

LIITE I

**Oy Sirra Ab
Sähkösuodintuhkan hyötykäyttö
raportti 14.6.2013**

Soodakattilan sähkösuodintuhkan hyötykäyttömahdollisuudet

Kurt Sirén
Oy Sirra Ab

Ympäristötyöryhmän kokous 14.6.2013



Sirra

Noudatetaan KSE 1995

Tavoite

Aikaisemman suodintuhkan puhdistushankkeen tuloksien päivittäminen nykyiseen markkina- ja hintatilanteeseen sekä sähkökemiallisen käsittelymenetelmän käyttökelpoisuuden arviointi



Sirra

Tehty tähän mennessä:

Kirjallisuus, Davisin diplomityö

Oltu yhteydessä membraanivalmistajiin

Tarkasteltu sovellusta lentotuhkaan

Pohdittu R8-suolan parempaa hyötykäyttöä

Taselaskentapohjan muokkaus tekeillä

Electrochemical splittingtekniikka

- elektrolyysi jossa eri osastoja on erotettu membraanilla (2 tai 3)
- tuotteet saadaan erotettua toisistaan (happo – emäs)
- membraanit ioneja läpäiseviä, + tai – (ionivaihtimia)
- suurin sovellus kloorialkalielektrolyysi

Kloorialkalielektrolyysi

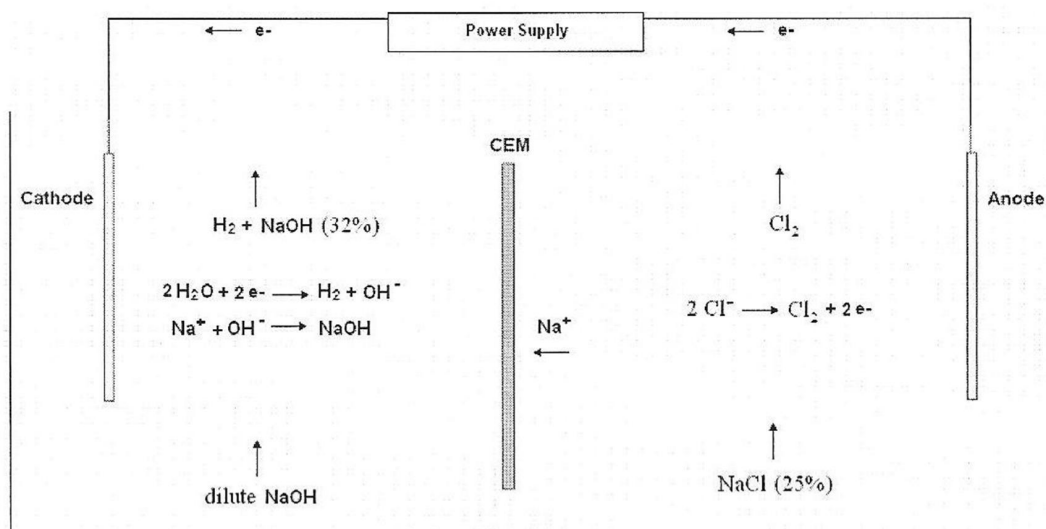


Figure 1.4.1: Schematic of a chlor-alkali membrane cell.

2 osastoa, klooripuoli pysyy $\approx$ neutraalina

Jätesuola ja/tai suodinuthka, 3 osastoa. Myös 2 osastoa mahdollinen

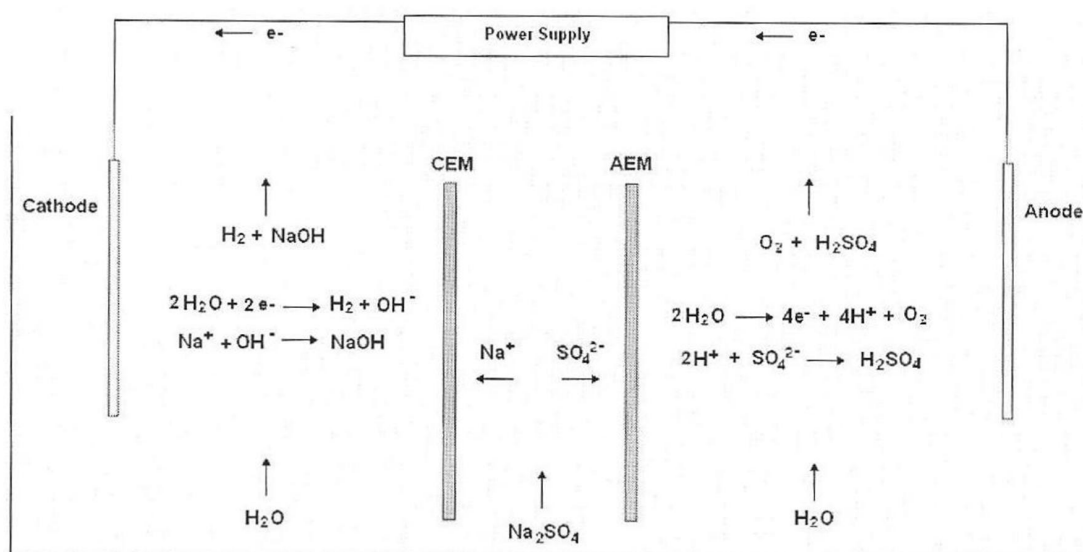


Figure 1.5.1: Three compartment electrochemical cell for the separation of Na_2SO_4 into NaOH and H_2SO_4 .

Davis, Thompson ym.

Kaksi osastoa: Tuotteet NaOH ja happo-suolaseos ($\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$)

- halvempi
- liian hapan $\rightarrow \text{H}^+$ vuotaa katodin puolelle

Kolme osastoa: NaOH ja H_2SO_4 (puhdas mutta laimea 0,5 M)

- vaatii enemmän sähköä (40 – 50 %)

Membraani

Polymeerikalvo jossa on varauksellisia ryhmiä

Teflonia tai styreeni-divinyylibentseeniä

Kationivaihtomembraaneissa (CEM) funktionaalisia ryhmiä joissa negatiivinen varaus

Anionivaihtomembraaneissa (AEM) positiivisia varauksia

Varaukset hylkäävät samanmerkkisiä ionivaraus

AEM aina (?) styreenidivinyylibentseeniä

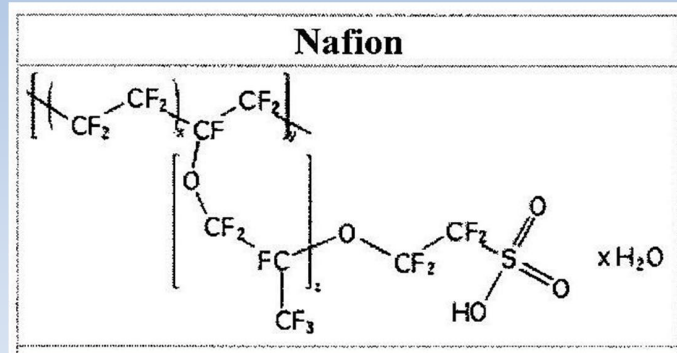
CEM: kestävimät teflonia (kloorialkali)

Periaatteessa ionivaihdin, mutta kalvomuodossa

Kationivaihtomembraanit

Varaukselliset ryhmät sulfonaatti- tai/ ja karboksyyliiryhmiä

Rakenne:



Sulfonaattiryhmät vahvempia happoja kuin karboksyyliiryhmät
⇒ varaukset pysyvät alhaisempaan pH:seen
Liian alhainen pH: ryhmät protonisoituvat ⇒ alkavat vuotaa ioneja

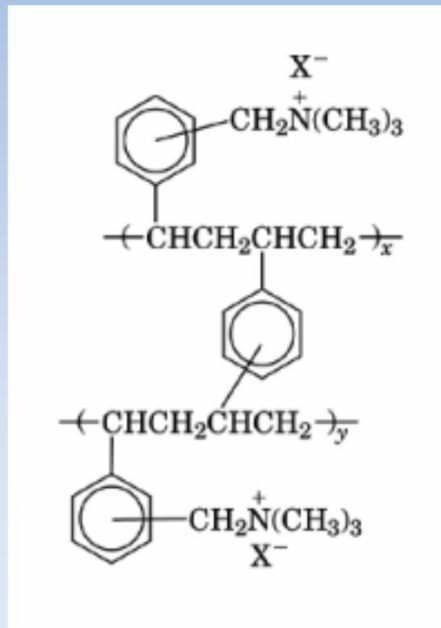
Kationivaihtomembraanit

- Kloorialkalielektrolyysillä voidaan tuottaa 32 % NaOH (Nafion 900 sarja)
- Sopivampia kuitenkin Nafion 300 ja 400
 - kestävät sulfaattia
 - 12 – 20 % ja 8 – 10 %, lienee riittävä sellutehtaalle (vrt. valkolipeä)
- VANADion: halvempi, lyhytaikaisempi, voi olla edullisempi
 - odotetaan lisätietoa
- Kaikki CEM herkkiä maa-alkalimetalleille = kriittinen kysymys!
- Metallit saostuvat membraaniin kohdatessaan alkalista puolta, kidekasvu rikkoo membraanin mekaanisesti
- Myös muut kiteytyvät aineet voivat olla haitallisia

Anionivaihtomembraanit

Varaukset kvaternäärisiä ammoniumryhmiä

Rakenne:



Anionivaihtomembraanit

- H⁺ on pienempi ja liikkuvampi kuin muut kationit -> vaikeampi pitää kurissa = vuotaa helpommin AEM-membraanin läpi -> väkevän hapon tuottaminen vaikeaa
- H⁺-muodossa se menee kationivaihtomembraanin läpi => tuhoaa tuotteen
- Voidaan välttää pitämällä vetyioni HSO₄⁻ -muodossa eli tehdä NaHSO₄ (puskurointi)
 - tuotettu happo liikkuu anionina anodin suuntaan

Aikaisemmin tutkittu

Hapan suola: Thompson, Paleologou, Törönen ym.1990-luvulla
- myös taloudellisuus

Davis: myös lentotuhkalle, käytti kuitenkin vain puhdasta Na_2SO_4 malliaineena. Kolme osastoa.

Tekniikka sovellettuna suodintuhkalle

Epäpuhtaudet kriittisiä

Mitä tapahtuu muille ioneille?

CO_3^{2-} : liikkuu hapon puolelle → neutraloi tuotteen
- vie sähköä turhaan
- vältettävissä yhdistämällä happamaan suolaan?

Cl^- : liikkuu hapon puolelle → kehittää kloorikaasua

K^+ : lievä rikastuminen syöttöosastoon (keskimäinen)

SO_3^{2-} : kehittää SO_2

Kaasut: anodi → klooripitoinen happi (ja hiilidioksidi)
katodi → vety

Erityisesti klooripitoinen happikaasu vaatii puhdistusta

Kriittiset aineet

Erityisesti maa-alkalimetallit, CEM

Membraanivalmistajan antamat rajat:

Ca <30 ppb !	Tiukat rajat!
Mg <30 ppb !	Hoito normaalisti
Sr <500 ppb	ionivaihdolla
Ba <1ppm	
Al <100 ppb	Happamissa oloissa voi
SiO ₂ < 10 ppm	saostua alumiinisilkaatteja

Ratkaisee membraanin eliniän

- vaikea selvittää ilman pitkäaikaista kokeilua

Keinoja hallita maa-alkalimetallien haittavaikutuksia

- Esikäsittely ionivaihdolla (membraanivalmistaja)
- Suodintuhkassa CO₃²⁻ -> pitää liuenneen Ca:n riittävän alhaisena? CaCO₃ hiukkasmuodossa -anodiin päin oleva sivu ei saa olla hapan
- Kompleksimuodostaja mahdollinen ratkaisu?
- Tuhkaliuoksen selkeytys lienee hyvin tärkeä
- Maija Vidqvist: Virran suunnanvaihto, kääntö -ajetaan elektrolyysi taaksepäin => puhdistus

Huom! Myös happamassa suolassa on Ca ym.

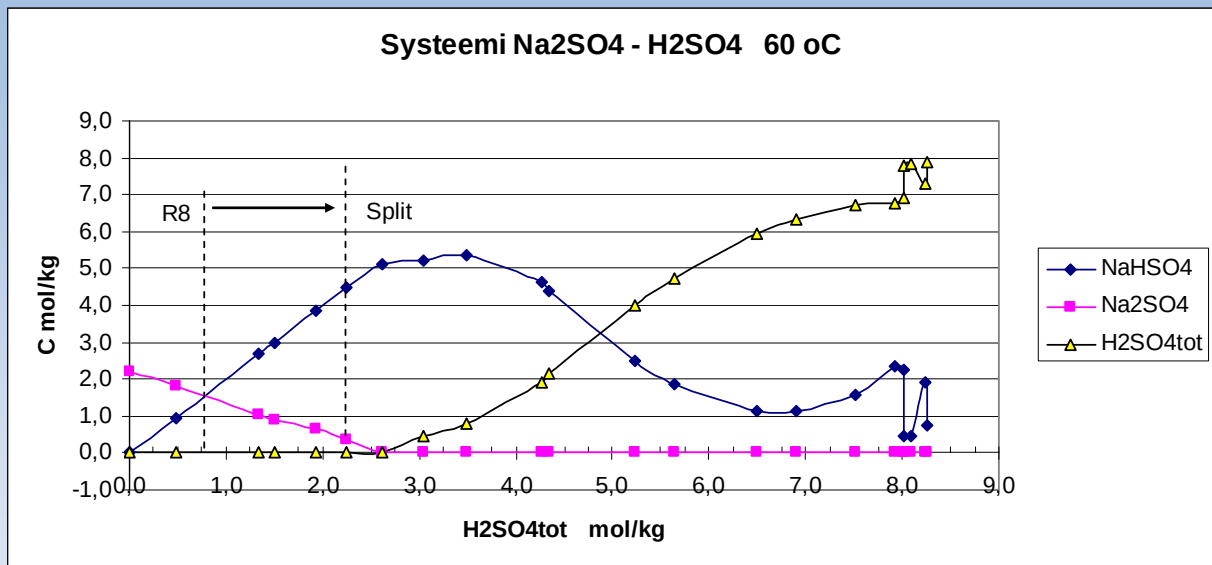
		Suodintuhka	Selkeytys ja suodatus	Jäähdytys-kiteytys	Haihdutus-kiteytys (lopputuote)	
Na	g/kg	300	*	309	320	
K	"	49	*	23,8	4,8	
SO ₄	"	570	*	622	660	
CO ₃	"	78	*	41,9	0	
Cl	"	6,9	*	3,5	0,62	← 2,83
Ca	mg/kg	180	25,3	*	8,7	← 7,5
Mg	"	88	3	*	<1	
Fe	"	46	<0,6	*	<0,6	← 3
Mn	"	52	0,5	*	<0,5	
Cd	"	1,6	<0,1	*	<0,1	
Pb	"	5,3	<1	*	<1	
Cr	"	<1	<1	*	<1	
Ni	"	<0,5	<0,5	*	<0,5	
As	"	1,9	1,3	*	<1	
Se	"	<1	<1	*	<1	
V	"	0,6	0,6	*	<0,5	
Co	"	<0,5	<0,5	*	<0,5	
Ti	"	<0,5	<0,5	*	<0,5	
Cu	"	<0,5	<0,5	*	<0,5	
Zn	"	54	1	*	0,7	

Selkeytys ja suodatus poistaa suurimman osan epäpuhtauksista
Kiteytyksellä päästään samalle/paremmalle tasolle kuin R8-suolassa

Mahdollinen yhdistäminen ClO₂-jättesuolan kanssa

- Suodintuhkan etu K-poisto lipeällä valkaisun kautta
- Jättesuola helpompi lähtömateriaali (ei karbonaattia, metalleja)
 - Cl₂, ClO₂ ei liene ongelma Nafionilla (vrt alkalielektrolyysi)
 - ympäristöhyöty muttei tasehyötyä talteenotossa (S,K,Cl)
- NaHSO₄ voidaan käyttää mäntyöljykeitossa korvaamaan H₂SO₄
 - rikkitase ei kestä Na₃H(SO₄)₂ käyttöä suoraan
- Jättesuolasta saa NaHSO₄ suodattamalla (päivitys R8 -> R10 ja välivirta MÖ-keittoon)
 - liuos kuitenkin NaHSO₄ ja Na₂SO₄ seos
 - ajatus: voidaan jatkaa electrochemical splitting:lla

”Suodatus-splitting”



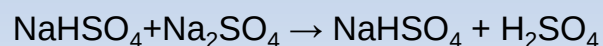
Na₃H(SO₄)₂ sekoitetaan pieneen vesimäärään ja suodatetaan (R8 → R10)
 Suodos ei ClO₂-tuotantoon vaan muuhun hyötykäyttöön, esim. MÖ-keittoon

Ajatus: R10 –suodoksen ”terästys” sähkökemiallisesti

Suodos sisältää NaHSO₄:n lisäksi Na₂SO₄ (541 + 48,5 g/kg)

Electrochem. splittingillä voidaan nostaa happosisältöä

Samalla puskurointi jolla voidaan estää tuotettu happo
 vuotamaan kohti emäksistä puolta => minimoidaan hukkasähkö



Happopitoisuus nostetaan vain sen verran ettei AEM vuoda likaa

Saadaan väkevämpi happo 4,5 mol/kg NaHSO₄ ↔ 2,25 mol/kg H₂SO₄ +
 + lisätty H₂SO₄. Kelpaa mäntyöljykeittoon.

