimen käyttöä, jossa puut sulatetaan lämpimällä vedellä. Jos sulatusvesikiertoon tuodaan lämpöä lämmönsiirtimellä tai suoralla höyryllä, vesikierto on suljettu, mutta kiertoon tulee vettä lähinnä jään ja tiivistevesien mukana. Kuoripuristinvedet pitää poistaa kierron pitämiseksi puhtaana, koska ne sisältävät hartsihappoja, tanniineja ja muita haitta-aineita, joita on vaikea poistaa kemiallisella saostuksella tai biologisella puhdistuksella.

Kuorimon vesikierron sulkemisella alennetaan noin 15-20 % tehtaan COD-kuormaa ja 20-25 % tehtaan fosforikuormaa puhdistamolle. Kuori-puristinveden haihdutus ja talteenotto on toteutettu Stora Enson Varkauden tehtaalla, jossa puunkäsittelyn kapasiteetti on 4000 k-$m^3$/d Kuoripuristinvesi esihaihdutetaan noin 1 %:sta noin 15-20 % kuiva-ainepitoisuuteen ja konsentraatti 0,5-1,0 l/s sekoitetaan laihamustalipeään. Esihaihdutuksen lauhde käytetään kuorimon tiivistevetenä. Konsentraatin kuiva-ainemäärä vastaa noin 0,003-0,004 kg/k-$m^3$ puuta. Laskettuna sellutehtaalle se merkitsee vain noin 20 kg(ka)/ADt. Ruotsissa mm. Obbola, Munksund ja Lövholmen sekoittavat kuoripuristusveden hakkeeseen, jolloin sen liuennut aine joutuu keiton ja pesun kautta myös mustalipeään.

VTT:n tutkimusten mukaan /15/ Varkauden kuorimojätevesikonsentraatti sisälsi 24 % liukenematonta kiintoainetta, 64 % orgaanista liuennutta ainetta ja 12 % epäorgaanista ainetta. Typpeä oli 0,7 % ja fosforia 0,2 % kuiva-aineesta. Määrät ovat merkittäviä - 140 g N/ADt ja 40 g P/ADt - mutta Varkaudessa on käytössä märkäkuorinta mikä liuottaa huomattavasti enemmän fosforia kuin kuivakuorinta, jonka jätevesissä on todettu olevan 8-10 g P/ADt. Merkittävin vaikutus kierron kannalta on fosforilla, joka rikastuu meesakiertoon. Fosfori on poistettava meesakierrosta joko sähkösuodatintuhkan tai viherlipeäsakan mukana, jos meesaa käytetään sakkasuotimen precoat-aineena.

## 3.10 CTMP-jäteliemi

CTMP-massaa valmistetaan paperi- ja kartonkitehtaiden yhteydessä käytettäväksi kartongin valmistukseen (mm. Stora Enso Kaukopää ja

Skoghall). Markkinamassaa valmistetaan hygieniatuotteisiin (mm. Lielahti) ja paperimassaksi (mm. Millar Western Meadow Lake) tai kartongin valmistukseen (mm. Stora Enso Fors). Yhteistä yllä mainituille tehtaille on mekaaniselle massalle alhainen 80-95 % saanto ja suuri jätevesikuormitus. Liemen COD vaihtelee 100-200 kg/ADt, mikä on noin kymmenkertainen nykyaikaiseen sulfaattitehtaaseen verrattuna. Prosessikemikaaleina käytetään natriumsulfiittia, natriumhydroksidia ja peroksidia sekä vesilasia ja DTPA:a peroksidivalkaisussa.

Millar Westernin Meadow Lake toteutti ensimmäisenä vesikierroltaan suljetun massatehtaan, joka tuottaa noin 200 000 ADt/a APMP (Alkaline Peroxide Mechanical Pulp) markkinamassaa. Keittoliuos ei sisällä rikkiä. Jätevesi haihdutetaan MVR-haihduttamossa ja noin 70 % konsentraatti poltetaan erillisessä noin 200 tDS/d. soodakattilassa Soodasula jäähdytetään ja valetaan harkoiksi, joita yritetään myydä. Sulan mukana poistuvat myös vierasaineet kierrosta, koska varsinaista kemikaalien talteenottoa ei ole. Kuiva-aineen ylempi lämpöarvo on noin 14 MJ/kg. Potentiaaliset ongelmia aiheuttavat vierasaineet ovat kalsium, magnesium ja pii. Ongelmat ovat olleet lähinnä haihduttamon likaantumisessa. Pii, joka on peräisin vesilasista (Na-silikaatti) saattaisi aiheuttaa ongelmia sellutehtaan kierrossa.

Stora Enson Forsin tehdas tuottaa noin 125 000 t/a CTMP massaa käyttämällä natriumsulfiittia prosessikemikaalina. CTMP-laitos on integroitu kartonkitehtaaseen. Noin 6 $m^3$/ADt CTMP-suodosta otetaan talteen ja haihdutetaan jauhimien jätelämmöllä 7-vaiheisessa haihduttamossa noin 1,0 %:sta 40-50 %:iin. Konsentraatti viedään Skuskärin tai Norrsundetin tehtaalle poltettavaksi mustalipeän kanssa, koska sitä ei voida polttaa Forsin kuorikattilassa korkean Na-pitoisuuden johdosta. Konsentraatin määrä on noin 25 tDS/d. Prosessissa ei käytetä siilikaattia peroksidivalkaisussa.

Konsentraatti sisältää pääasiassa orgaanisia aineita ja natriumsulfaattia, analyysi on esitetty taulukossa 3-7.

**Taulukko 3-7.:** CTMP-suodoksen analyysi /16/

| | | |
|---|---|---|
| pH | | 6,2-8 |
| Kiintoaine | g/l | 1,1-2,2 |
| Kuiva-aine | g/l | 0,4-1,2 |
| COD | g/l | 2-9 |
| Asetaatti/propionaatti | mg/l | 300-1000 |
| Metanoli | g/l | 30-90 |
| Oksalaatti | mg/l | 4-20 |
| Rikki | mgS/l | 170-400 |
| Kloori | mg/l | 10-20 |
| Kalsium | mg/l | 23-50 |
| Natrium | mg/l | 340-1400 |

## 3.11 Paperitehdasjätevesikonsentraatti

Paperitehtaan jätevesien haihdutusta ja konsentraatin polttoa on tutkittu haihduttamotoimittajien toimesta. Haihdutus sellutehtaan mustalipeä-haihduttamon jätelämmöllä on toteutettu Stora Enson Kotkan tehtaalla, missä myös konsentraatti sekoitetaan mustalipeään ja poltetaan soodakattilassa. Paperitehdasjätevesikonsentraatti on itse asiassa TMP-suodosta, joka haihdutetaan 0,35 %:sta noin 5-8 %:ksi. Puhdas lauhde käytetään MFC paperikoneella. Kehitystyön tavoitteena on sulkea paperitehtaan vesikierto ajamalla paperikoneen suodokset vastavirtaan massaosastolle, josta ulosotettava jätevesi haihdutetaan ja tuotettu puhdas vesi käytetään koneen suihkuvetenä. Haihduttamolle menevä määrä on nykyisin noin 30 l/s ja konsentraatin määrä noin 2 l/s. Konsentraatin määrä on varsin pieni verrattuna mustalipeän kuiva-ainemäärään. Myös vierasaineiden ainevirrat ovat pieniä, mikä on luettavissa taulukosta 3-8. Ainoastaan kalsiumia on konsentraattivirrassa enemmän kuin mustalipeässä. Ainevirtojen suhteita arvioitaessa pitää tietysti ottaa huomioon paperin ja sellun tuotantomäärät. Kotkassa MFC paperituotanto on noin 130 000 t/a ja sellutuotanto noin 115000 t/a. TMP-suodoksesta haihdutetaan vain noin 50 %.