Karkea tase:

			Na	S
Nyt	Sisään	$\text{H}_2\text{SO}_4 \times 1$	0	1
	Ulos	ESP (Na_2SO_4)	-2	-1
	Tase		-2	0
Suodatus NaHSO_4	Sisään	$\text{NaHSO}_4 \times 2$	2	2
	Ulos	ESP (Na_2SO_4) $\times 2$	-4	-2
	Tase		-2	0
Suodatus + Na_2SO_4 El.ch. split	Sisään	$\text{NaHSO}_4 \times 2$ + 2NaOH	4	2
	Ulos	ESP (Na_2SO_4) $\times 2$	-4	-2
	Tase		0	0

Lentotuhkan liuotus kasvaa, mutta tehtaan kokonaissuolapäästöt vähenevät
 H_2SO_4 -osto vähenee, K & Cl –tasot laskevat, neutralointikulut vähenevät

Toinen mahdollisuus: ESP:n karbonaatti hajotetaan R8-suolalla,
 sen jälkeen electrochemical splitting

Etuja:

- Sähköä ei kulu karbonaatin hajottamiseen
 - sama happo (NaHSO_4) olisi kuitenkin käyttökelpoinen sellaisenaan
- Saadaan lipeää joka sisältää kaliumia, poistotie jos käytetään valkaisussa.
 - parempi kuin hapetettu valkolipeä (ei CO_3^{2-} , SO_4^{2-})

Yhdistelmiä lentotuhkan puhdistuksen kanssa tutkitaan vielä

Kiteytys tai uutto

- poistovirta ulos, puhdistettu Na_2SO_4 sähkö-splittingiin
- poistovirta sähkö-splittingiin ja tuotettu K-pitoinen lipeä valkaisun kautta ulos

GLSS-prosessi mukaan

Prosessin taloudellisuus

Thompson et al. tutkineet 1995

Hinnat muuttuneet, membraanit kehittyneet

Perusteet muuttuneet: silloin taloudellisuus, nyt suolapäästöt

British Columbiassa ja etelä-USA:ssa tullut päästökieltoja (e. 2007)

Thompson et al.: lähtöaineena R10:stä saatu Na_2SO_4

- Tapaus 20 t/d NaOH, 2 osastoa: takaisinmaksuaika 3,3 vuotta
- Tapaus 20 t/d NaOH, 3 osastoa: takaisinmaksuaika 6,7 vuotta
- Takaisinmaksuaika riippuu erityisesti näistä tekijöistä:
 - NaOH hinta
 - laitoksen tuotantokapasiteetti
 - membraanin elinaika
 - sähkön hinta

Yhteenveto

- Kehittyvälle kaasuille löydettävä sopiva käsittely (H_2 , O_2 , Cl_2)
- Erittäin vahva plussa: karbonaattivapaa lipeä (vrt. hapetettu valkolipeä)
- Kriittisin kysymys maa-alkalimetallit → membraanin kesto aika
 - löytyykö keinoja pidentää?
- Sähkökemiallinen splitting voidaan yhdistää R8 → R10 –päivityksen kanssa
 - parempi suolan hyötykäyttö, pienemmät päästöt
- Takaisinmaksuaika pitkä

LIITE II

**POPE, Itä-Suomen Yliopisto
– Alustavat analyysitulokset UPM Kymi
20.3.2013**

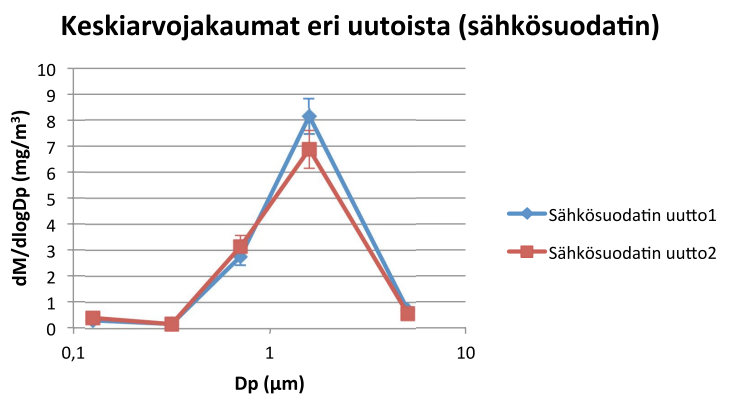
POPE, UPM

UEF, FINE laboratorio
M. Kortelainen, H.Koponen, I. Nuutinen, J. Tissari, K.
Kuuspalo, J. Jokiniemi

20.03.2013, Draft

POPE, UPM

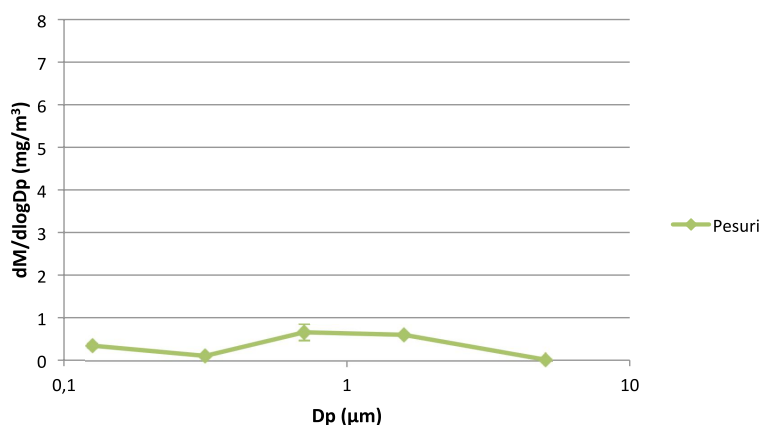
- Näytteet sähkösuodattimen jälkeen:
 - A uutto: kerätty 26.11.2012 15:23 – 27.11.2012 12:10
 - (3 settiä)
 - B uutto: kerätty 27.11.2012 12:25 – 20:05
 - (3 settiä)



POPE, UPM

- Näytteet pesurin jälkeen:
 - Kerätty 28.11.2012 14:11 – 30.11.2012 15:00
 - (3 settiä)

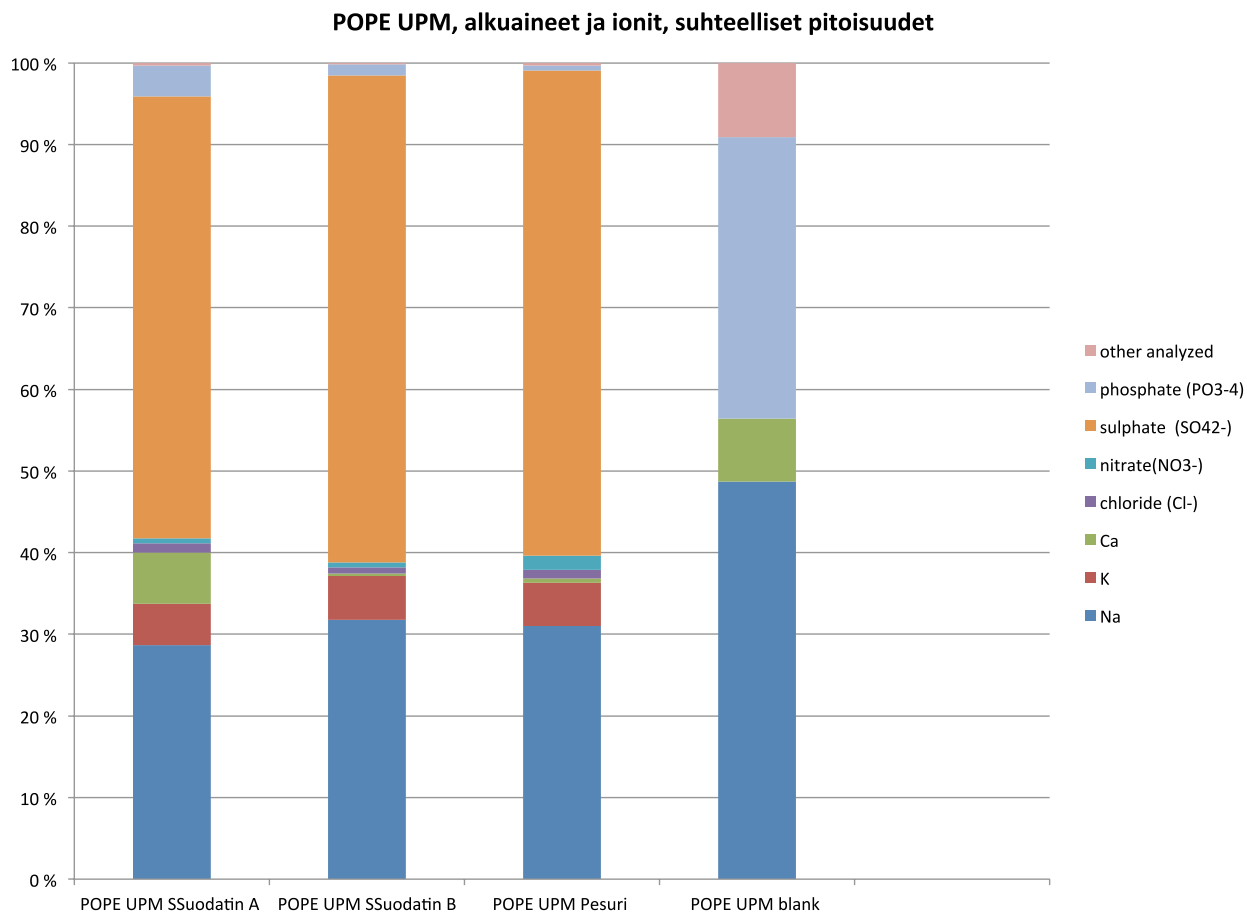
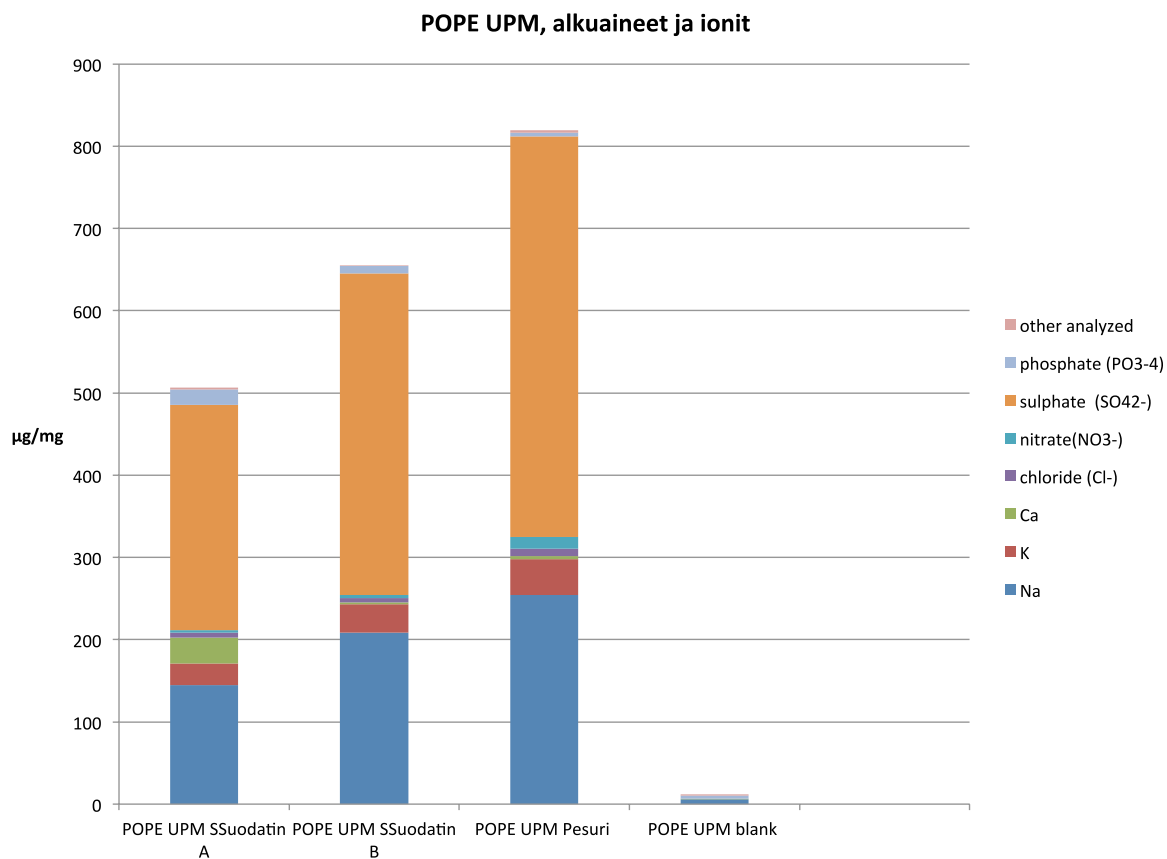
Keskiarvojakauma pesurin uutosta

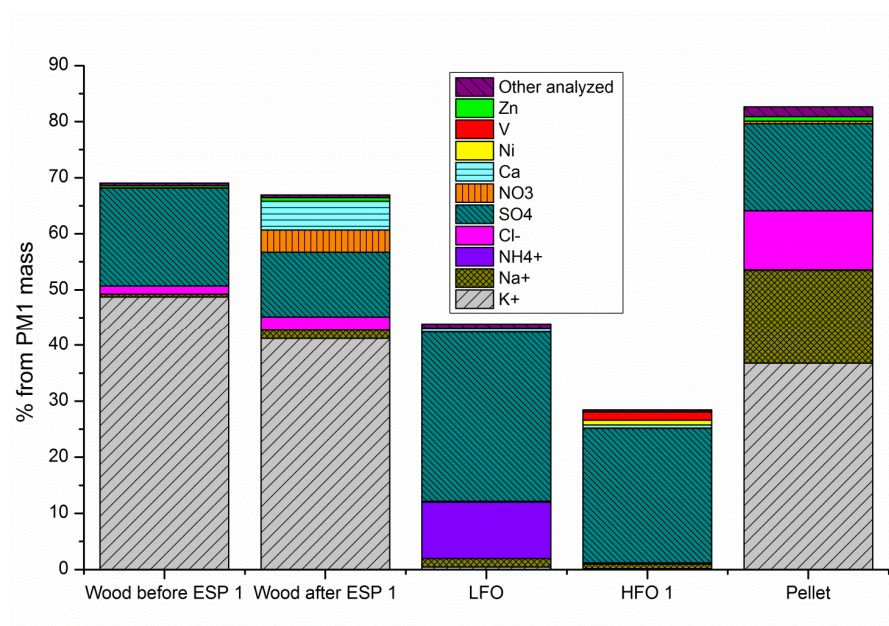


Alkuaineet ja ionit

Määrittämissrajat	
Li	0,025
Be	0,005
B	0,005
Na	1
Mg	0,25
Al	0,025
K	1
Ca	0,25
Ti	0,025
V	0,005
Cr	0,005
Mn	0,025
Fe	0,075
Co	0,005
Ni	0,005
Cu	0,005
Zn	0,025
As	0,005
Se	0,005
Rb	0,005
Sr	0,005
Mo	0,005
Ag	0,025
Cd	0,005
Sb	0,005
Ba	0,005
Tl	0,005
Pb	0,005
Bi	0,005
Th	0,005
U	0,005
bromide (Br)	1
chloride (Cl)	1
nitrate (NO ₃ ⁻)	1
sulphate (SO ₄ ²⁻)	1
fluoride (F)	2
phosphate (PO ₄ ³⁻)	?