Useimmat paperitehtaat puhdistavat jätevetensä biologisella puhdistuksella ja haihdutusta voidaan käyttää massaosaston väkevien vesien, kuten CTMP, erilliskäsittelyyn. Myös siistaamon jäteveden haih-dutusta on tutkittu, mutta se on vielä liian kallis menetelmä verrattuna biologiskemialliseen puhdistukseen ja tullee kysymykseen lähinnä silloin kun veden saatavuus on rajallinen, esim. Thaimaassa ja Saudi-Arabiassa. Joka tapauksessa paperitehdaskonsentraatit sisältävät huomattavia määriä alkalia ja niiden poltto paperitehtaan kuori tai lietekattilassa ei ole mahdollista vaan vaaditaan erikoinen uuni tai soodakattila. Esimerkiksi siistaamon jätevesikonsentraatin natriumpitoisuus on luokkaa 15-20 %. Toisaalta siistaamojätevesikonsentraatin poltto soodakattilassa merkitsisi huomattavia vierasainemääriä, erityisesti raskasmetalleja.

**Taulukko 3-8:** TMP:n jätevesikonsentraatin ainevirrat verrattuna mustalipeään Kotkan tehtailla /17/

| Mustalipeä 15% | % Kuiva-aineesta | Virtaus g/s |
|---|---|---|

| TMP-kons. 8% | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Mustalipeä | TMP kons. | Mustalipeä | TMP kons. |
| Kuiva-aine | | | 7260 | 118 |
| Tuhka | 60 | 57 | 4360 | 67 |
| Vesi | | | 42150 | 1350 |
| C | 31 | 27 | 2250 | 32 |
| H | 3,5 | 3,6 | 250 | 4,3 |
| P | 0,01 | 0,05 | 0,4 | 0,05 |
| N | 0,1 | 0,57 | 7 | 0,7 |
| Na | 24 | 17 | 1730 | 19,5 |
| Cl | 0,4 | 1 | 27 | 1,2 |
| K | 1,6 | 0,7 | 114 | 0,8 |
| Ca | 0,01 | 1 | 0,9 | 1,2 |
| S | 4 | 9 | 290 | 10,6 |
| Mg | 0,01 | 0,19 | 0,7 | 0,2 |
| Si | 0,09 | 0,44 | 6,6 | 0,5 |
| Mn | 0,01 | 0,1 | 0,4 | 0,1 |
| MJ/kg k.a. | 12,6 | 11,1 | | |

# 4 SOODAKATTILAN PÄÄSTÖT

## 4.1 Päästörajoitukset

Uusi ympäristönsuojelulaki tulee merkitsemään yhtenäislupaa, joka korvaa nykyisen vesi-, ilma-, jätehuolto ym luvat meillä ja koko EU:n alueella. Uudistuksen keskeisenä lähtökohtana on ollut ympäristön pilaantumisen ja päästöjen vähentämisen yhtenäistämiseksi annettu IPPC-direktiivi, joka on saatettava jäsenvaltioissa voimaan lokakuussa 1999. Direktiivin mukaan viranomaisten on annettava lupa perustuen parhaaseen mahdolliseen tekniikkaan (BAT). Direktiivistä on julkaistu erillinen dokumentti. /18/ Dokumentissa määritellään käytössä olevat tekniset vaihtoehdot, joita voidaan pitää BAT:na ja niillä saavutettavat päästömäärät. BAT perustuu unionin alueella toimiviin parhaisiin referenssilaitoksiin. Luvat on uusittava direktiivin mukaisiksi vuoden 2007 loppuun mennessä. Lupien käsittelyä varten perustetaan kolme ympäristölupavirastoa. Emissioiden vaihtelurajat käytettäessä BAT:ia on esitetty taulukossa 4-1.

**Taulukko 4-1:** Sulfaattisellutehtaiden emissiot vuosikeskiarvona käytettäessä parasta mahdollista tekniikkaa /18/ verrattuna Suomen tehtaiden painotettuun keskiarvoon vuonna 1998.

| | **Partikkelit** | **$SO_2$** | **$NO_x$** | **TRS** |
|---|---|---|---|---|
| | **kg/ADt** | **kgS/ADt** | **kg$NO_2$/ADt** | **kgS/ADt** |
| BAT | 0,2-0,45 | 0,2-0,4 | 1,0-1,5 | 0,1-0,3 |
| Suomessa | 0,70 | 0,29 | 1,60 | 0,41 |

Nämä emissiotasot viittaavat sellun osuuteen sisältäen soodakattilan, meesauunin ja hajukaasun polton sekä mahdolliset hajupäästöt, mutta eivät sisällä kuorikattilan emissioita.

Suomen soodakattiloiden ilmansuojelupäätösten emissiorajat on esitetty liitteessä I.

USA:ssa EPA:n Cluster Rule säännökset rajoittavat emissioita sekä veteen että ilmaan. Sellutehtaiden polttolaitoksia (soodakattilat, soodasulan liuotinsäiliöt ja meesauunit) koskeva osa MACT II (Maximum Achievable Control Technology II) on julkaistu helmikuussa 1998 ja on voimassa helmikuun alusta 1999. Se rajoittaa partikkelien (PM), partikkelimuodossa olevien HAP (Hazardous Air Pollutants) ja kokonaisorgaanisten kaasumaisten (TGO) HAP yhdisteiden emissioita kemiallisten massatehtaiden polttolaitoksista. MACT II emissiorajat on esitetty taulukossa 4-2.

**Taulukko 4-2:** MACT II:n emissiorajat sellutehtaiden polttolaitoksille /24/

| | **PM HAP STANDARD** | **TGO HAP STANDARD** |
|---|---|---|

| | Nykyinen | Uudet tehtaat | Nykyinen | Uudet tehtaat |
|---|---|---|---|---|
| Soodakattila | PM≤100 mg/m$^3$ @8% $O_2$ | PM≤34 mg/m$^3$ @8% $O_2$ | - | ≤11 g/t ka |
| Liuotinsäiliö | PM≤90 g/t ka or: PM HAP ≤620 mg/t ka | PM≤ 54g/t ka | - | - |
| Meesauuni | PM≤153 mg/m$^3$ @10% $O_2$ | PM≤23 mg/m$^3$ @10% $O_2$ | - | - |

MACT II käsittelee polttolaitosten päästöjä. MACT II määräyksistä voidaan tehdä seuraavat johtopäätökset:

- MACT II ei ota kantaa HCl:ään (HAP yhdiste), koska ei ollut selkeää tietoa HCl päästöjen vähentämisen terveyshyödyistä

- MACT II ei rajoita konventionaalisia $SO_2$- ja $NO_x$-päästöjä nykytilanteeseen verrattuna

- Metanolia on käytetty koko orgaanisen HAP emission sijaismittarina sulfaatti- ja soodatehtaissa

- THC (Total Hydrocarbon) on HAP emission sijaismittari puolikemiallisissa tehtaissa

Tarkimmat määräykset HAP-yhdisteille on esitetty Saksassa Rosenthalin sellutehtaalle taulukossa 4-3.