		POPE UPM SSuodatin A	POPE UPM SSuodatin B	POPE UPM Pesuri	POPE UPM blank
Be	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B	µg/mg	0,3	0,2	0,2	0,1
Na	µg/mg	145,0	208,2	254,4	5,7
Mg	µg/mg	n.d.	n.d.	0,6	n.d.
Al	µg/mg	0,3	0,1	n.d.	n.d.
K	µg/mg	25,6	35,1	43,3	n.d.
Ca	µg/mg	31,8	2,1	4,0	0,9
Ti	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
V	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr	µg/mg	n.d.	n.d.	0,1	n.d.
Mn	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe	µg/mg	0,6	0,5	0,8	0,9
Co	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	µg/mg	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	µg/mg	n.d.	n.d.	0,6	0,1
Zn	µg/mg	0,2	0,1	0,4	n.d.
As	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Se	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rb	µg/mg	0,1	0,2	0,2	n.d.
Sr	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mo	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ag	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cd	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sb	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tl	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bi	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Th	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
U	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
bromide (Br)	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
chloride (Cl)	µg/mg	6,0	5,0	9,0	n.d.
nitrate (NO ₃ ⁻)	µg/mg	3,0	4,0	14,0	n.d.
sulphate (SO ₄ ²⁻)	µg/mg	274,0	391,0	487,0	n.d.
fluoride (F)	µg/mg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
phosphate (PO ₄ ³⁻)	µg/mg	19,0	9,0	5,0	4,0
Total	µg/mg	506,2	655,4	819,6	11,6
Saanto	%	50,6	65,5	82,0	1,2



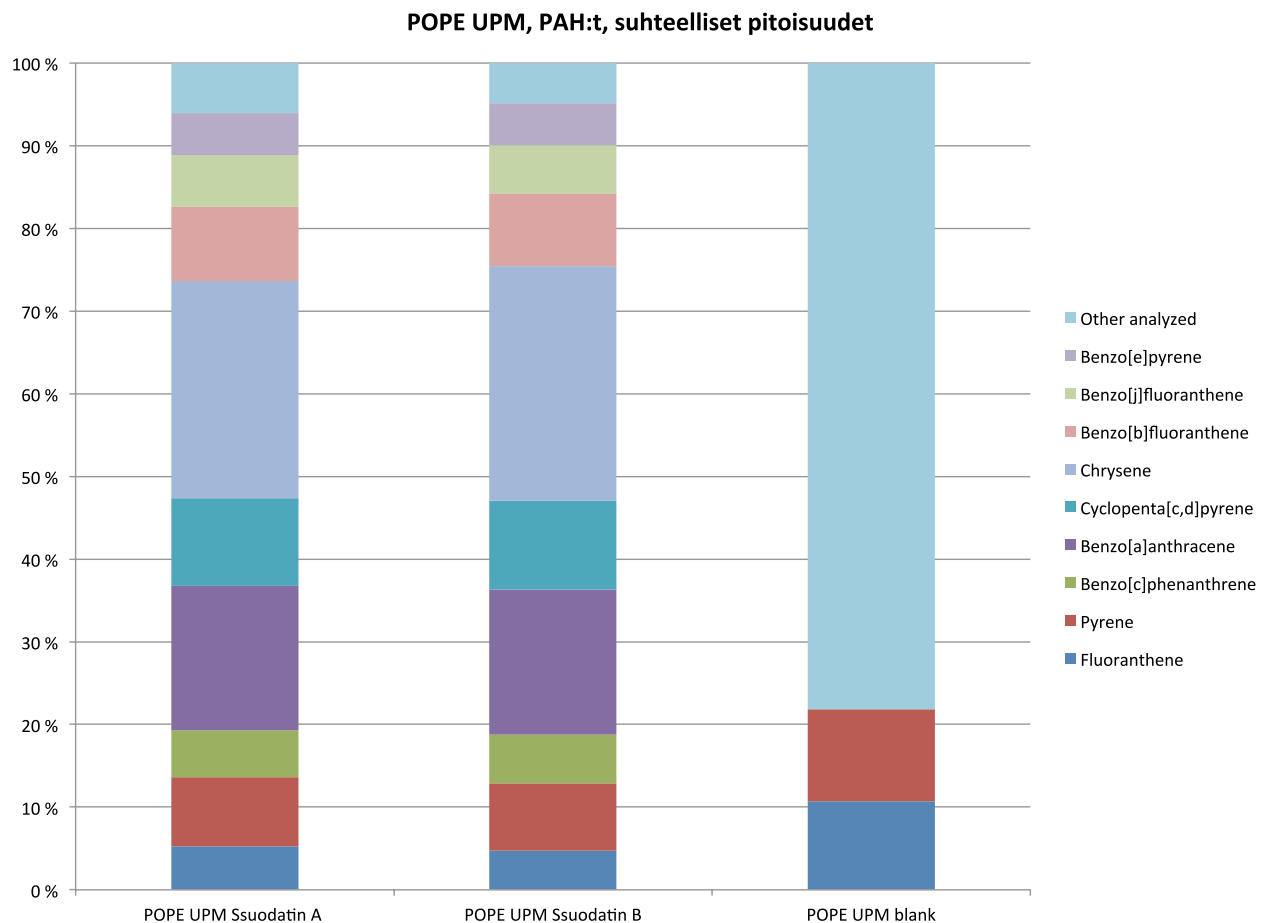
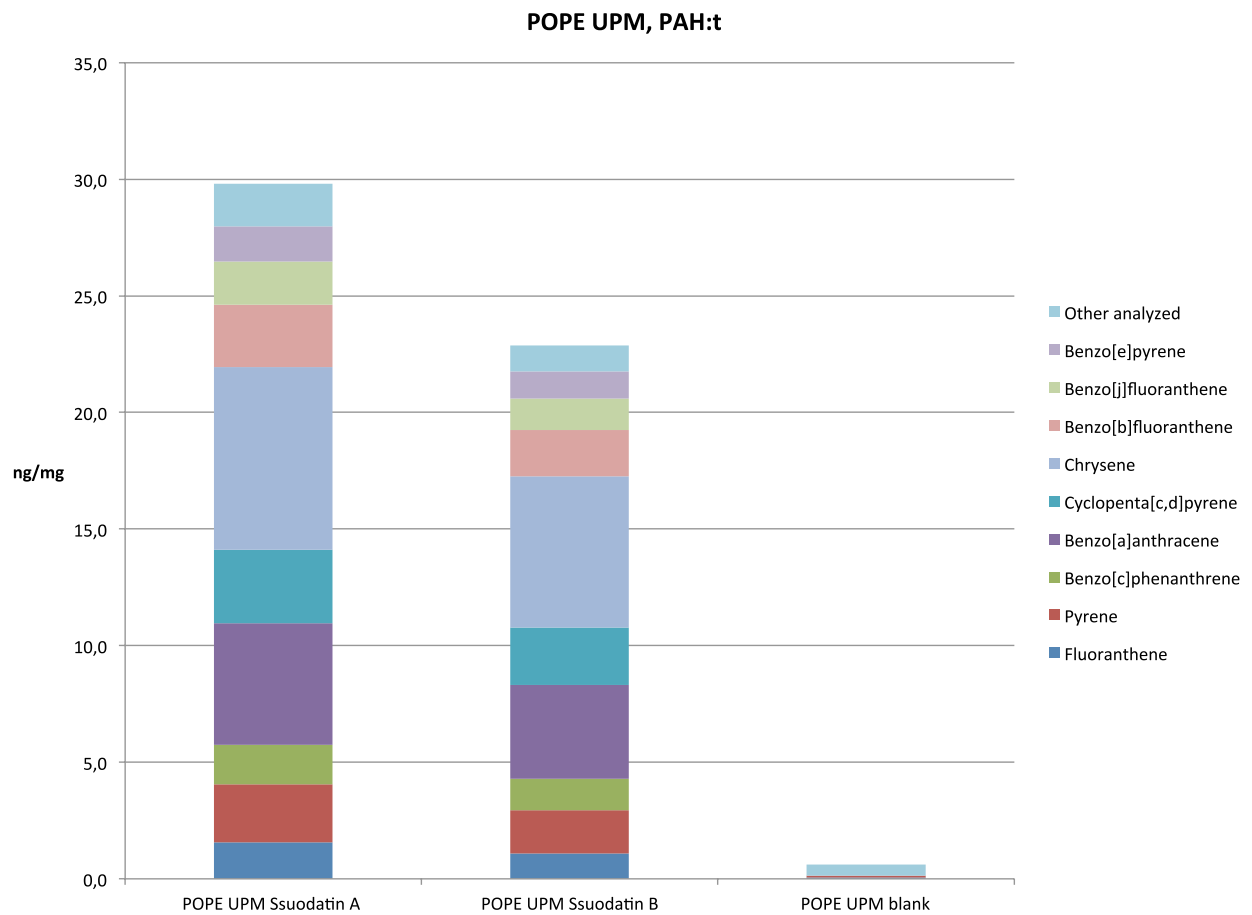


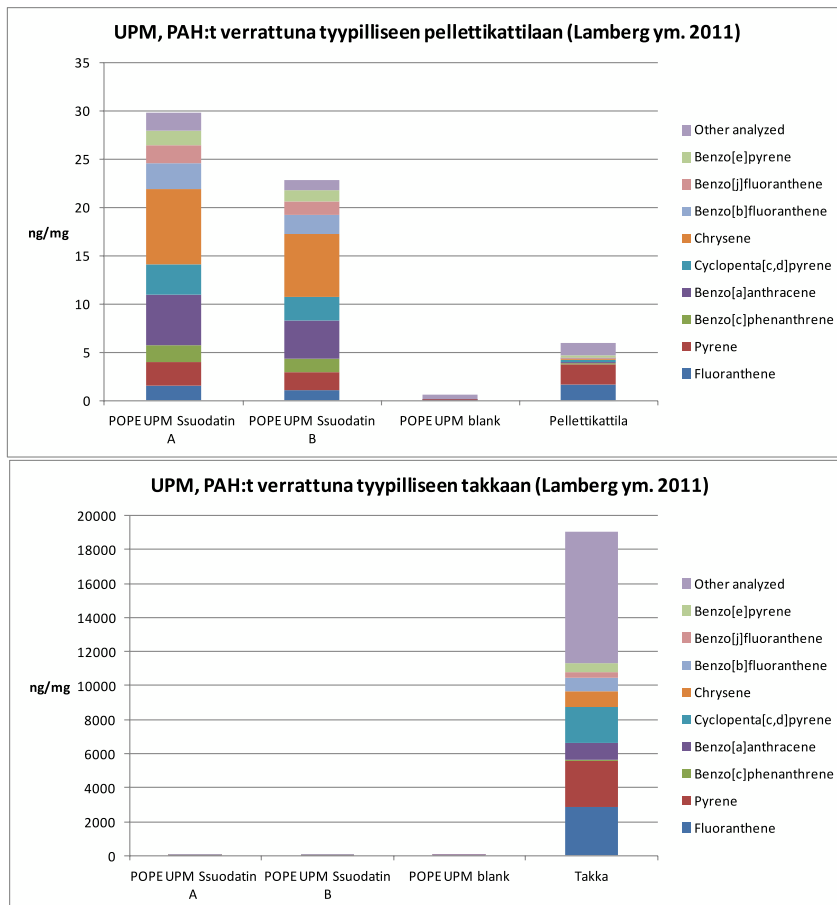
PM1 Pääkomponentit hakkeelle, kevyelle öljylle (LFO), raskaalle öljylle (HFO) ja puupelletille.

PAH-yhdisteet

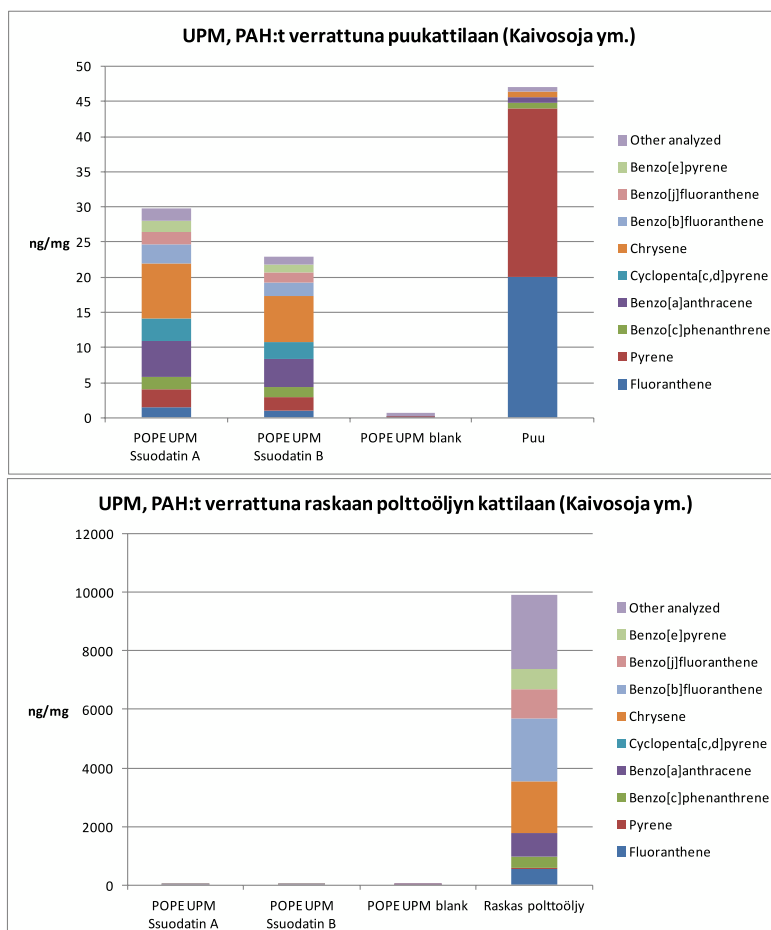
Määrittäysraja 0,1 ng/
mg

Compound	POPE UPM Ssuodatin A POPE UPM Ssuodatin B POPE UPM blank		
	ng/mg	ng/mg	ng/mg
Naphthalene	0,2	0,1	0,1
Acenaphthylene	n.d.	n.d.	n.d.
Acenaphthene	n.d.	n.d.	n.d.
Fluorene	n.d.	n.d.	n.d.
Phenanthrene	0,1	0,1	0,3
Anthracene	n.d.	n.d.	n.d.
1-Methylphenanthrene	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranthene	1,6	1,1	0,1
Pyrene	2,5	1,9	0,1
Benzo[c]phenanthrene	1,7	1,4	n.d.
Benzo[a]anthracene	5,2	4,0	n.d.
Cyclopenta[c,d]pyrene	3,2	2,5	n.d.
Triphenylene	1,0	0,6	n.d.
Chrysene	7,8	6,5	n.d.
5-Methylchrysene	n.d.	0,0	n.d.
Benzo[b]fluoranthene	2,7	2,0	n.d.
Benzo[k]fluoranthene	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[j]fluoranthene	1,9	1,4	n.d.
Benzo[e]pyrene	1,5	1,2	n.d.
Benzo[a]pyrene	0,4	0,2	n.d.
Perylene	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[a,h]anthracene	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[g,h,i]perylene	0,2	n.d.	n.d.
Anthanthrene	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[a,l]pyrene	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[a,e]pyrene	n.d.	n.d.	n.d.
Coronene	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[a,i]pyrene	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzo[a,h]pyrene	n.d.	n.d.	n.d.
Total	29,8	22,9	0,6





Lamberg, H., Nuutinen, K., Tissari, J., Ruusunen, J., Yli-Pirilä, P., Sippula, O., Tapanainen, M., Jalava, P.I., Makkonen, U., Teinilä, K., Saarnio, K., Hillamo, R., Hirvonen, M.-R., Jokiniemi, J., 2011. Physicochemical characterization of fine particles from small scale wood combustion for toxicological studies. Atmospheric Environment 2011, 45, 7635–7643.



Kaivosoja T., Jalava P.I., Lamberg H., Viren A., Tapanainen M., Torvela T., Tapper U., Sippula O., Tissari J., Hillamo R., Hirvonen M.-R., Jokiniemi J., Comparison of emissions and toxicological properties of fine particles from wood and oil boilers in small (20-25 kW) and medium (5-10 MW) scale

LIITE III

**Esa Vakkilaisen esitys
International Black Liquor Colloquium, May 19-23, Brazil
– Critical evaluation of new EU IPPC BAT BREF for
kraft pulp mill emission to air**

Critical evaluation of new EU IPPC BAT BREF for kraft pulp mill emissions to air

Esa Vakkilainen^{*}, Marcelo Cardoso[†]
and Kari Luostarinen^{*}

^{*}Lappeenranta University of Technology

[†]Federal University of Minas Gerais



Introduction

- Industrial Emissions Directive (2010/75/EU), mandates BAT reference documents (BREF)
- BREF are used by authorities when issuing operating permits
- The EU IPPC is the forum where BAT reference documents are drawn
- IPPC BAT BREF is an EU contribution to the world sustainable development.

Best Available Techniques (BAT), monitoring and developments

- BAT describes techniques and associated monitoring, considered to have the potential for achieving a high level of environmental protection.
- They also cover measures taken to prevent or reduce emissions under other than normal operating conditions (such as start-up and shutdown operations).

BAT BREF values

- BAT implies an integrated approach (balance across different environmental impacts) and considers cross media effects.
 - The technical characteristics of the plant
 - Its geographical location and
 - The local environmental conditions

BAT process

- 1st BREF published in 2001
- Revising BREF started 2006
- First draft published April 2010
- Second draft published May 2012 (currently unavailable)
- TWG meeting to decide limits held April 2013
- Proposal will be submitted to countries for adoption in fall 2013

Target

- Go through April 2013 meeting conclusions for Air emissions
- Discuss critically the process

BAT Values for Air emissions



Targets abandoned

- Have estimate of variability of air emissions during a year (lack of data)
- Have values for daily as well as long term emissions (Austria, Germany and EEB want)
- Propose CO emission target (Sweden opposed)
- Include emission values for small boilers e.g. oil and gas boilers

New approaches

- Have different values for low dry solids < 75 % and high dry solids 75 – 83 % recovery boilers
- Have different values for softwood and hardwood (but not for eucalyptus)
- Acknowledge that NCG, biosludge, etc. Effect air emissions

Redetermining BAT BREF values

- BAT BREF reference values should be based on
 1. New mills e.g. started after 2000 (were not)
 2. Achievable results of best mills in integrated fashion. (were not, only individual values)
 3. Vendor emission guarantees' (were not)
 4. Not to tighten emissions that do not pose risk to the environment and human health (were not)

Redetermining BAT BREF values

- No study how the values reflect on most modern installations has been done.
- No study whether the equipment vendors can guarantee BAT BREF values.
- No study whether mills are technically able to modify processes to BAT BREF values given.
- No study what emission levels actually pose risk to the environment and human health

Are BAT BREF values economically and technically viable

Adopting the proposed levels should be both **technically** and **economically** viable

- No idea how much is the associated cost
- Only current basis is that if some mills report the value it then it must be technically and economically viable for ALL mills.
- No taking into account mill location, raw material and end product.

Is error range in the measurement taken account in BAT BREF values

- Mills report sulfur emissions with e.g. measurement range 0 – 500 mg/Nm³ with total measurement error 100 mg/Nm³
- If mill reports ~ 10 mg/Nm³ then can one assume that this is what emission really is (error 100 mg/Nm³)?
- If 70 – 90 % of sulfur emissions are created during 5 – 10 % of yearly hours then what do two, short, few hour measurement periods imply of yearly average?

Emissions to air RB

RB NO_x and CO, Table 8.8 p. 784

Daily averages

Parameter		Yearly average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average ⁽¹⁾ kg pollutant/ADt
NO _x	Softwood	120 – 200 ⁽²⁾ ±80	DS < 75 % 0.8 – 1.4 ±.0
			DS 75 – 83 % ⁽³⁾ 1.0 – 1.6 ±.2
	Hardwood	120 – 200 ⁽²⁾	DS < 75 % 0.8 – 1.4 ±.2
			DS 75 – 83 % ⁽³⁾ 1.0 – 1.7 ±.4

⁽¹⁾ Cross media effect related to SO₂

⁽²⁾ The actual NO_x emission level of an individual mill depends on the DS content and the nitrogen content of the BL, and the amount and combination of NCG and other nitrogen containing flows burnt. The higher DS content, nitrogen content in BL and amount of NCG and other nitrogen containing flows burnt, the closer a mill will be to the upper end of the BAT-AEL range.

⁽³⁾ If a mill were to start using DS > 83 %, then NO_x emission levels should be reconsidered on a case-by-case basis.

TWG Meeting conclusion April 2013

RB SO₂ and TRS, Table 8.8 p. 784

Parameter		Daily average ⁽¹⁾⁽²⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average ⁽¹⁾ kg S/ADt
SO ₂	DS < 75% ⁽³⁾	10 – 70 ±0–50	5 – 50 ⁽³⁾	–
	DS 75–83% ⁽³⁾	10 – 50	5 – 25	–
Total reduced sulphur (TRS)		1 – 10 ⁽⁴⁾	1 – 5	0.01–0.1
Gaseous S (TRS-S + SO ₂ -S)	DS < 75% ⁽³⁾	–	–	0.03 – 0.17
	DS 75–83% ⁽³⁾			0.03 – 0.13

⁽¹⁾ Cross media effect related to NO_x

⁽²⁾ BAT-AEL do not cover periods during which the recovery boiler is run on a DS content much lower than the normal DS content due to shut-down or maintenance of the black liquor concentration plant.

⁽³⁾ If a mill were to start using DS > 83%, then SO₂ and gaseous S emission levels should be reconsidered on a case-by-case basis.

⁽⁴⁾ The range is applicable for boilers without incineration of odorous strong gases.

TWG Meeting conclusion April 2013

RB dust emission, Table 8.9 p. 785

Daily average

Parameter	Dust abatement system	Long term average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg pollutant/ADt
Dust	New or major refurbishments	10 – 25	0.02 – 0.20
	Existing	10 – 40 ⁽²⁾	0.02 – 0.3 ⁽²⁾

⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour).

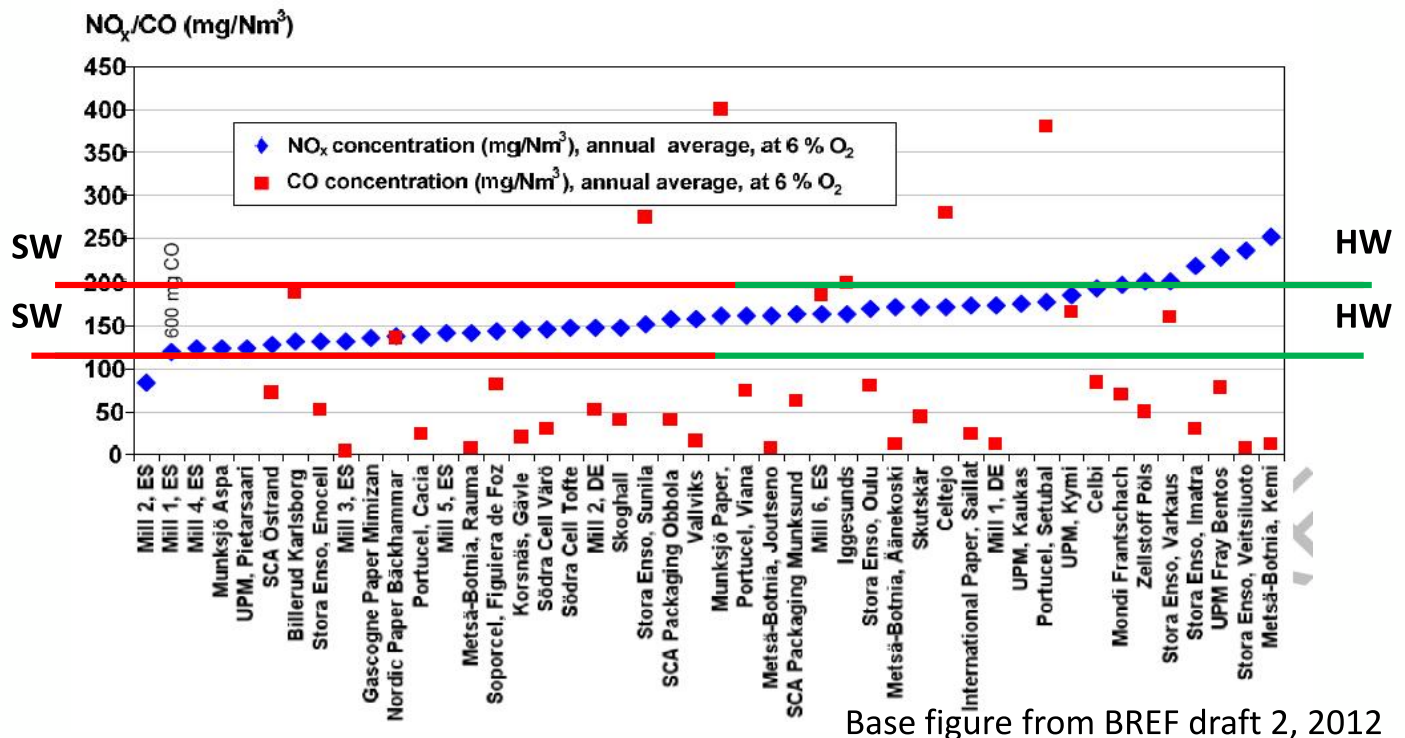
⁽²⁾ For old recovery boilers equipped with old ESP, emission levels up to 50 mg/Nm³ may occur (corresponding to 0.4 kg/ADt).

TWG Meeting conclusion April 2013

General questions

- How to interpret the daily and yearly concentrations
- Why no explanation on differences in national emissions?
- No cross correlation of NO_x vs sulfur or NO_x vs CO emissions
- No cross correlation of NO_x kgNO₂/ADt vs NO_x as concentration

RB NOx emission SW & HW 120 – 200 mg/Nm³



National Averages RB

	kg/Adt	mg/m ³ n	m ³ /n/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt
Averages	NOx	NOx	flow	SO ₂	SO ₂	TRS	TRS	dust	dust
Austria	1.46	200	7289	8	0.08	1.5	0.04	16	0.14
Finland	1.47	187	7299	14	0.06	2.5	0.01	37	0.30
France	1.20	155	7696	12	0.08	0.4	0.00	39	0.31
Germany	1.22	161	7574	2	0.02	-	0.00	8	0.07
Portugal	0.93	165	6055	41	0.09	3.9	0.02	38	0.22
Spain	0.99	127	7121	156	0.63	2.7	0.02	126	0.43
Sweden	1.06	149	7236	21	0.08	12.1	0.01	57	0.40

Reworked data from BAT BREF Draft 2, May 2012

Wood species averages and lower values

	kg/Adt	mg/m ³ n	m ³ /n/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt	mg/m ³ n
BREF upper value	Nox	Nox	flow	SO2	SO2	TRS	TRS	dust	dust	CO
Euca	1.02	157	6263	91	0.40	3.06	0.012	78	0.35	132
Hardwood	1.32	177	7213	11	0.07	2.78	0.010	39	0.28	60
Softwood	1.16	158	7487	21	0.09	6.67	0.010	45	0.35	75
	kg/Adt	mg/m ³ n	m ³ /n/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt	mg/m ³ n	kg/Adt	mg/m ³ n
BREF lower value	Nox	Nox	flow	SO2	SO2	TRS	TRS	dust	dust	CO
Euca	0.73	143	5308	18	0.05	1.09	0.002	26	0.15	25
Hardwood	0.96	138	6642	4	0.01	1.09	0.001	13	0.13	12
Softwood	0.91	133	6857	4	0.00	0.40	0.001	8	0.07	20

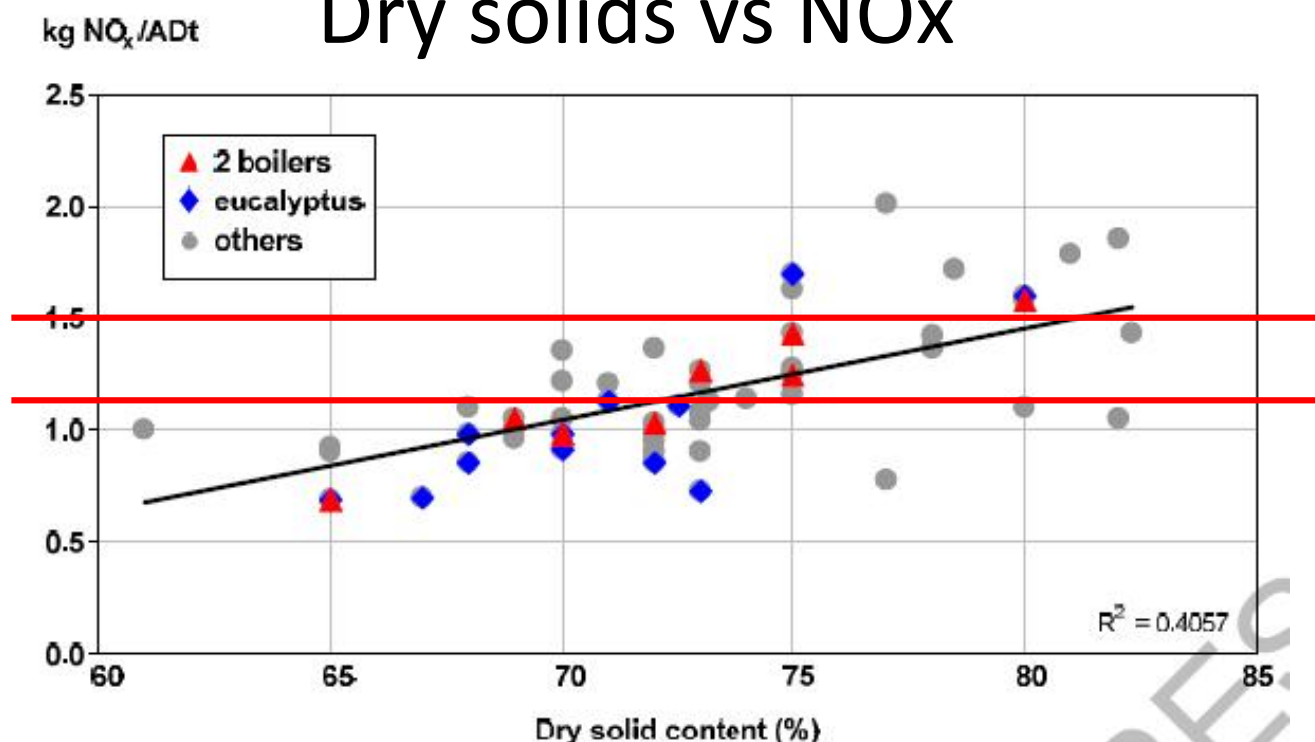
Note hardwood is often a mixture of hard- and softwood.