**Taulukko 4-3:** Rosenthalin (Saksassa) sellutehtaan emissiorajat /24/

| | | Soodakattila | Meesauuni | Väkevät hajukaasut poltto |
|---|---|---|---|---|
| $SO_2+SO_3$ ($SO_2$:na) | mg/m$^3$n (kuiva) | 175(1 | 100(2 | 500(2 |
| $NO+NO_2$ ($NO_2$:na) | mg/m$^3$n (kuiva) | 250(1 | 100(1 | 1000(1 |
| CO | mg/m$^3$n (kuiva) | 500(1 | | 100(2 |
| $H_2S$ | mg/m$^3$n (kuiva) | 5 | 5(1 | 5(2 |
| Pöly | mg/m$^3$n (kuiva) | 50(1 | 50(1 | 50(2 |
| Kaasumaiset epäorgaaniset klooriyhdisteet (HCl:nä) | mg/m$^3$n (kuiva) | 30(1 | | |
| Kaasumaiset epäorgaaniset fluoriyhdisteet ( HF:nä) | mg/m$^3$n (kuiva) | 5(1 | | |
| Dioksiini ja furaani | ng/m$^3$n (kuiva) | 0,1(2 | | |
| Orgaaniset aineet (kokonais-C: nä) | mg/m$^3$n (kuiva) | | | 10(2 |
| Aineet 3.1.4TA Luft Klasse I mukaan | mg/m$^3$n (kuiva) | | 0,2(2 | |
| Aineet 3.1.4 TA Luft Klasse II mukaan | mg/m$^3$n (kuiva) | | 1(2 | |
| Metallit ja metalliyhdisteet 3.1.4 TA Luft Klasse III mukaan | mg/m$^3$n (kuiva) | | 5(2 | |

(1 jatkuva mittaus
(2 yksittäismittaus
(3 Klasse I: Ca, Hg, Tl
(4 Klasse II: Ar, Co, Ni, Se, Te
(5 Klasse III: Sb, Pb, Cr, Cn, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Rh, V, Sn

## 4.2 Konventionaaliset ilmapäästöt

Konventionaalisiin ilmapäästöihin voidaan lukea partikkelit, rikkidioksidi ($SO_2$), pelkistetyt rikkiyhdisteet (TRS) ja typen oksidit ($NO_X$). Taulukossa 4-3 on esitetty itäisessä Saksassa sijaitsevan Rosenthalin uuden sellutehtaan päästörajat.

### 4.2.1 Partikkelit

Soodakattilan partikkelipäästöt sisältävät lähinnä $Na_2SO_4$, $Na_2CO_3$ ja NaCl:ää. Pöly sisältää myös vastaavia kaliumyhdisteitä sekä pieniä määriä raskasmetalleja (taulukko 4-5). Sähkösuotimelta talteen kerätty pöly johdetaan takaisin lipeäkiertoon sekoittamalla se vahvalipeän joukkoon.

Tyypilliset soodakattilan partikkelipäästömäärät nykytehtaissa ovat luokkaa 20 - 200 mg/m$^3$n tai 0,2 - 1,8 kg/ADt. Taulukossa 4-1 esitetyt arvot perustuvat BAT:illa saavutettaviin arvoihin, sähkösuotimella ja pesurilla puhdistettuihin savukaasuihin. Silloin BAT:ina on pidetty pölypitoisuutta 30-50 mg/m$^3$n, mikä saavutetaan uusilla kattiloilla pelkästään sähkösuotimilla ja vanhoilla yhdistelmällä sähkösuodatin-pesuri. Käytettäessä $SO_2$-pesuria saavutetaan alhaisempi pölypitoisuus, parhaimmillaan jopa noin 15 mg/m$^3$n

### 4.2.2 Rikkidioksidi ($SO_2$)

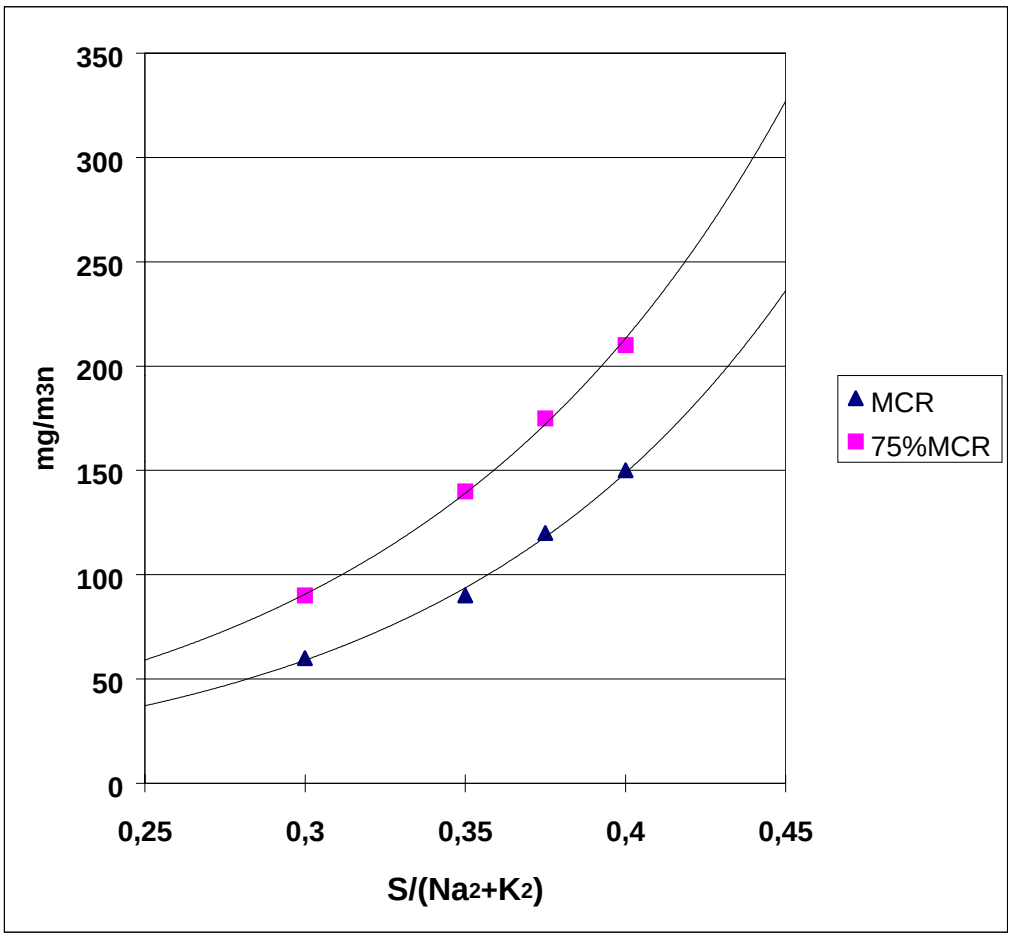
Rikkidioksidin päästöt riippuvat suuresti mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta, kattilan kuormitusasteesta ja sulfiditeetista sekä mahdollisesta hajukaasujen rikkikuormasta. Korkea kuiva-ainepitoisuus vähentää rikkidioksidipäästöjä.

Rikkipitoisten hajukaasujen poltto lisää soodakattilan rikkipäästöjä eksponentiaalisesti, pienillä määrillä rikkidioksidipäästöjen lisääntyminen on hyvin vähäistä.

Korkea sulfiditeetti vaikuttaa luonnollisesti rikkidioksidipäästöjen kohoamiseen. Lisäksi rikkidioksidipäästö on riippuvainen kuormasta, alikuormalla rikkidioksidipäästö on korkeampi.

Kuvassa 4/1 on esitetty erään soodakattilan rikkidioksidipäästöjen takuuarvoja.

**Kuva 4/1:** Rikkidioksidipäästöjen takuuarvot eri kattialakuormalla eräässä soodakattilassa. Mustalipeän kuiva-pitoisuus on 75%. /3/




Käytännössä takuuarvot ovat normaalitilannetta korkeampia. Kuvasta 4/1 on kuitenkin selvästi huomattavissa sulfiditeetin ja kuorman vaikutukset $SO_2$-päästöihin.