If upper value were average (was first suggestion in BREF draft 2)

If lower value were third lowest (lowest was first suggestion in BREF draft 2)

Reworked data from BAT BREF Draft 2, May 2012

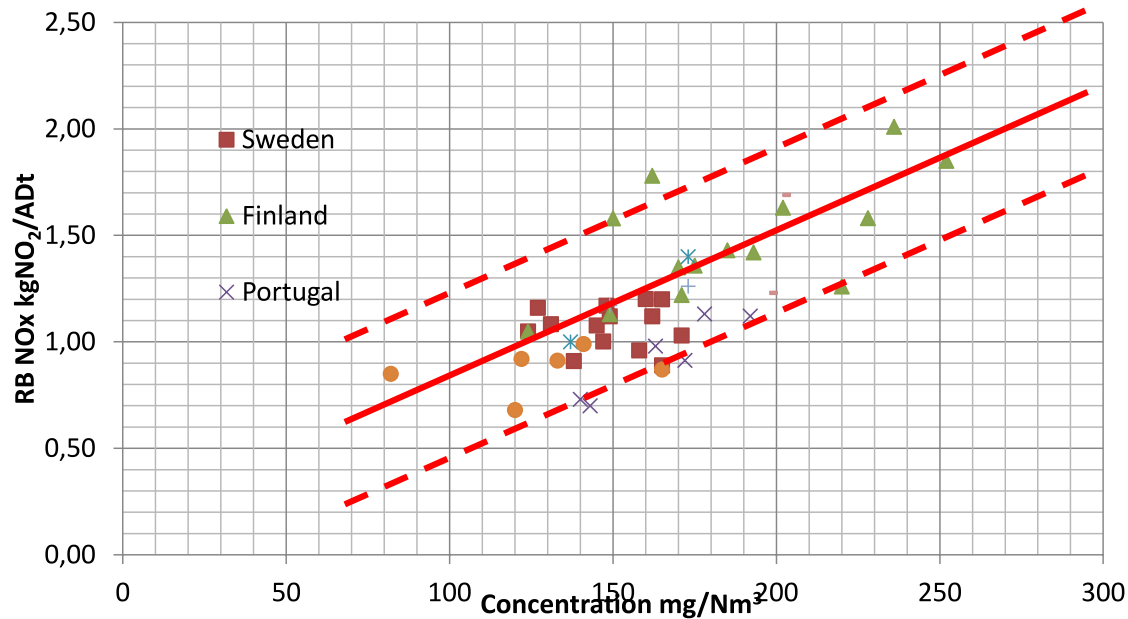
Dry solids vs NOx



No data for over 83 %

Figure 3.44 p. 311

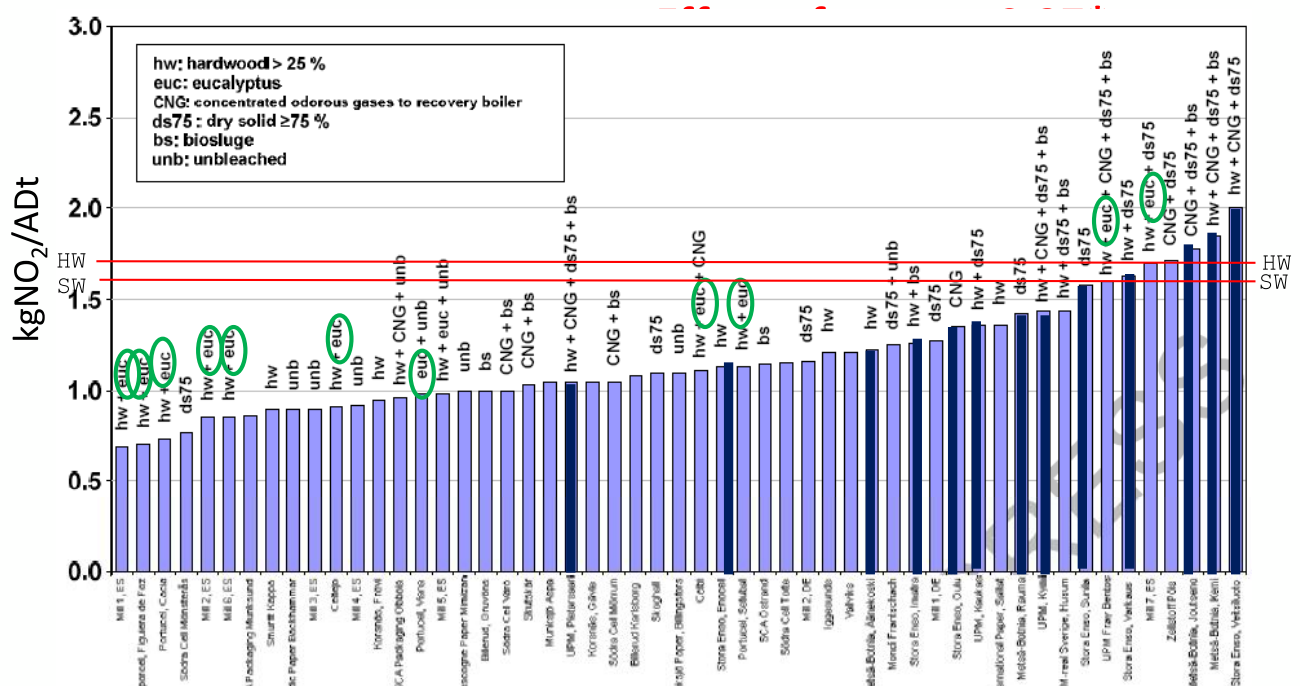
Yield causes range in kgNO₂/ADt



The operator can affect concentration but not kgNO₂/ADt corresponding to concentration

200 mg/Nm³ = 1.1 ... 1.75 kg/ADt

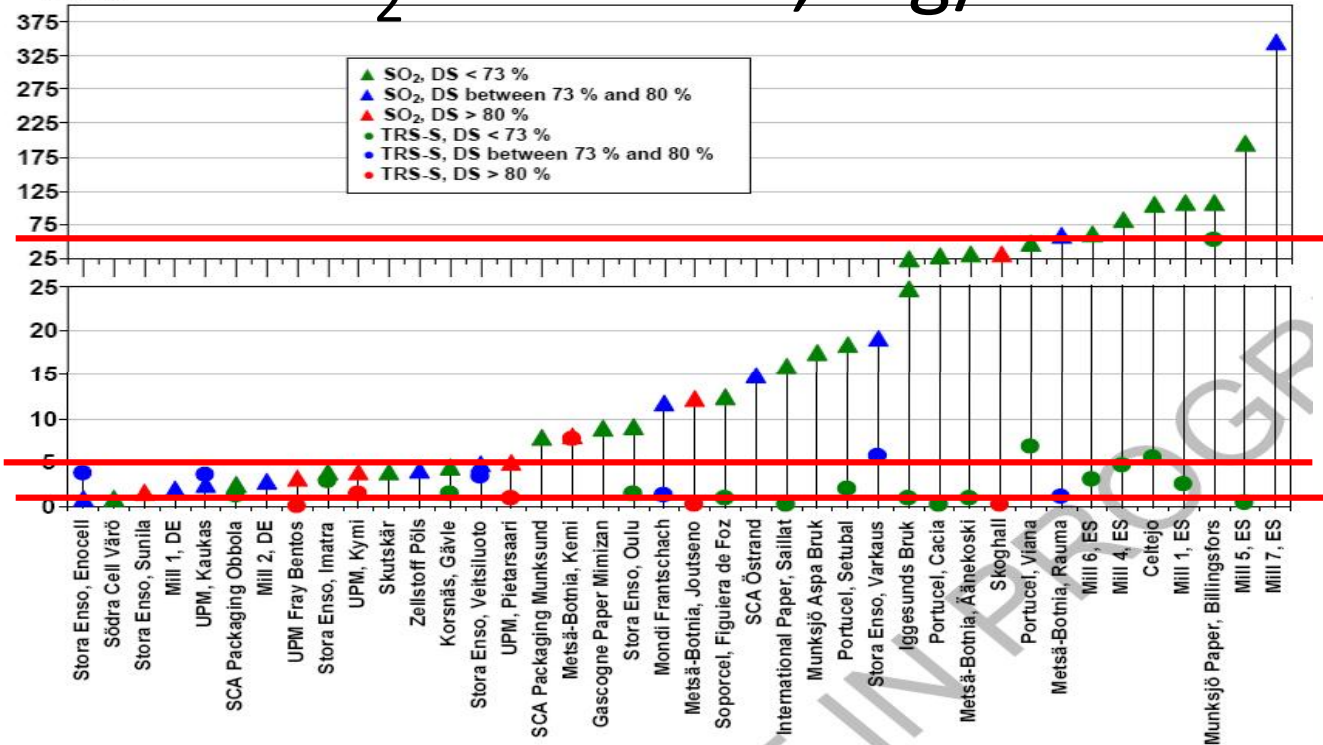
RB NOx, euca -0.27 as kgNO₂/ADt



Base figure from BREF draft 2, 2012

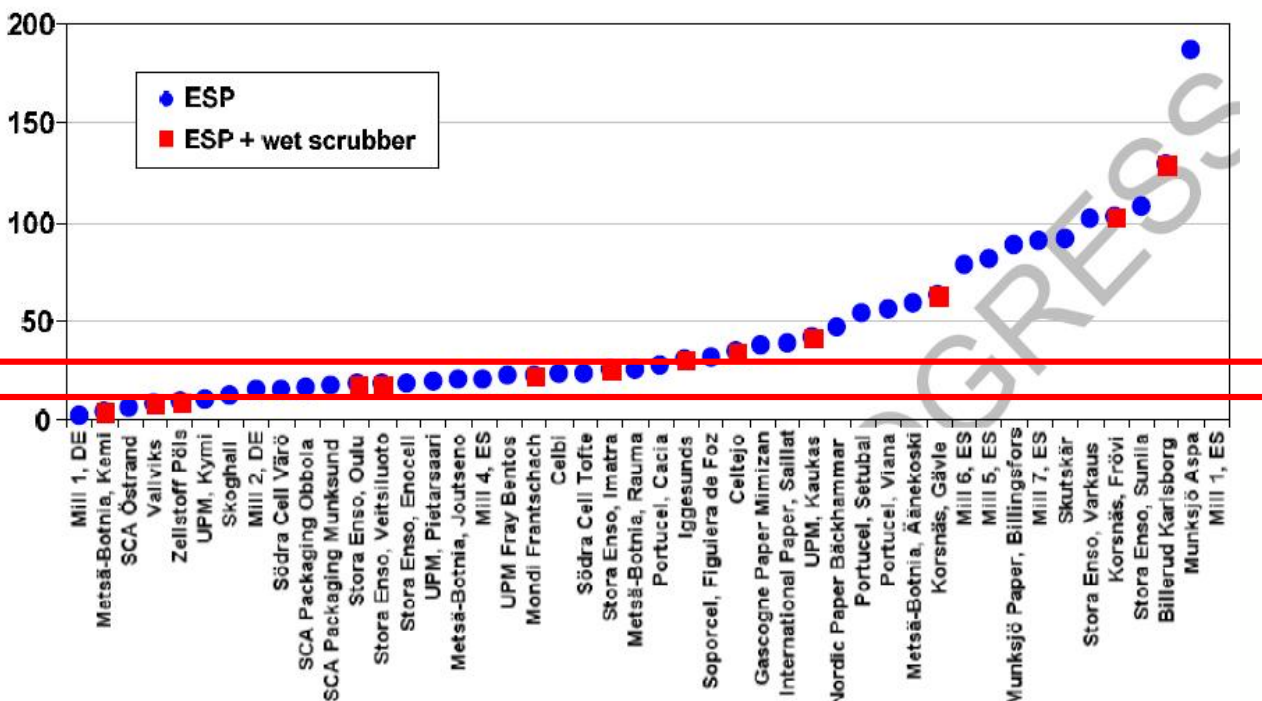
*Effect calculated as difference of mill averages between euca and not

RB SO₂ and TRS-S, mg/Nm³

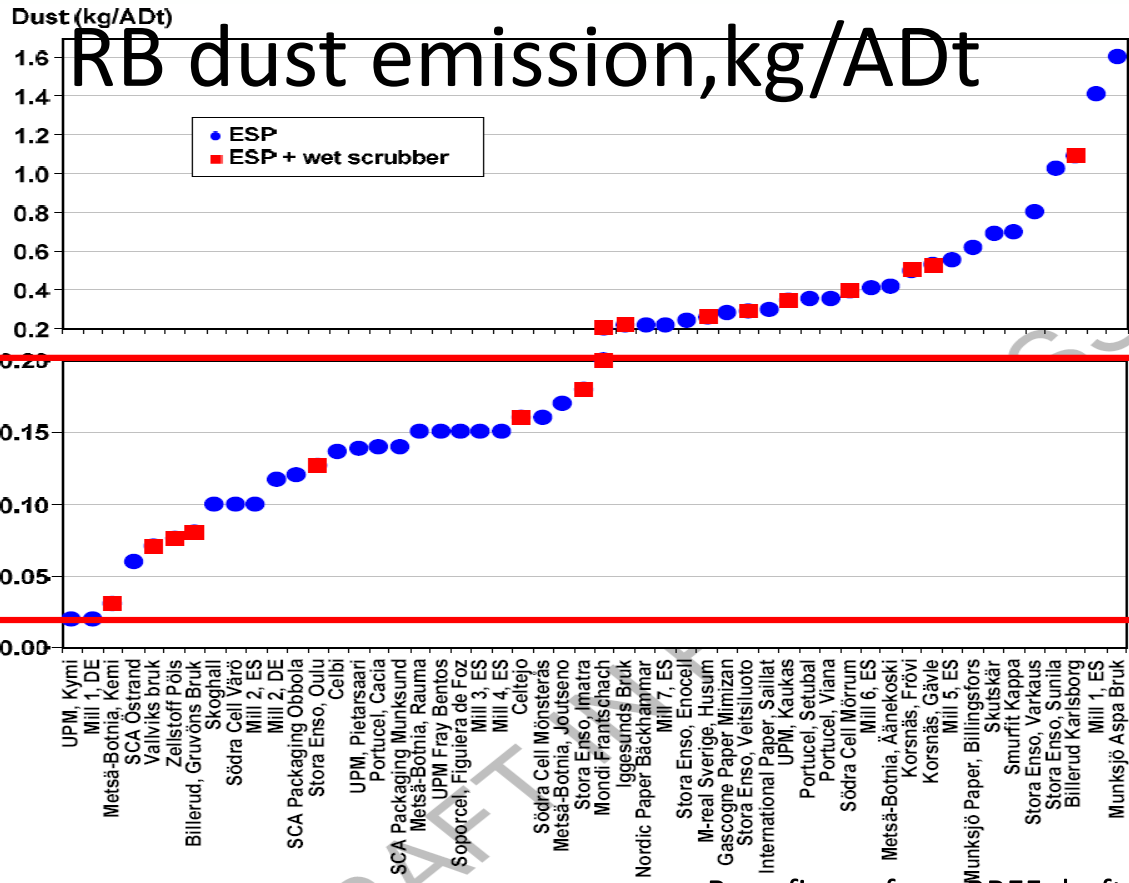


Base figure from BREF draft 2, 2012

mg dust/Nm³ RB dust emission mg/Nm³



Base figure from BREF draft 2, 2012



Emissions to air lime kiln



Comments on LK emisisions

- Why are the lime kiln flue gas flows per ton of pulp not listed although they were collected.
- Because of yield differences lime kiln flue gas flows differ depending on pulped species

20.5.2012

Vakkilainen

29

SO₂ Lime kiln

~~Daily averages~~

Parameter	Long-term average ⁽¹⁾ mg SO ₂ /Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg S/ADt
SO ₂ when strong gases (including methanol and turpentine) are not burnt in the lime kiln	1-50 5 – 70	—
SO ₂ when strong gases (including methanol and turpentine) are burnt in the lime kiln	1-150 55 – 120	—
Gaseous S (TRS-S + SO ₂ -S) when strong gases (including methanol and turpentine) are not burnt in the lime kiln	—	0.005 – 0.07
Gaseous S (TRS-S + SO ₂ -S) when strong gases (including methanol and turpentine) are burnt in the lime kiln	—	0.055 – 0.12

⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour).

TRS Lime kiln

Parameter	Long-term average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg S/ADt
Total reduced sulphur (TRS)	< 1 – 10 ⁽²⁾	0.005–0.07

⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour).

⁽²⁾ For lime kilns burning strong gases (including methanol and turpentine), the upper end of the AEL range may rise to 40 mg/Nm³.

TWG Meeting conclusion April 2013

NO_x and CO from Lime kiln

Table 8.12 p. 786

Daily averages

Parameter		Long-term average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg NO ₂ /ADt
NO _x	Liquid fuels	100 – 200 ⁽²⁾ _{200–450}	0.1 – 0.2 ⁽²⁾ _{0.35}
	Gaseous fuels	100 – 350 ⁽³⁾ _{300–550}	0.1 – 0.3 ⁽³⁾ _{0.45}

⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour).

⁽²⁾ When liquid biofuels are used, emission levels up to 350 mg/Nm³ may occur (corresponding to 0.35 kg NO₂/ADt), based on a gas flow of 1000 m³/ADt.

⁽³⁾ When gaseous biofuels are used, emission levels up to 400 mg/Nm³ may occur (corresponding to 0.45 kg NO₂/ADt), based on a gas flow of 1000 m³/ADt.

TWG Meeting conclusion April 2013

Dust from Lime kiln

Table 8.13 p. 786

Daily averages

Parameter	Dust abatement system	Long-term average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg pollutant/ADt
Dust	New or major refurbishments	10 – 25	0.005 – 0.02
	Existing	10 – 30 ⁽²⁾	0.005 – 0.03 ⁽²⁾

⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour).

⁽²⁾ For old lime kilns equipped with old dust abatement system, emission levels up to 50 mg/Nm³ may occur (corresponding to 0.05 kg/ADt).

TWG Meeting conclusion April 2013

National averages LK

	kg/Ad	g/m ³	kg/Adt	mg/m ³	kg/Ad	g/m ³	kg/Adt	mg/r
Averages	Nex	Nex	SO ₂	SO ₂	TRS	TRS	Dust	Dust
Austria	0.36	540	0.006	12.0	0.003	1.00	0.051	28
Finland	0.23	262	0.016	32.6	0.005	8.40	0.019	23
France	0.23	243	0.130	150.5	-	1.00	0.010	7
Germany	0.23	311	0.017	9.5	0.001	1.00	0.020	23
Portugal	0.16	280	0.071	342.0	0.014	25.33	0.035	55
Spain	0.20	287	0.028	272.4	0.031	2.80	0.048	76
Sweden	0.20	233	0.044	98.6	0.030	26.00	0.073	61

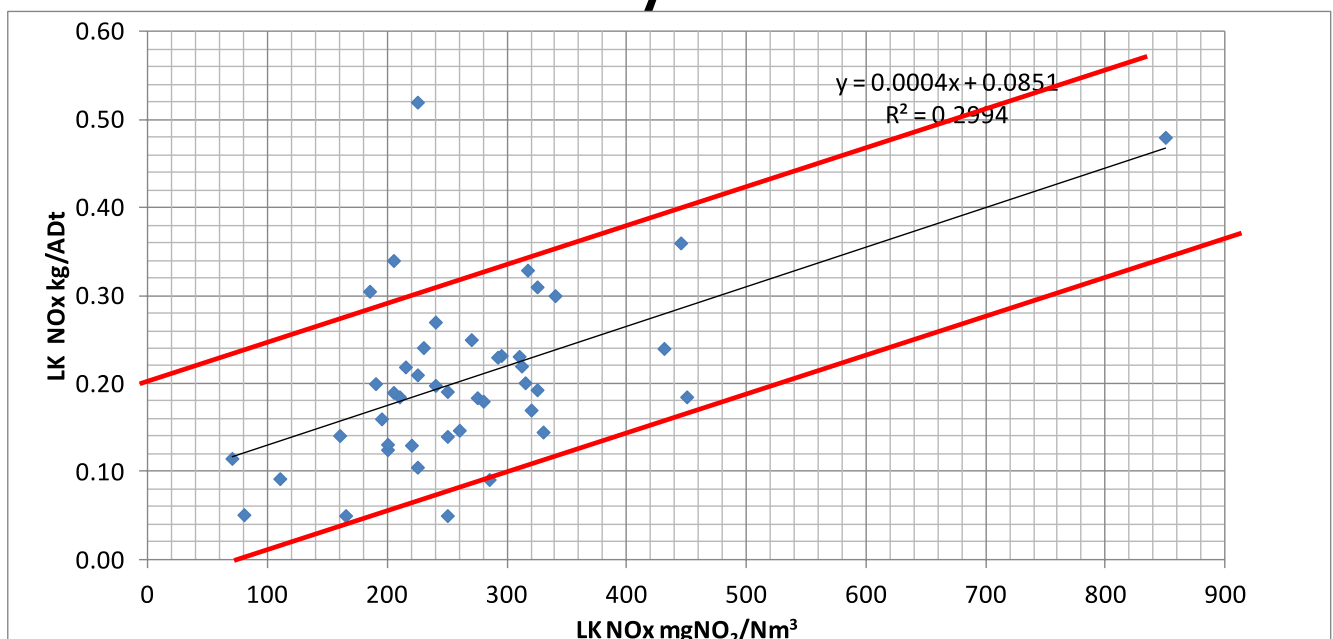
Reworked data from BAT BREF Draft 2, May 2012

Effect of wood species

	kg/Adt	g/m ³	kg/Adt	mg/m ³	kg/Adt	g/m ³	kg/Adt	g/m ³
BREF up	Nox	Nox	SO ₂	SO ₂	TRS	TRS	dust	dust
Euca	0.17	255	0.055	309	0.02	14.8	0.039	60
Hardwo	0.23	273	0.022	33	0.01	15.7	0.021	13
Softwo	0.22	282	0.040	81	0.02	11.9	0.064	51
	kg/Adt	g/m ³	kg/Adt	mg/m ³	kg/Adt	g/m ³	kg/Adt	g/m ³
BREF low	Nox	Nox	SO ₂	SO ₂	TRS	TRS	dust	dust
Euca	0.18	210	0.024	50	0.005	4.0	0.011	17
Hardwo	0.18	280	0.020	8	0.009	8.2	0.010	10
Softwo	0.19	225	0.007	6	0.003	1.0	0.020	16

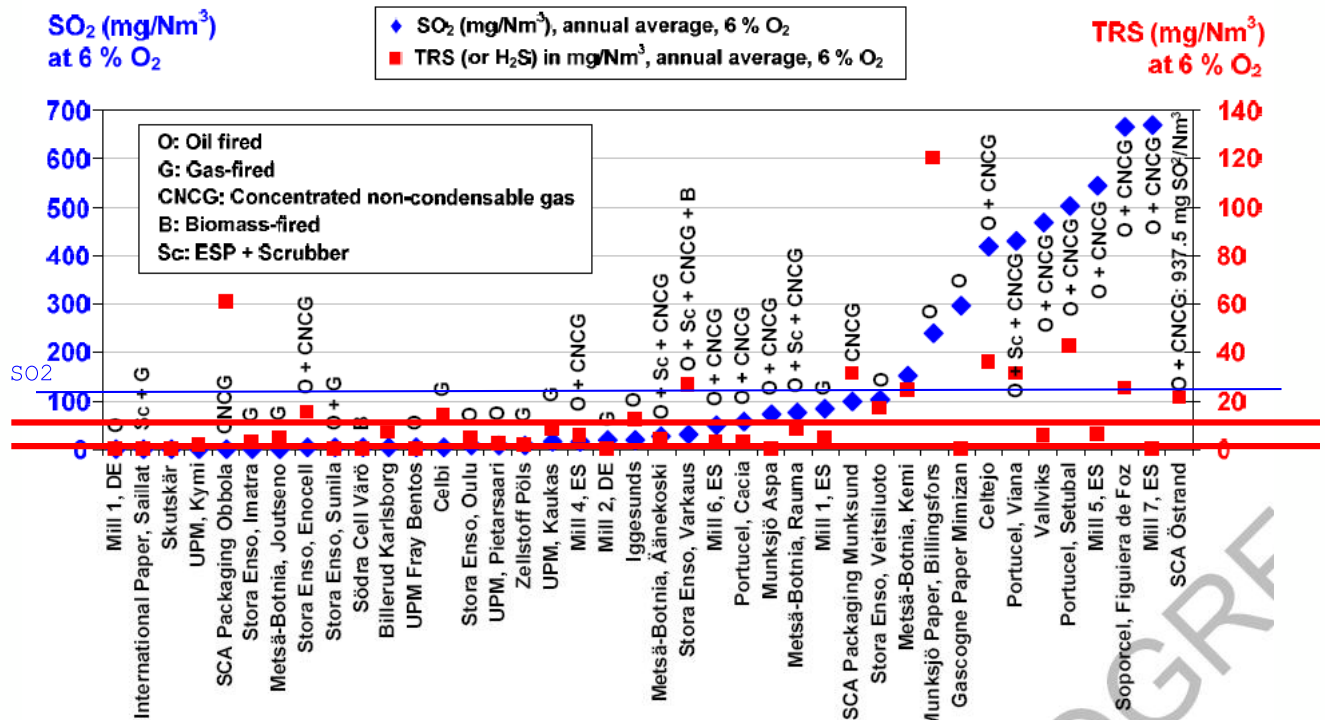
Reworked data from BAT BREF Draft 2, May 2012

Variability in NOx

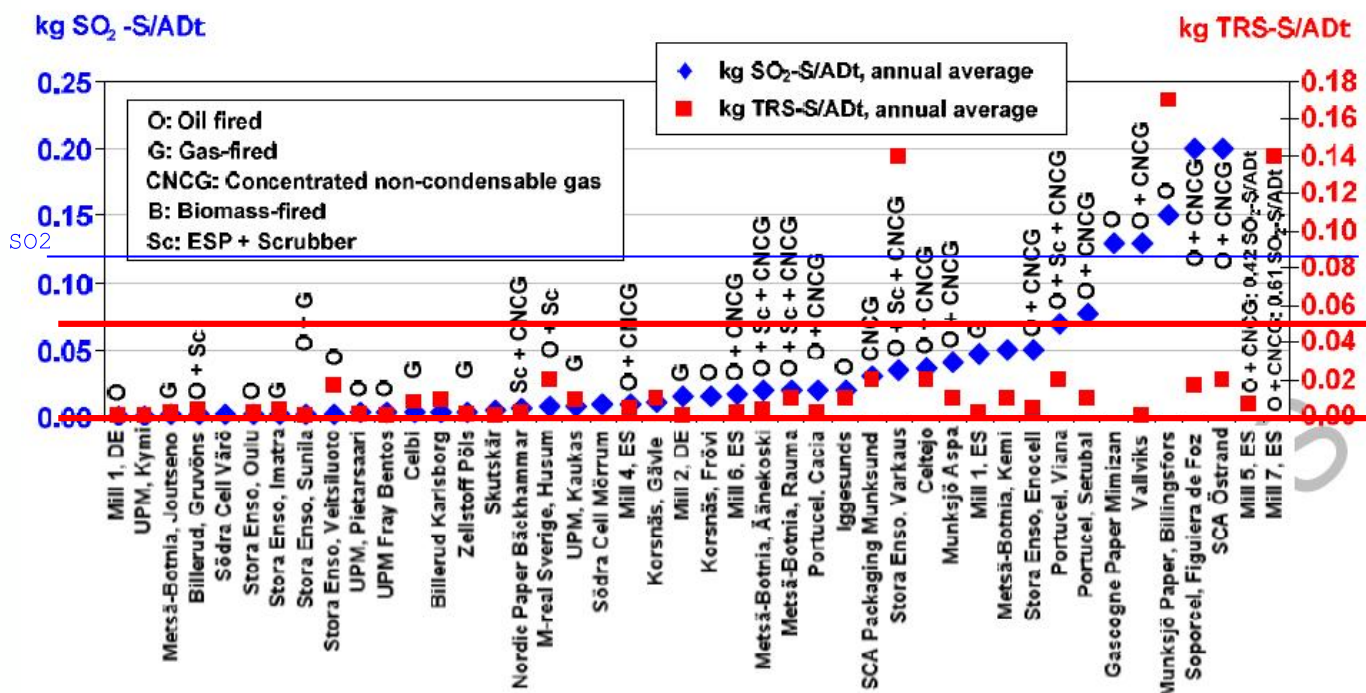


The operator can affect emission as mgNO₂/Nm³ but not as kgNO₂/ADt. kgNO₂/ADt is simply the flue gas flow times concentration. Flue gas flow depends on wood species, yield and sulfidity.