Rikkidioksidia voidaan poistaa tehokkaasti soodakattilan savukaasuista pesurin avulla. Talteenotettu natriumsulfiitti voidaan johtaa takaisin liuotinsäiliöön. Nykyisin poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on niin korkea, että rikkidioksidipäästöt ovat vähentyneet ja pesuri ei enää ole tarpeellinen modernin soodakattilan savukaasujen puhdistamisessa.

Mustalipeän kuiva-ainepitoisuudella 75-80 % ovat soodakattilan rikkidioksidipäästöt ilman pesuria noin 15 - 50 mg/m$^3$n. Kuiva-ainepitoisuudella alle 65 % ovat päästöt vastaavasti ilman pesuria noin 100 - 500 mg/m$^3$n ja pesurin kanssa 10 - 50 mg/m$^3$n. /18/

### 4.2.3 TRS

Tavallisesti soodakattilan savukaasuissa ei ole merkittävästi TRS-yhdisteitä, pääosa sellutehtaan TRS-päästöistä syntyvät keitossa ja mustalipeän haihdutuksessa.

Kasvavat TRS-savukaasupäästöt (Total Reduced Sulphur, pelkistetyt rikkiyhdisteet) voivat olla merkki muista ongelmista kuten esimerkiksi

palamishäiriöistä soodakattilassa, häkäpitosuuden noustessa on seurauksena usein rikkivedyn ($H_2S$) osuuden nousu savukaasuissa. Mikäli esimerkiksi hajukaasuja ei syötetä soodakattilaan tasaisesti, kasvavat TRS-ilmanpäästöt. Muut ainevirrat eivät merkittävästi vaikuta TRS-päästöihin. /4/

### 4.2.4 Typen oksidit ($NO_X$)

Typen oksideja (lähinnä $NO_2$, NO ja pieniä määriä $N_2O$) muodostuu pääosin polttoaineen typestä. Johtuen soodakattilan suhteellisen alhaisesta lämpö-tilasta polttoilman typestä termisesti hapettunut $NO_X$:in muodostuminen on vähäistä. Kolmasosa polttoainetypestä reagoi ammoniakiksi ($NH_3$) josta osa hapettuu $NO_X$:eiksi. Lisäksi sulan typestä osa hapettuu $NO_X$:eiksi. Havu-lipeän typpipitoisuus on pieni (noin 0,05 %) verrattuna koivulipeään, jonka typpipitoisuus on lähes kaksinkertainen (noin 0,10 %).

Palamisilmaa vaiheistamalla voidaan vähentää $NO_X$:in muodostumista. Kuusivaiheisella ilmansyötöllä on laskennallisesti voitu vähentää $NO_X$:in muodostusta jopa puoleen 3-vaiheiseen palamisilman syöttöön verrattuna. /19/ Käytännössä nelivaiheinen ilmansyöttö (kvartetti- tai kaksivaiheinen tertiääri-ilma valmistajasta riippuen) on paras käytössä oleva tekniikka tämän päivän moderneissa soodakattiloissa. Suomessa päästöarvot ovat parhaissa tehtaissa noin 150 mg/m$^3$n. Södra Cell Mönsterås pääsee jopa tasolle 70 mg/m$^3$n, mutta siellä on poikkeuksellisen alhainen puun typpipitoisuus ja lisäksi CO-päästöt ovat korkeat, mikä selittänee alhaiset $NO_X$-päästöt.

Alhaisen savukaasujen jäännöshapen määrän on todettu korreloivan alhaisen $NO_X$-päästön kanssa, sillä alhaisen happipitoisuuden takia hiilimonoksiditaso on korkeampi, ja korkea CO-pitoisuus soodakattilan tulipesän alaosassa vähentää $NO_X$-päästöjä. Lisäksi korkea hiilimonoksidipitoisuus tulipesän alaosassa vähentää typen vapautumista sulasta.

On arvioitu että pesurilla voitaisiin vähentää typpipäästöjä jopa 70 %. Toistaiseksi pesurin käyttö on edelleen tutkimusasteella. Typpimonoksidia NO hapetettaisiin ensin $NO_2$:ksi jota sen jälkeen voidaan redusoida $N_2$:ksi. Hapettimena voidaan käyttää klooridioksidia ($ClO_2$) tai vaihtoehtoisesti otsonia ($O_3$). /20/

Ainevirroista esimerkiksi bioliete sisältää runsaasti typpiyhdisteitä, mikä samalla saattaa nostaa soodakattilan typpipäästöjä.

## 4.3 Ei-konventionaaliset ilmapäästöt

Ei-konventionaalisiin päästöihin voidaan lukea mm. raskasmetallit, suolahappo, ammoniakki, dioksiinit ja furaanit.

Hazardous Air Pollutants (HAP) on Yhdysvaltojen ympäristöviranomaisten (EPA, Environmental Protection Agency) luokitus ympäristölle haitallisista yhdisteistä. HAP-yhdisteitä on EPA:n Clean Air Act:in mukaan noin 200 erilaista. Monet HAP-yhdisteistä luokitellaan myös esimerkiksi VOC:eiksi tai PAH:eiksi. Euroopassa HAP-luokitus ei ole vakiintunut.

Muita luokitteluryhmiä ovat PAH (polysykliset aromaattiset hiilivedyt), VOC (Volatile Organic Compounds) eli haihtuvat orgaaniset yhdisteet, raskasmetallit sekä dioksiinit ja furaanit. Nämä luokittelutavat ovat osittain päällekkäisiä.

### 4.3.1 Hazardous Air Pollutants (HAP)

Sellutehtaalta on löydetty 7 merkityksellistä HAP-yhdistettä: metanoli, metyyli-etyyli-ketoni ja katekoli ovat sellun keiton tuotteita, kloori vedenkäsittelyssä, formaldehydi kuorikattilan päästöissä ja suolahappo soodakattilassa. Muita sulfaattiselluprosessin HAP-yhdisteitä ovat kloroformi, diklorometaani, etyleeniglykoli, glykoolieetterit, metyyli-isobutyyliketoni, tolueeni, fenolit, 1,1,1-trikloroetaani ja ksyleenit. Suurimmat vuosittaiset HAP-päästöt aiheutuvat metanolista ja suolahaposta.

International Paper tutki yhtätoista valkaistun sellun tehdasta vuonna 1993 ja havaitsi että noin puolet orgaanisista HAP-yhdisteistä oli peräisin mustalipeän hapetuksesta ja soodakattilan savukaasuista. /3/

Taulukossa 4-2 on esitetty Yhdysvaltojen ympäristöviraston (EPA, Environmental Protection Agency) ehdotus uusiksi päästörajoituksiksi (MACT II) HAP-partikkeleiden osalta.

### 4.3.2 Polyaromaattiset hiilivedyt (PAH)

Polysykliset aromaattiset hiilivedyt ovat hiilen ja vedyn bentseeni-rengasrakenteita. PAH-yhdisteiden muodostumiseen vaikuttaa erityisesti vetyatomien ylimäärä kaasuseoksessa.

Hiilen pyrolyysissä 1000 $^{o}$C syntyy eniten PAH-yhdisteitä. PAH-yhdisteet voivat muodostua keveämmistä hiilivedyistä. Yleisin polyaromaattinen hiilivety on naftaleeni ($C_{10}H_8$), tosin esimerkiksi bentsopyreenit ($C_{20}H_{12}$) on huomattavasti haitallisempi terveydelle. /21/

### 4.3.3 Dioksiinit ja Furaanit

Polyklooratut dibentsodioksiinit (PCDD) ja -furaanit (PCDF) ovat rakenteeltaan trisyklisiä aromaattisia yhdisteitä. Näitä yhdisteitä syntyy kun polttoaineessa on klooria. Klooriatomien määrä vaihtelee, ja yhdisteiden johdannaisia on dioksiineja 75 kpl ja furaaneja 135 kpl. Yhdisteet ovat suhteellisen stabiileja hapetus ja pelkistysreaktioissa. Soodakattiloissa on mitattu dioksiinieja ja furaaneja tetraklooridibentsodioksiini- (TCDD) ja -furaaniekvivalentteina (TCDF).

Dioksiineja ja furaaneja voi muodostua yksinkertaisista orgaanisista yhdisteitä kuten esimerkiksi kloorifenoleista. Lisäksi niitä voi muodostua tulipesän jälkeisillä pinnoilla katalyyttisesti, esimerkiksi sähkö-suodattimessa lämpötilan ollessa noin 250 - 300 $^{o}$C.

Sekä dioksiinit että furaanit ovat terveydelle erittäin haitallisia. PCDD ja PCDF-yhdisteet ovat rasvaliukoisia ja vain heikosti veteen liukenevia. /21/

Poltettaessa mustalipeää, jossa kloorien osuus oli 5,4 %, mitattiin soodakattilan savukaasuissa dioksiinipitoisuudeksi 0,0022 - 0,0048 ng/m$^3$. Kanadan länsirannikoiden osalta on arvioitu että 1000 ADt/d kokoinen tehtaan dioksiinin vuosipäästöt olisivat alle 6 mg. /22/

### 4.3.4 Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC)

VOC (Volatile Organic Compounds), kaikki ne orgaaniset haihtuvat yhdisteet jotka typen oksidien kanssa reagoidessaan tuottavat voimakkaita hapettimia. Esimerkkejä ovat sellutehtaan hajurikkiyhdisteet, terpeenit ja metanoli. Osa VOC-päästöistä on peräisin tehtaan puukentällä olevista hakekasoista.

Metanoli kuuluu sekä haihtuviin orgaanisiin yhdisteisiin että HAP-ryhmään. Taulukossa 4-4 on esitetty tyypilliset talteenottopuolen HAP- ja VOC-päästöt.

**Taulukko 4-4:** Sellutehtaan talteenoton ei-konventionaalisia päästöjä. /x/

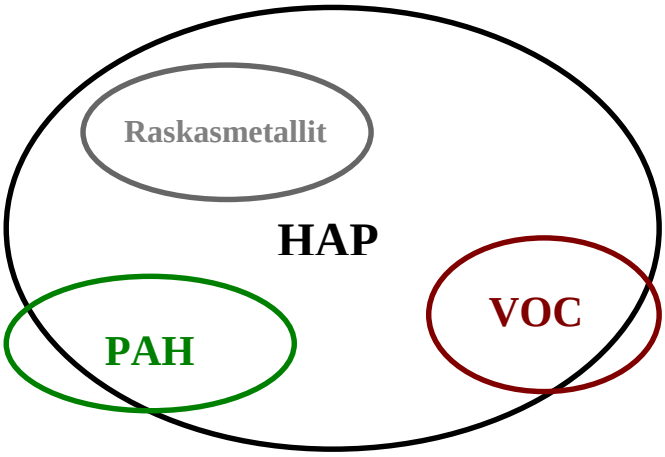
| Päästö | | Soodakattila | Liuotinsäiliö | Meesauuni & kaustisointi |
|---|---|---|---|---|
| Metanoli | kg / ADt | 0,055 | 0,24 | 0,065 |
| HAP yhteensä | kg / ADt | 0,085 | 0,25 | 0,08 |
| VOC | kg C / ADt | 0,09 | 0,02 | 0,04 |
| Metanoli / kokonais-HAP | | 0,65 | 0,97 | 0,81 |

### 4.3.5 Raskasmetallit

Raskasmetalleihin lasketaan esimerkiksi lyijy, arseeni, kadmium, elohopea, sinkki, nikkeli, kromi ja kupari. Raskasmetalleilla on erilaisia myrkyllisiä vaikutuksia, ihmiselle ne voivat olla sekä karsinogeenisiä, mutageenisiä että neurologisesti vaikuttavia. Raskasmetallit luetellaan HAP-yhdisteisiin, mikä on esitetty kuvassa 4/2.

Selluprosessin raskasmetallit ovat peräisin puuaineesta, ja pitoisuudet vaihtelevat suuresti puun kasvupaikan perusteella. Kloori laskee laskelmien perusteella lyijyn, nikkelin talliumin ja hopeaa sisältävien yhdisteiden höyrystyslämpötilaa. /21/

**Kuva 4/2:** HAP-yhdisteet sisältävät lukuisia muihin ryhmiin laskettavia haitallisia yhdisteitä.




Saksalaisessa standardissa TA-Luft on määritelty päästörajat raskasmetalleille. Rajat on esitetty taulukossa 4-3. Soodakattilalle ei ole omia päästörajoituksia.

Erään suomalaisen sellutehtaan lentotuhkan raskasmetallipitoisuudet on esitetty taulukossa 4-5. Merkintä "< n" tarkottaa että alkuaineen määrä on alle analyysimenetelmän havainnointirajan, mikä on kyseisessä kohdassa esiintyvä lukuarvo n.

**Taulukko 4-5:** VTT:n tekemä analyysi erään suomalaisen sellutehtaan sähkösuodatintuhkan metallipitoisuuksista.

| Metalli | 3 vrk:n keskiarvo | Kaasumaiset | Kiinteät partikkelit |
|---|---|---|---|
| | mg / ADt | mg / $m^3$n | mg / $m^3$n |
| Hg | 3,0 | 0,4 - 0,5 | < 0,02 |
| Al | 158 | 3 - 8 | < 20 |
| As | < 21 | < 3 | < 0,4 |
| Cd | 0,92 | 0,04 - 0,13 | 0,1 |
| Cr | 8,7 | 0,13 - 0,70 | 1,5 |
| Fe | 145 | 3 - 11 | 2 - 27 |
| Mg | 66 | 2,4 - 9,7 | 3 - 6 |
| Mn | 22 | 0,4 - 1,6 | 1,3 - 4,6 |
| Na | 50 000 | 21 - 88 | 3 000 - 16 000 |
| Ni | < 21 | < 1,3 | < 2 |
| Pb | 8,8 | 1 - 1,3 | 0,1 - 0,3 |
| Se | < 6,3 | < 0,7 | < 0,3 |
| Tl | < 21 | < 1,6 | < 1,5 |

### 4.3.6 Suolahappo (HCl)

Suolahappoa syntyy merkittävissä määrin ainoastaan kun keon lämpötila on noin 900-1100$^o$C. /23/ Suolahappo aiheuttaa korroosiota, erityisesti yhdessä rikkihapon kanssa yhteisvaikutus on erittäin voimakkaasti korrodoiva. Suolahappo lasketaan HAP-yhdisteisiin kuuluvaksi.

Suolahapon määrä savukaasuissa vähenee kuiva-ainepitoisuuden noustessa. Husumissa poistetaan suolahappoa soodakattilan savukaasuista erityisellä pesurilla.

0Rikkidioksidipäästöjen kohotessa kohoaa myös suolahapon määrä savukaasuissa, mikä oli esitetty kuvassa 3/3

### 4.3.7 Ammoniakki ($NH_3$)

Noin kolmasosa polttoaineen typestä konvergoituu ammoniakiksi, toinen kolmannes alkuainetypeksi $N_2$ ja viimeinen kolmannes absorboituu sulaan ja kulkeutuu edelleen liuotinsäiliöön. /20/

Yleensä ammoniakki hapettuu tehokkaasti $NO_X$:ksi. Lisätyllä polton vaiheistuksella todennäköisesti suurempi osa ammoniakista reagoisi $N_2$:ksi.