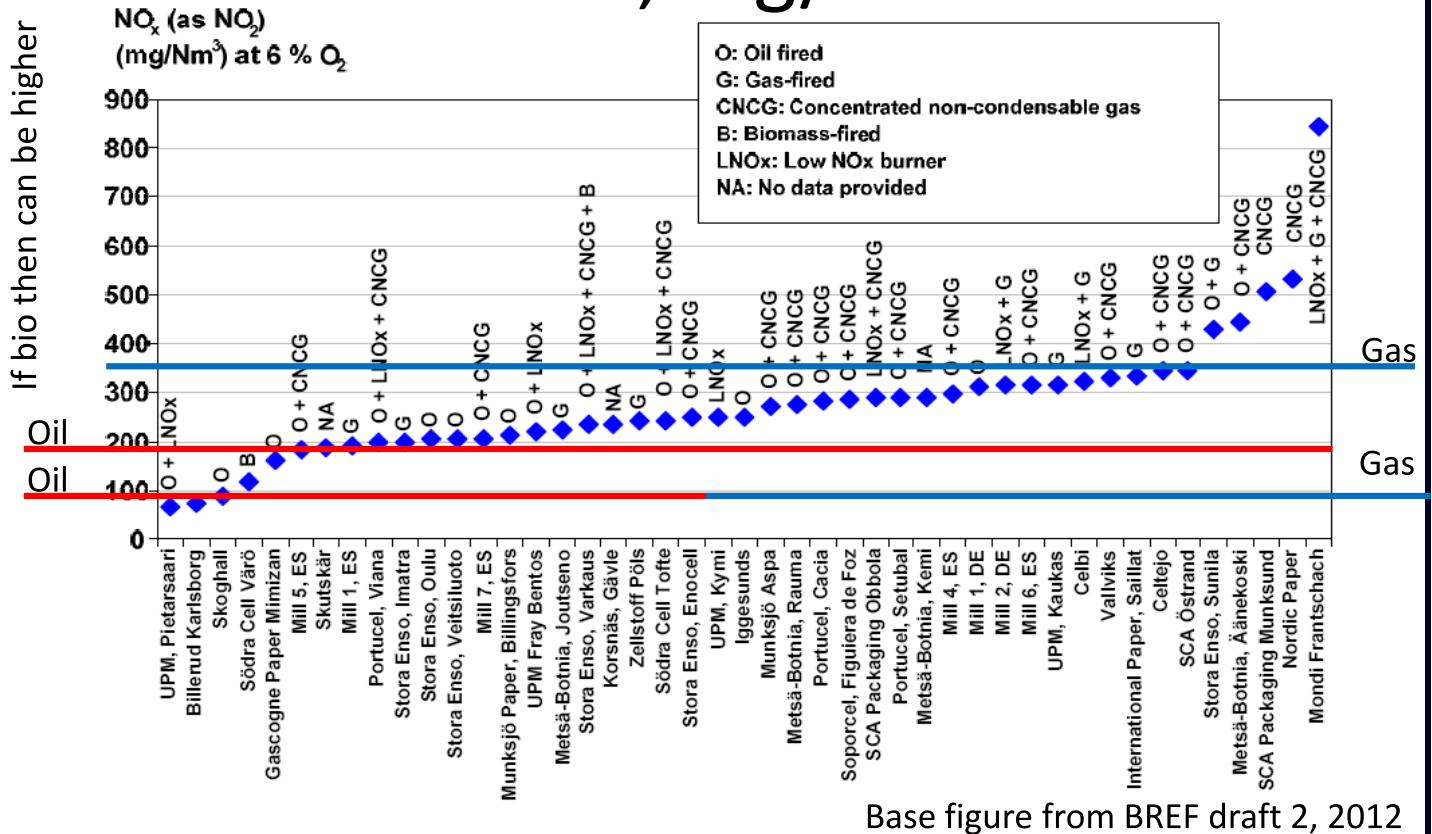
TRS and SO₂, mg/Nm³



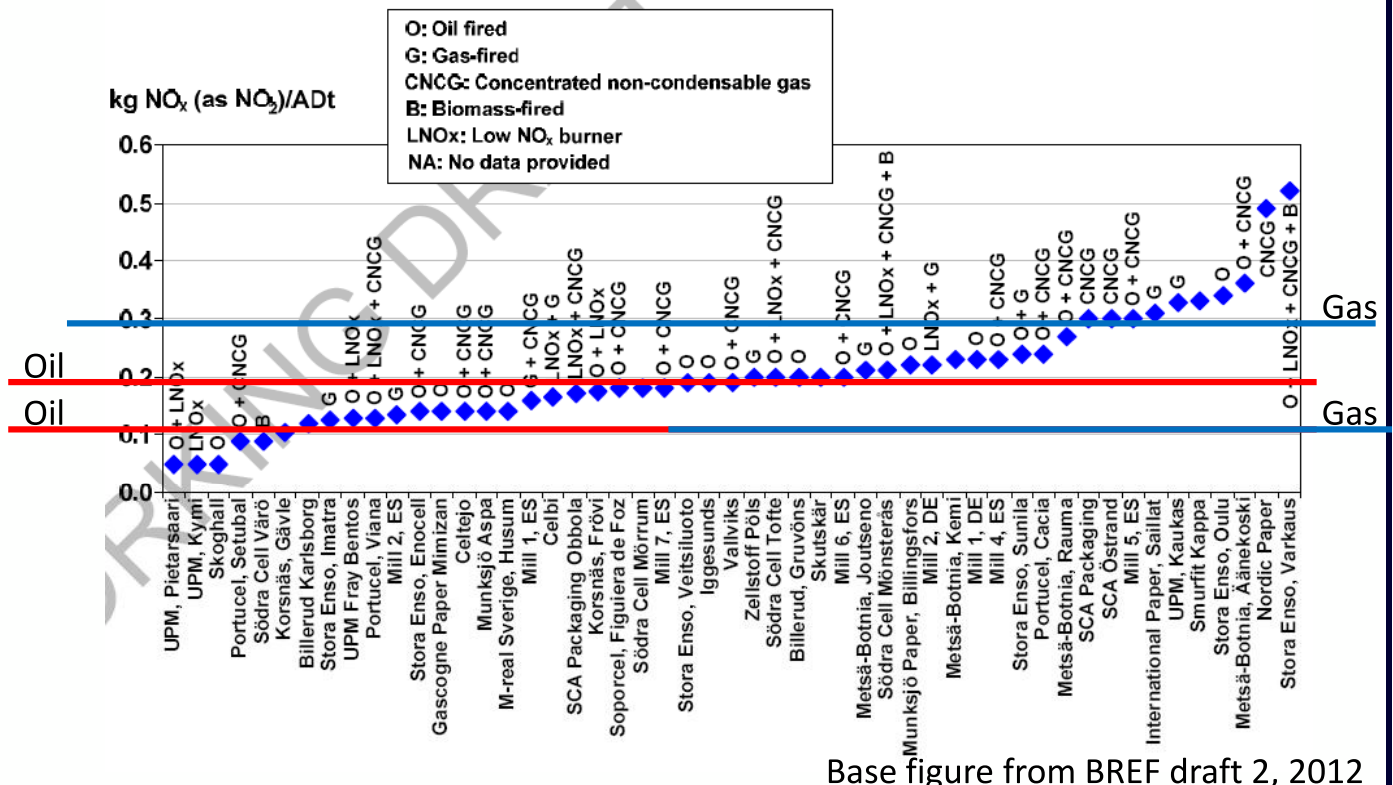
TRS and SO₂ lime kiln, kg/ADt



LK NO_x, mg/Nm³

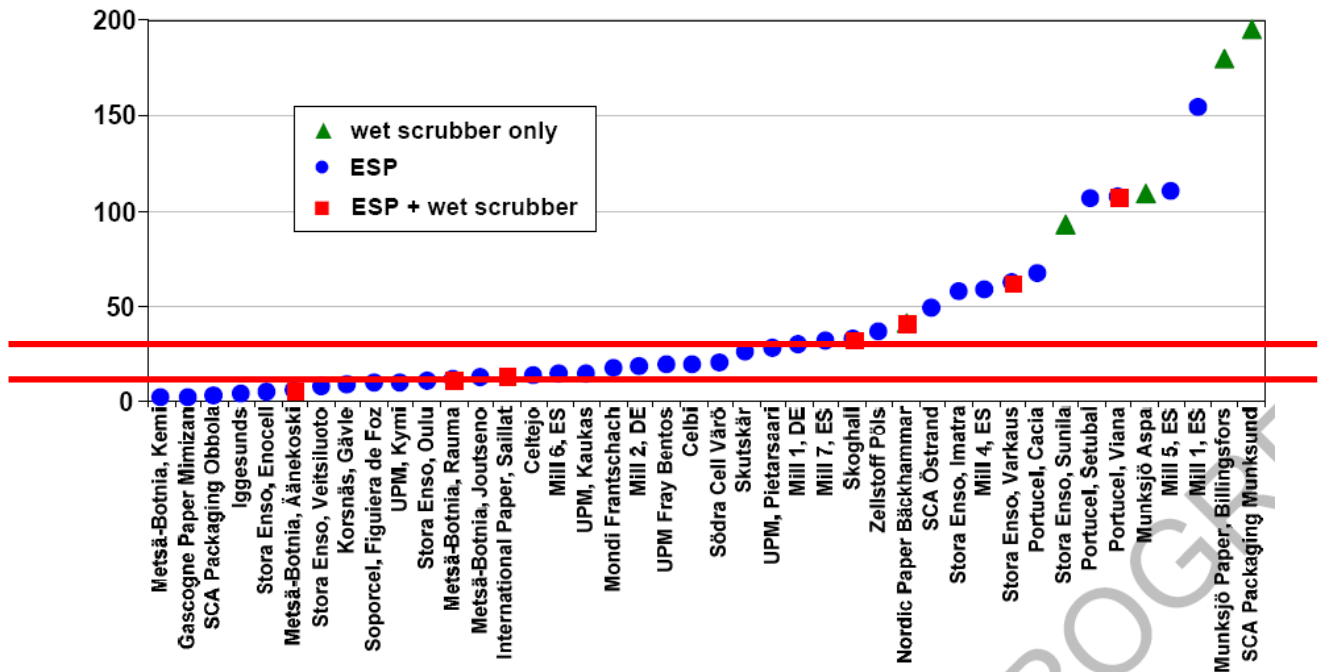


NO_x emission from lime kilns



LK dust emission, mg/Nm³

mg dust/Nm³
at 6% O₂



Base figure from BREF draft 2, 2012

Emissions to air NCG

Note that separate NCG burner
typically has negligible effect on total
mill emissions

Daily averages

TRS and SO₂, TRS burner

Parameter	Long-term average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 9 % O ₂	Yearly average kg S/ADt
SO ₂	20 – 120 ±00	-
TRS	1 - 5	
Gaseous S (TRS-S + SO ₂ -S)	-	0.002 – 0.05 ⁽²⁾ 0.005–0.03
⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour). ⁽²⁾ This BAT-AEL is based on a gas flow in the range of 100-200 m ³ /ADt		

TRS below 5 mg/Nm³ seems extremely tight

43

NO_x, TRS burner

Daily averages
±0

Parameter	Long-term average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 9 % O ₂	Yearly average kg pollutant/ADt
NO _x	50 – 400 ⁽²⁾ ±000	0.01 – 0.1 ⁽²⁾ 0.12
⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour). ⁽²⁾ Where at existing plants a switch to staged incineration is not feasible, emissions levels up to 1000 mg/Nm ³ may occur (corresponding to 0.2 kg/ADt).		

NO_x below 400 mg/Nm³ seems extremely tight

44

Emissions to air process

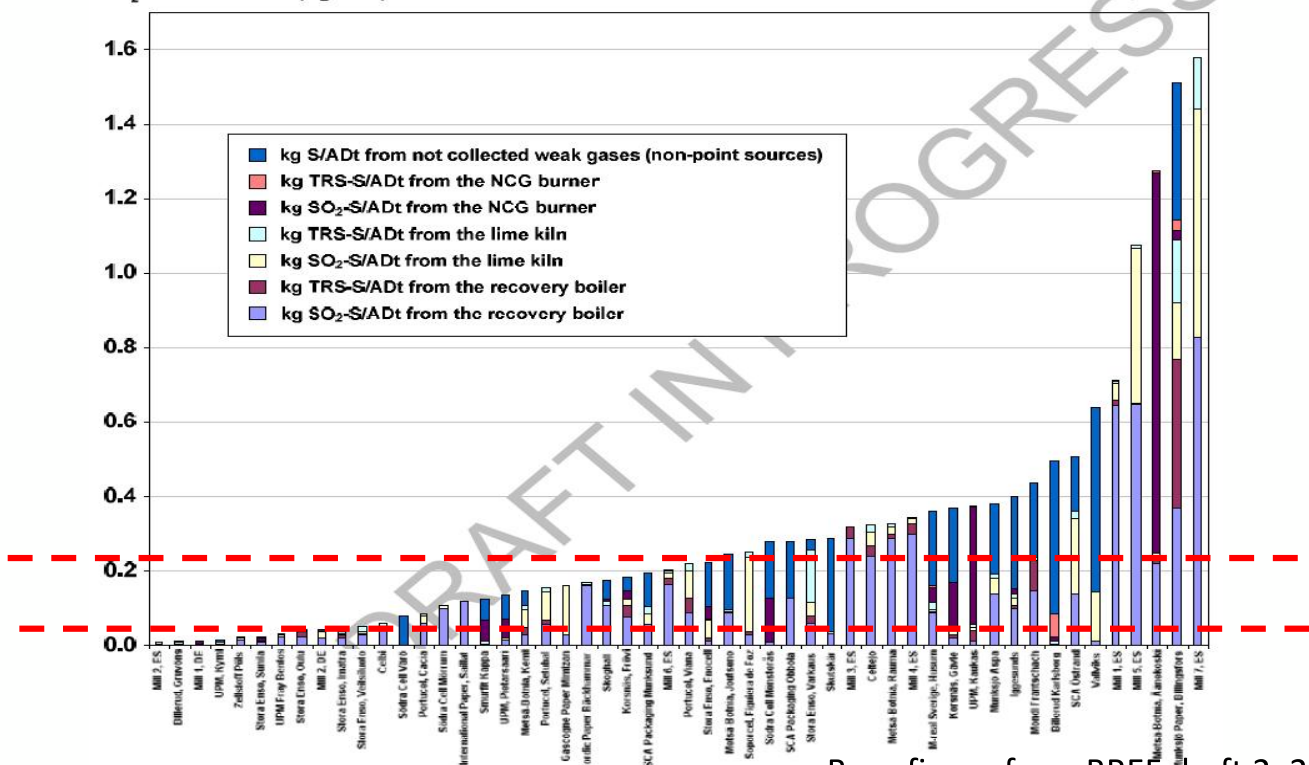
20.5.2012

Vakkilainen

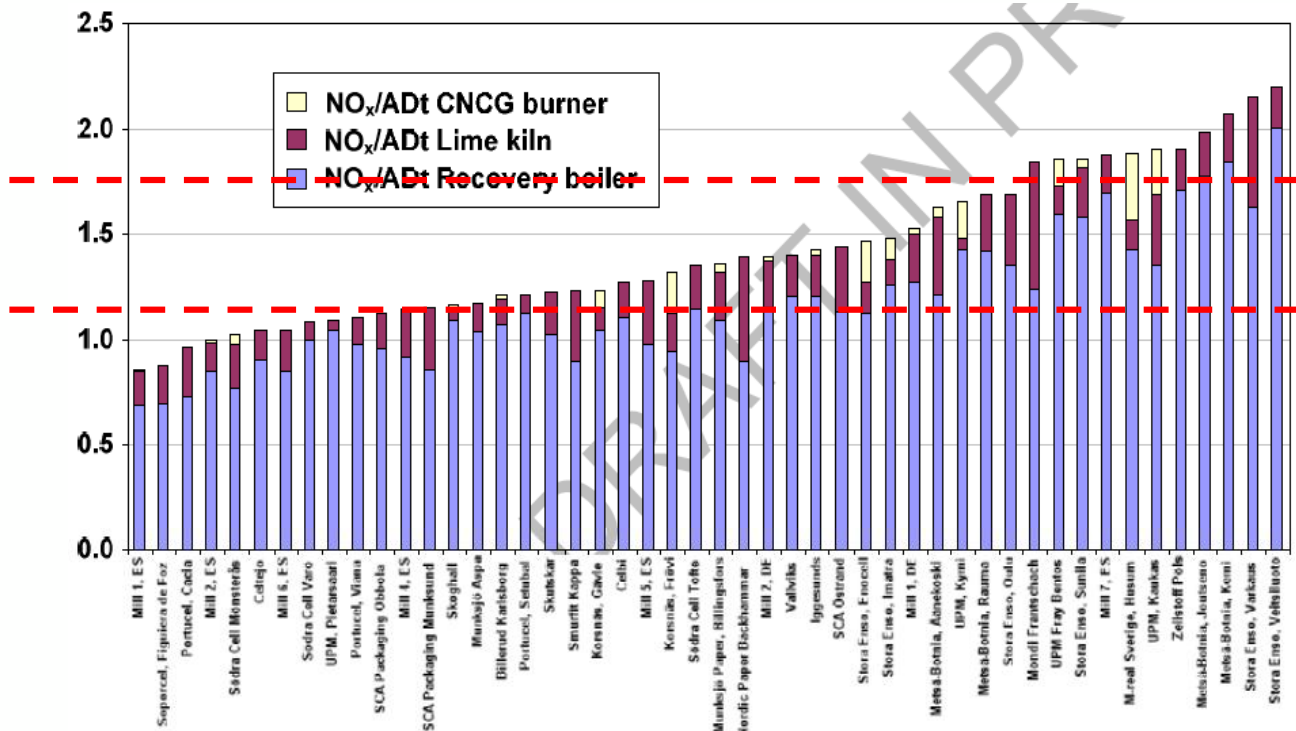
45

Total S emission from process

SO₂-S and TRS-S (kg/ADt)



NO_x emission from process



RB+LK+NCG, kg/ADt (EU IPPC, 2011)

Conclusions

- EU BAT BREF documents used in several international projects
- Especially new SA pulp mills heavily utilized EU BAT BREF
- Contains lots of additional useful information e.g. NCG collection and treatment, fugitive emissions



Welcome next year to Tampere

2014 International Chemical Recovery Conference

Tampere, Finland, June 8-13, 2014



LIITE IV

Muiden työryhmien kuulumiset

YTR

Käynnissä olevat projektit

1

Sirra: Sähkösuodintuhkan hyötykäyttö

- Sellutehtaan ylijäämäisen rikkitaseen hallitsemiseksi on tapana liuottaa lentotuhkaa ja viemäröidä se jäteveden mukana. Ympäristölupien uusinnan yhteydessä tehtaille voi tulla rajoituksia tähän käytäntöön
- Tuhkan vieminen kaatopaikalle ei ole sallittua koska tuhka ylittää kaatopaikkajätteelle määritellyn liukoisuusrajan, joten keinot päästä eroon tuhasta on liuotus tai hyötykäyttö.
- Projektin tavoite:
 - Aikaisemman suodintuhkan puhdistushankkeen tuloksien päivittäminen nykyiseen markkina- ja hintatilanteeseen sekä sähkökemiallisen käsittelymenetelmän käyttökelpoisuuden arviointi

2

BAT-dokumentin kommentointi

- Aikataulu:
 - TWG (technical working group) kokous pidetty huhtikuussa
 - PreFinal draft julkaistu toukokuussa
 - Seuraavaksi BAT Foorumin kokous
 - Sitten EU komission hyväksyttäväksi
 - Julkaisu Q2 2014?
- Esa Vakkilaisen esitys 8th International Black Liquor Colloquium, May 19-23, Belo Horizonte, Brazil.