## 4.4 Muut päästöt

Muita päästöjä ovat selluprosessin jätevedet sekä kiinteät jätteet. Prosessijätevesiä syntyy lähinnä savukaasupesurilla. Sähkösuodatintuhkaa poistetaan usein liuottamalla veteen, joka johdetaan kanaaliin. Sähkösuodatintuhkan tyypillinen koostumus on esitetty taulukossa 4-5.

# 5 YHTEENVETO

Mustalipeän polton ja kemikaalien talteenoton ohella soodakattila toimii sellutehtaalla erilaisten kaasumaisten ja nestemäisten sivuvirtojen polttouunina. Tarkoituksena on yleisesti ottaa näistä ainevirroista prosessialkuaineita talteen ja vähentää emissioita sekä ilmaan että veteen. Toisaalta nämä ainevirrat ovat potentiaalisia päästöjä lisääviä tekijöitä, koska ne sisältävät rikkiä ja typpeä sekä eri vierasaineita. Poltto soodakattilassa näyttää usein osoittautuvan päästöjen kannalta paremmaksi ratkaisuksi kuin muut polttovaihtoehdot. Tämä edellyttää, että soodakattilan päästöjen kannalta tärkeät prosessiparametrit kuten sulfiditeetti ja mustalipeän kuiva-aine, hallitaan.

Vierasaineista ongelmallisimmat soodakattilan kannalta ovat kloori ja kalium, jotka aiheuttavat rikastuessaan kiertoon sekä kattilan lämpöpintojen tukkeentumista että korroosiota. Merkittäviä määriä klooria ja kaliumia tulee kiertoon joissakin tapauksessa puun mukana, mutta meillä suurin potentiaalinen lähde on valkaisusuodosten talteenotto. Mustalipeän typpipitoisuuden on todettu vaikuttavan polttotekniikan lisäksi eniten soodakattilan $NO_X$-päästöihin. Typpipitoisuuden vaihtelu riippuu pääasiassa puuraaka-aineesta, mutta myös eri ainevirtojen käsittelystä mustalipeävirran mukana.

Väkevien hajukaasujen poltto soodakattilassa on uutta tekniikkaa, mikä on tullut mahdolliseksi korkeilla polttolipeän kuiva-aineilla. Yli 70 % kuiva-ainepitoisuuksilla lentotuhka sisältää yleensä riittävästi kapasiteettia hajukaasunpoltossa muodostuvan $SO_2$:n sitomiseksi. Väkevät hajukaasut ja niistä nesteytetty metanoli sisältävät myös huomattavia määriä ammoniumtyppeä, mikä aiheuttaa $NO_X$-päästöjä poltettaessa kaasuja erillispolttouunissa tai meesauunissa, mutta poltettaessa kaasut soodakattilassa $NO_X$-päästöt voitaneen hallita niin että ne saattavat pysyä samalla tasolla kuin kattiloissa joissa ei polteta hajukaasuja. Alhaiset $NO_X$-päästöt saavutetaan polttoilman vaiheistuksella käyttämällä ylätertiääri- tai kvartääri-ilmaa ja kontrolloimalla tulipesän alaosan palamisolosuhteita ja CO-pitoisuutta.

Laimeiden kaasujen käsittely polttoilmana on toteutettu useimmissa uusissa soodakattiloissa ja sitä ollaan toteuttamassa myös vanhoilla kattiloilla. Useimmissa tapauksissa kaasut viedään tulipesään tertiääri-ilmana, joissakin tapauksissa suuresta kaasumäärästä johtuen kaasut viedään sekundääri-ilman joukkoon. Toimenpiteen ei ole raportoitu lisäävän soodakattilan päästöjä, mutta se vähentää merkittävästi tehtaan hajua.

Liuotinsäiliön hönkä on joissakin uusimmissa kattiloissa viety kattilaan teriääri-ilmana. Tällöin eliminoidaan liuotinsäiliön hönkätorvi päästölähteenä ja tarkkailukohteena.

Suovan palstoituksen emävesi sisältää mäntyöljyn palstoituksessa käytetyn rikin ja natriumin sekä orgaanisen aineen, joka näin otetaan talteen. Palstoituksessa käytetty rikkihappo on merkittävimpiä rikkilisäyksiä kemikaalikiertoon ja vaikuttaa näin ollen tehtaan sulfiditettitasoon. Uutena prosessina on kehitetty hiilidioksidin ja bisulfiittiin perustuvia prosesseja, jotta rikkilisäystä voitaisiin pienentää. Myös suopaa poltetaan joissakin tapauksissa,

silloin kun mäntyöljyn valmistus ei ole kannattavaa. Suovan poltto lisää kattilan lämpökuormaa, mutta vähentää kemikaalikierron rikkikuormaa, kun rikkihappoa ei tarvitse käyttää

Klooridioksidilaitoksen sivutuotetta jätehappoa on perinteisesti käytetty lisäkemikaalina. Kierron sulkeutuessa klooridioksidimenetelmiä on kehitetty tuottamaan vähemmän rikkiä sisältäviä sivutuotevirtoja, mutta uusissa tehtaissa on vaikea saada koko sivutuotemäärää sopimaan kiertoon rikkitaseen rajoittaessa lisäystä, sillä kaasumaiset rikkiemissiot ovat meillä hyvin alhaisia, alle 0,7 kg S/ADt v. 1998 ja trendi on vielä vähenevä. Sivutuotteen mukana kiertoon tuleva kloorimäärä on luokkaa 0,2 kg Cl/ADt, mikä on samaa luokkaa kuin täydennyskemikaalien (NaOH) mukana tuleva kloorimäärä.

Biolietteen vedetöntäminen on hankalaa ilman kuitulietettä ja myös sekalietteen käsittelyssä bioliete alentaa lietteen kuiva-ainepitoisuutta niin, että biolietteen poltto kuorikattilassa ei tuota hyötyä. Biolietteen poltto mustalipeän joukossa näyttää ongelmattomalta, koska sen määrä jää pieneksi, noin 0,5 % kuiva-aineesta. Bioliete lisää mustalipeän typpipitoisuutta jopa 25-50 %, mutta sen vaikutusta ilmapäästöihin tai sulan typpipitoisuuteen ei ole pystytty todentamaan.

Valkaisusuodosten talteenotolla pyritään vesikierron sulkemiseen osittain tai kokonaan niin, että valkaisun orgaaninen jätevesikuorma pienenee tai voitaisiin kokonaan eliminoida. Alkalisen suodoksen talteenotto on yleistynyt TCF-massaa valmistavissa tehtaissa. Talteenoton vaikutus on vähäinen, koska klooria ei tule kiertoon. Frövin tehtaalla TCF-valkaisu on kokonaan suljettu ottamalla sekä alkalisuodos että hapan suodos talteen haihduttamalla. Vierasaineiden aiheuttamista ongelmista ei ole raportoitu. ECF-tehtaissa talteenottoa rajoittaa kloorin ja kaliumin rikastuminen kiertoon. Pieniä määriä klooria ja kaliumia voidaan poistaa kierrosta rejektoimalla sähkösuotimen tuhkaa, mutta koska tuhkan klooripitoisuus on rajoitettu, niin normaaleilla mustalipeän klooripitoisuuksilla joudutaan helposti suuriin poistomääriin, mikä ei ole taloudellista. Suuremmilla lisäysmäärillä joudutaan klooria poistamaan tuhkasta esimerkiksi uudelleenkiteytysprosessilla. Silloinkin kloorin lisäysmäärä on rajoitettu tasolle 4-5 kg Cl/ADt, jotta polttolipeän kloori voidaan hallita tunnetulla tasolla. Kloorin poisto soodakattilan savukaasuissa HCl:nä ei ole enää mahdollista, koska HCl-pitoisuus savukaasuissa alenee $SO_2$-pitoisuuden laskiessa.

Kuorimon vesikierron sulkeminen on mahdollista käyttämällä sulatuskuljetinta ja käsittelemällä kuoripuristimen suodos erikseen. Esihaihdutettu suodos tai pieni määrä suodosta voidaan sekoittaa laihamustalipeään, haihduttaa ja polttaa soodakattilassa. Sama saadaan aikaan ruiskuttamalla suodos hakkeen joukkoon. Kuoripuristinsuodos sisältää typpeä ja fosforia. Typpimäärä arvioidaan kuitenkin huomattavasti pienemmäksi kuin biolietteessä (noin 25 % biolietteen typpimäärästä). Fosfori rikastuu kalkkikiertoon ja saattaa joutua takaisin jätevesiin, jos meesaa, sähkösuodintuhkaa tai skrubberivettä johdetaan kanaaliin.

CTMP-jätelientä on poltettu pienessä soodakattialassa Meadow Lake´n markkinamassatehtaassa Kanadassa. Myös integroiduissa CTMP-tehtaissa

on jäteliemen talteenotto paras mahdollinen käytettävissä oleva tekniikka (BAT) vähentää jätevesikuormaa. Näin on tehty mm. Fors´in kartonki-tehtaalla Ruotsissa, missä CTMP-suodos haihdutetaan ja kuljetetaan läheiselle sulfaattitehtaalle poltettavaksi mustalipeän kanssa. Prosessi ei käytä silikaattia, joten piin rikastumisongelmaa ei ole.

TMP-veden haihdutus ja konsentraatin poltto soodakattilassa on toteutettu Kotkassa. Vierasaineiden määrät ovat pieniä, eikä haittavaikutuksista ole raportoitu. Paperitehtaan jätevesien haihdutuskonsentraateille on tyypillistä korkea Na-pitoisuus tuhkassa, mikä vaikeuttaa niiden polttoa kuorikattilassa. Konsentraattien poltto onnistuu parhaiten soodakattilassa.

EU:n alueella tullaan siirtymään ns. yhtenäislupakäytäntöön, joka korvaa aikaisemmat erilliset vesi-, ilma-, jätehuoltoluvat jne. Yhtenäisluvassa emissioiden vähentäminen tulee perustumaan BAT:iin, jonka tyypilliset päästöt on määritelty parhaiden tehtaiden perusteella.

USA:ssa Cluster Rules määrittelee ns. MACT II (Maximum Achievable Control Technology) päästörajat. Niissä viitataan mm. HAP, VOC ja TGO yhdisteisiin, mutta näistä vain liuotinsäiliölle on määritelty HAP raja jos partikkelipitoisuus ylittää 90 g/t ka. MACT II ei ota kantaa esim. HCl-päästöihin, koska sen terveyshaittoja ei ole pystytty osoittamaan. HAP ja VOC yhdisteet koskevat erilaisia prosessihönkiä mm. hajukaasut ja lauhteet on käsiteltävä, jotta normit täytetään. HAP-määritelmä ei ole laajemmin käytössä Euroopassa.

Raskasmetallipäästöjä rajoitetaan mm. Saksan TA-Luft ohjeistuksessa. Rosenthalin soodakattilan savukaasujen raskasmetalleille on annettu tarkat rajoitukset.

Rikkidioksidipäästö riippuu suuresti mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta, kattilan kuormitusasteesta ja sulfiditeetista sekä mahdollisesta hajukaasujen rikkikuormasta. Korkea kuiva-ainepitoisuus vähentää rikkidioksidipäästöjä riittävästi myös silloin kuin poltetaan väkeviä hajukaasuja.

Korkea sulfiditeetti vaikuttaa rikkidioksidipäästöjä kohottavasti. Lisäksi rikkidioksidipäästö on riippuvainen kattilakuormasta, alikuormalla rikkidioksidipäästö on suurempi poltettua mustalipeämäärää kohden.

Typen oksideja muodostuu pääosin polttoaineen typestä. Muodostumista ei tapahdu polttoilman typestä johtuen soodakattilan suhteellisen alhaisesta lämpötilasta. Kolmasosa polttoainetypestä reagoi ammoniakiksi ($NH_3$) josta osa hapettuu $NO_X$:eiksi. Lisäksi sulan typestä osa hapettuu $NO_X$:eiksi. Koivulipeän typpipitoisuus on lähes kaksinkertainen havulipeän typpipitoisuuteen verrattuna.

Palamisilmaa vaiheistamalla voidaan vähentää $NO_X$:in muodostumista. Nelivaiheinen ilmansyöttö (kvartääri- tai ylätertiääri-ilma valmistajasta riippuen) on tehokkain käytössä oleva tekniikka tämän päivän moderneissa soodakattiloissa.

Ainevirroista hajukaasujen poltto on potentiaalisin rikkidioksidipäästöjä ja $NO_X$-päästöjä lisäävä tekijä. Muista ainevirroista lähinnä bioliete voi

vaikuttaa $NO_X$-päästöihin. Typpipäästöjä saadaan tosin sopivalla ilman vaiheistuksella hyvin kuriin.

Suolahapon määrä savukaasuissa vähenee kuiva-ainepitoisuuden noustessa, eikä sitä voida enää käyttää kloorin poistoreittinä.

Dioksiinia ja furaania voi syntyä hyvin pieniä määriä, mikäli ainevirrat sisältävät runsaasti klooria ja näin ollen nostavat polttolipeän kloori-pitoisuutta.

**KIRJALLISUUSVIITTEITÄ:**


1. Vakkilainen, E. et al: Papermaking Science and Technology, Book 6; Fapet Oy (Julkaistaan arviolta 12/1999).

2. Pekkanen, M.: Sellutehtaan vierasaineet, s. 67-79; KCL tiedote 216, (1999)

3. Jaakko Pöyry Oy, arkistotietoa

4. Janka, K., Haaga, K., Tamminen, A., Wallin, E.: Advanced Recovery Boilers Reduce Odor Gases Cost-Efficiently; SPCI 1999 s.531-535 (1999)

5. Janka, K., Tamminen, A., Siiskonen, P.: Safe and Emission Free Noncondensible Gas Incineration in Recovery Boiler. Toistaiseksi julkaisematon artikkeli.

6. Arnesson, T.: Destruktionseldning av svag- och starkgas i SP3, Mörrums bruk; Sodahuskonferensen 1998

7. BLRBAC: Recommended Good Practice for the Thermal Oxidation of Waste Streams in a Black Liquor Recovery Boiler; Final Draft, May 1999. http://www.blrbac.org

8. Tamminen, A., Björklund, B.; Low-$NO_X$ Incineration of Malodorous Gases in Kraft Pulping: Proceedings of the 1999 International Environmental Conference, Nashville, Tennessee, 18 - 21 April 1999 Vol.2, s. 575-586.

9. Stiftelsen Skogsindustriernas Vatten- och Luftvårdsforskning: Klorid i återvinningssystem, slutrapport, 1997

10. Harila, P., Knuutila, M.: Biolietteen käsittely, haihdutus ja superväkevöinti yhdessä mustalipeän kanssa sekä poltto soodakattilassa; Paperi ja Puu Vol.76, s.396-398, 1994.

11. Kivilinna, V.-A.: Luentomateriaali, 1995

12. Kymäläinen, M., Forssén, M., Hupa, M.: 1998 Tappi Proceedings Volume I, s.19-32 (1998)

13. Myreén, B., Johansson, H.: Closing Up ECF Bleach Plants; TAPPI Non Clorine Bleaching Conference, Orlando 1995

14. Adams, T., Frederick, W., Grace, T., Hupa, M., Iisa, K., Jones, A., Tran, H.: Kraft Recovery Boilers; TAPPI press 1997

15. Fagernäs, L., Kyllönen, H., McKeough, P.: Jätevesien Haihdutuslauhteiden ja -konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely

16. Legnerfält, B., Hallgren, O., Nygren, A.:Evaporation as a CTMP Mill Kidney

17. Gartz, R.:Waste Heat Evaporation of Paper ill Process Waters; An R&D Project at Enso-Gutzeit Oy Kotka Mills, TAPPI Environmental Conference, Orlando, April 1996.

18. European Commission: Draft reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, August 1999 http://eippcb.jrc.es

19. LIEKKI2 vuosikirja 1996, Åbo Akademi

20. Ruohola, T., Tamminen, A., Janka, K.: Novel Furnace Method and $NO_x$ Scrubbing to Minimize Recovery Boiler $NO_x$ Emissions; SPCI 1999 s.536-540 (1999)

21. Huotari, J., Vesterinen, R.: Poltto ja palaminen (s. 298-322), Teknillisten tieteiden Akatemia 1995; ISBN951-666-448-1

22. Axegård, P., Folke, J., Gullichsen, J.,Reeve, D.W., Carey, J., Gleadow, P., Pryke, D.C., Swan, B., Uloth, V.: Minimum-Impact Mills, Issues and Challenges; TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium 1997; s.9-21.

23. Hupa, M., Backman, R., Skrifvars, B-J., Hyöty, P.: Tappi Journal, 73(6): s.185-189 (1990)

24. Vice, K., Carroll, R.: The Cluster Rule: A Summary of Phase I; TAPPI Journal Vol 81 s. 91-105

Liite I: Suomen Soodakattilayhdistyksen keräämät sellutehtaiden ilmanpäästöjen lupa-arvot

| **TEHDAS** | **PÄÄTÖS** | **Hiukkaset** mg/m$^3$n | **SO2** kg/ts | **NOx** mg/MJ | **TRS** mg/m$^3$n | **Kloori** mg/m$^3$n |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Enocell Oy, Uimaharju** | 27.syys.90 | | | | | |
| SK I / SK II | | 100 | 3/1.7.94 | 150 | 10 | 30 |
| MU I / MU II | | 150 | 2/1.1.98 | | 20 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Enso Oyj, Heinola** | 5.heinä.89 | | | | | |
| SK I / SK II | | 100 / 100 | - | 80 | 10 | - |
| MU I / MU II | | 150 / 50 | | | | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Enso Oyj, Imatra** | 23.maalis.95 | | | | | |
| SK 5 / SK 6 | | 100 / 100 | 3 / 2 (uusi linj.) | 80 | 10 | 30 |
| MU 3 / MU 4 | | 150 / 50 | | 150 | 20 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Enso Fine Papers Oy, Oulu** | 15.tammi.90 | | | | | |
| SK I / SK II | | 150 | 4 | - | 10 | - |
| MU I / MU II | | 150 | | | 50 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Enso Fine Papers Oy, Varkaus** | 24.elo.90 | | | | | |
| SK I / SK II | | 100 | 4 | - | 10 | 30 |
| MU I / MU II | | 250 | | | 50 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Enso Fine Papers Oy, Veitsiluoto** | | | | | | |
| SK I / SK II | 8.marras.90 | 235 | 2,5 | | | |
| MU I / MU II | | 55 | | - | - | - |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | - | | | | |
| **Kemijärven Sellu Oy** | 1.marras.91 | | - | - | - | - |
| SK I / SK II | | | | | | |
| MU I / MU II | | | | | | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Kymi Paper Oy, Kymi** | 15.touko.92 | | | | | |
| SK I / SK II | 2.kesä.97 | 250 / 250 | 3 / 2,uusin.jälk. | - | 10 | 30 |
| MU I / MU II | | 100 | | | 20 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Laminating Papers Oy, Kotka** | 10.elo.89 | | | | | |
| SK I / SK II | | 250 | 6/1.1.97 | - | 10 | - |
| MU I / MU II | | 250 | | | 50 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Pulp** | 29.heinä.94 | | | | | |
| SK I / SK II | | 250 | 6 | - | 10 | 30 |
| MU I / MU II | | 500 / 1000 | 5 / 3, 1.1.-99 | | 50 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskinen** | 22.joulu.92 | | | | | |
| SK I / SK II | | 100 | 4/1.1.95 | 150 | 10 | 30 |
| MU I / MU II | | 150 | | | 50 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi** | 20.helmi.92 | | | | | |
| SK I / SK II | | 100 | 50 mg/m3n | 90 | 10 mgS/m3n | |
| MU I / MU II | | 150 | 350 mg/m3n | 240 | 100 mgS/m3n | |
| KPA K-10 / KPA K-7 | 2.3.-94 / 20.2.-92 | 100/250 | 50-100mg/MJ /100 mg/m3n | 150/80 | | |
| HKK I / HKK II | | | - | - | - | - |
| **Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski** | 27.touko.92 | | | | | |
| SK I / SK II | | 150 | 3/1.1.94 | 90 | 49 t/a | |
| MU I / MU II | | 100 | | 260 mg/m3 | | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **Oy Metsä-Rauma Ab, Rauma** | | | | | | |
| SK I / SK II | | 50 | | - | 20 | |
| MU I / MU II | | 50 | 2 | - | 40 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sunila Oy, Kotka** | 5.loka.87 | | | | | |
| SK I / SK II | | | | | 10 | 30 |
| MU I / MU II | | 250 | 6/1.1.97 | - | 50 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **UPM-Kymmene, Kaukas** | 2.kesä.95 | | | | | |
| SK I / SK II | | 100 | 5 | - | 20 | 30 |
| MU I / MU II | | 50 | 3 | | 40 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKKK I / HKKK II | | | | | | |
| **UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari** | 13.loka.92 | | | | | |
| SK I / SK II | | 150 | 4 | - | 10 | 30 |
| MU I / MU II | | 150 | | | 20 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |
| **UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari** | 1.tammi.91 | | | | | |
| SK I / SK II | | 250 | 6 | - | 10 | - |
| MU I / MU II | | 250 | | | 50 | |
| KUORIK I / KUORIK II | | | | | | |
| HKK I / HKK II | | | | | | |

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

1/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1999, 20.-21.1.1999 Joensuu, esitelmät
16A0913-21, 00-A221-16A/E4

2/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta. Vuosikertomus 1998.
16A0913-26, 00-A221-16A/E5

3/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1999, 25.3.1999 Lappeenranta, Pöytäkirja
16A0913-31, 00-A221-16A/E6

4/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Niemelä, K/ Jyväskylän yliopisto, Alén, R
Puun delignifioinnin eri vaiheissa muodostuvat liukoiset ja haihtuvat yhdisteet
Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys, 2.5.1999
16A0913-36, 00-A221-16A/E7

5/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Sirén, K, Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä
15.4.1999
16A0913-38, 00-A221-16A/E8

6/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1999, 13.10.1999 Helsinki, esitelmät
16A0913-48, 00-A221-16A/E9

7/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Karjunen Timo, Kaasuräjähdykset soodakattiloissa vesivuotojen aikana
27.10.1999
16A0913-52, 00-A221-16A/E10

8/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lehtinen. M, BLRBAC syyskokous; matkaraportti.
27.10.1999
16A0913-53, 00-A221-16A/E11

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

1/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2000, 27.1.2000
Imatran Valtionhotelli/Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Pulp, esitelmät
16A0913-65, 00-A221-6A/E12

2/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jaakko Pöyry Oy, Kankkonen Sebastian, Pekkanen Markku
Soodakattilassa poltettavat ainevirrat
19.1.2000
16A0913-66, 00-A221-16A/E13