3

Recovery boiler and lime kiln SO₂ and TRS, BAT techniques

SO₂ and TRS emissions

21. In order to reduce SO₂ and TRS emissions from recovery boilers, BAT is to use a combination of the following techniques:

	Technique	Description
a	Increasing the dry solids (DS) content of black liquor	The DS content of black liquor can be concentrated by an evaporation process before burning.
b	Optimised firing	Firing conditions can be improved e.g. by good mixing of air and fuel, control of furnace load etc.
c	Wet installation of scrubber	Section 8.7.1.3

SO₂ emissions

24. In order to reduce SO₂ emissions from the lime kiln, BAT is to apply one or a combination of the following techniques:

	Technique	Description
a	Fuel selection/Low sulphur fuel	See Section 8.7.1.3
b	Limit Avoid incineration of sulphur-containing odorous strong gases in the lime kiln	
c	Control of Na ₂ S content in lime mud feed	
d	Alkaline scrubber	

25. In order to reduce TRS emissions from the lime kiln, BAT is to apply one or a combination of the following techniques:

	Technique	Description
a	Control of the excess oxygen	See Section 8.7.1.3
b	Control of Na ₂ S content in lime mud feed	
c	Combination of ESP and alkaline scrubber	See Section 8.7.1.1

4

Recovery boiler SO₂ and TRS, BAT emission levels

Table 8.7: BAT-associated emission levels for SO₂ and TRS emissions from recovery boilers

Parameter		Daily average ⁽¹⁾ ⁽²⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average ⁽¹⁾ kg S/ADt
SO ₂	DS < 75 74%	10–50 10–70 430	5–25 5–50	–
	DS 75 74–83% ⁽³⁾	10–50 70	5–25	–
Total reduced sulphur (TRS)		1–10 ⁽⁴⁾	1–5	–
Gaseous S (TRS-S + SO ₂ -S)	DS < 75 74%	–	–	0.03–0.17 0.01–0.1
	DS 75 74–83% ⁽³⁾	–	–	0.03–0.13 0.01–0.07

⁽¹⁾ Increasing dry solid (DS) content of the black liquor results in lower SO₂ emissions, but due to higher furnace temperatures, also in higher NO_x emissions. Due to this inverting effect, mills with low emission levels for one parameter, may be on the higher end of the range for the other parameter. Depending on the priority – low NO_x emissions or low SO₂ emissions and energy efficiency – the DS content of the black liquor needs to be limited or increased.

⁽²⁾ BAT-AEL do not cover periods during which the recovery boiler is run on a DS content much lower than the normal DS content due to shutdown or maintenance of the black liquor concentration plant.

⁽³⁾ If a mill were to start using DS > 83%, then SO₂ and gaseous S emission levels should be reconsidered on a case-by-case basis.

⁽⁴⁾ The range is applicable for boilers without the incineration of odorous strong gases.

DS = dry solid content of the black liquor burnt.

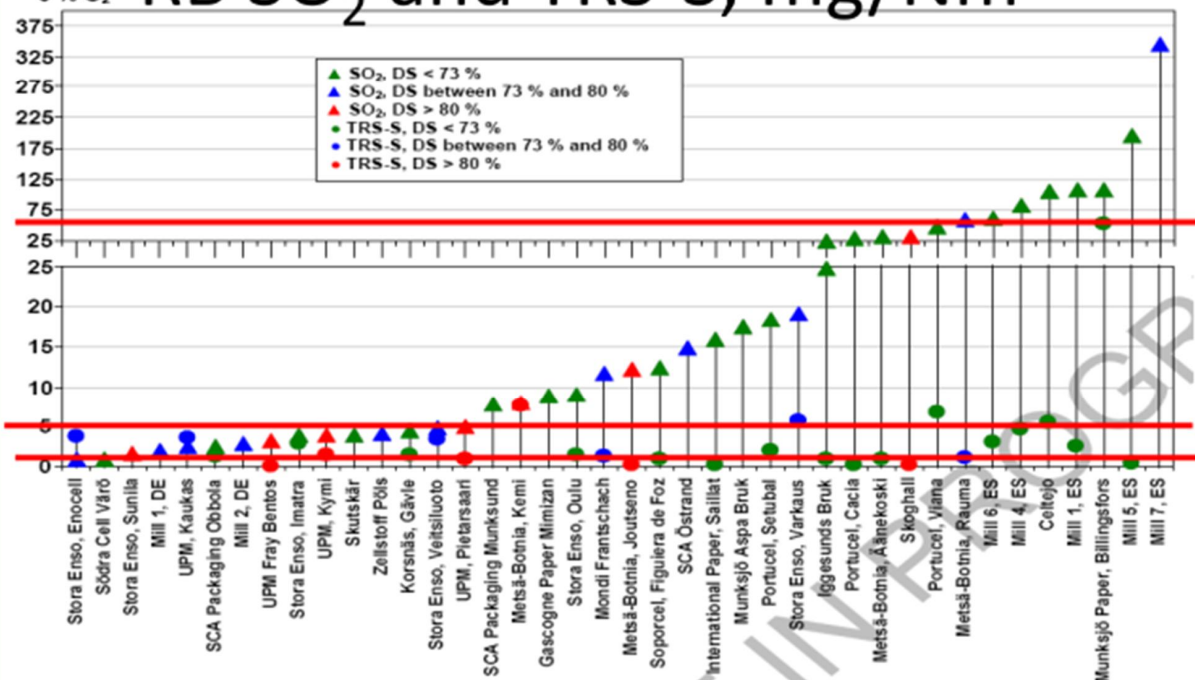
8th International Black Liquor Colloquium

Black Liquor and Biomass
to Bioenergy and Biofuels

Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil - May 19-23, 2013

SO₂/TRS-S
(mg/Nm³) at
6 % O₂

RB SO₂ and TRS-S, mg/Nm³



Lime kiln

SO₂ and TRS, BAT emission levels

Table 8.10: BAT-associated emission levels for SO₂ and sulphur emissions from the lime kiln

Parameter	Long-term average (1) mg SO ₂ /Nm ³ at 6% O ₂	Yearly average kg S/ADt
SO ₂ when strong gases (including methanol and turpentine) are not burnt in the lime kiln	5 – 70	–
SO ₂ when strong gases (including methanol and turpentine) are burnt in the lime kiln	55 – 120	–
Gaseous S (TRS-S + SO ₂ -S) when strong gases (including methanol and turpentine) are not burnt in the lime kiln	–	0.005 – 0.07
Gaseous S (TRS-S + SO ₂ -S) when strong gases (including methanol and turpentine) are burnt in the lime kiln	–	0.055 – 0.12

(1) As a daily average for continuous measurements or as an average over the sampling period (periodic measurements of at least half an hour).

Table 8.11: BAT-associated emission levels for TRS and sulphur emissions from the lime kiln

Parameter	Daily-average mg/Nm ³ at 6% O ₂	Yearly-average Long-term average (1) mg/Nm ³ at 6% O ₂	Yearly-average kg S/ADt
Total reduced sulphur (TRS)	<20	< 1 – 10 (1)	
Gaseous Sulphur (TRS-S + SO ₂ -S)			0.005–0.07 (2)

(1) As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour).

(2) For lime kilns burning strong gases (including methanol and turpentine) CNCG and other S-containing fuels, the upper end of the AEL range may rise to 40 mg/Nm³.

(2a) For lime kilns burning CNCG and other S-containing fuels, the upper end of the AEL range may be increased by 0.05 kg/ADt.

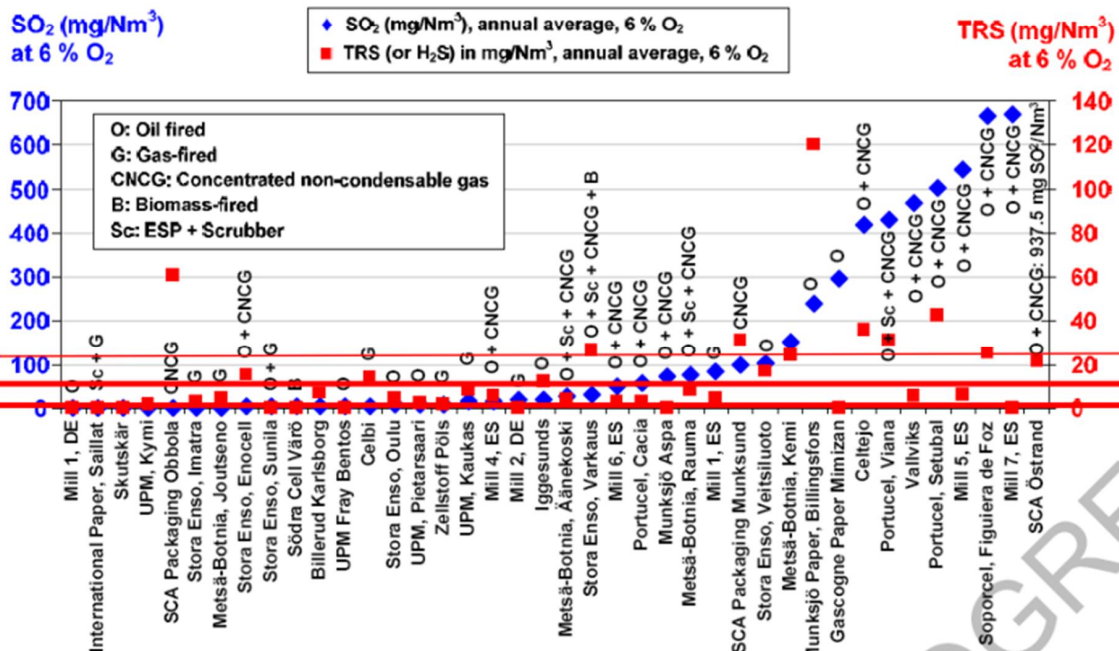
7

8th International Black Liquor Colloquium

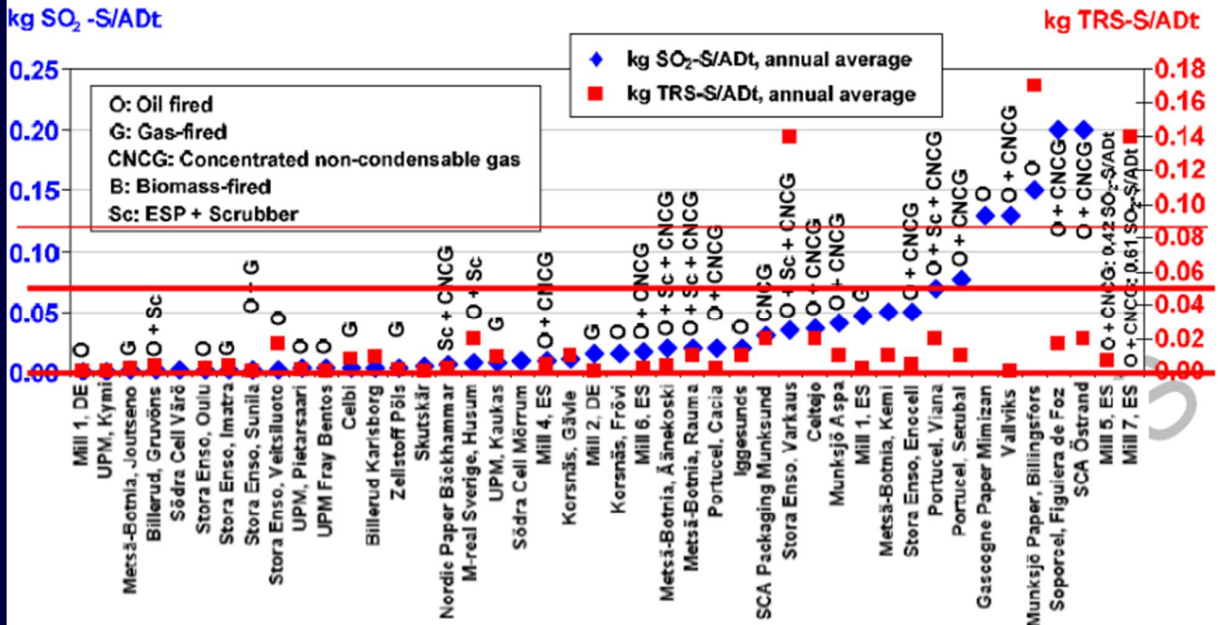
Black Liquor and Biomass
to Bioenergy and Biofuels

Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil - May 19-23, 2013

TRS and SO₂, mg/Nm³



TRS and SO₂ lime kiln, kg/ADt



Recovery boiler and lime kiln NO_x, BAT techniques

NO_x emissions

22. In order to reduce NO_x emissions from recovery boilers, BAT is to use an optimised firing system including all of the following features:

	Technique
a	Computerised combustion control
b	Proper mixing of air and fuels Good mixing of fuel and air
c	Staged air feed systems, e.g. by using different air registers and air inlet ports.

NO_x emissions

26. In order to reduce NO_x emissions from the lime kiln, BAT is to apply a combination of the following techniques:

	Technique	Description
a	Optimised combustion and combustion control	See Section 8.7.1.2
b	Good mixing of fuel and air	
c	Low-NO _x burner	
d	Fuel selection/Low-N fuel	

Recovery boiler NO_x, BAT emission levels

Table 8.8: BAT-associated emission levels for NO_x and CO emissions from recovery boilers

Parameter	Daily-average mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average ⁽¹⁾ kg pollutant/ADt
NO _x	Softwood 140–200 ⁽²⁾	120–200 480 ⁽²⁾	DS < 75 % ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ : 0.8–1.0 0.8–1.4 1.3 DS 75–83 % ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ : 0.8–1.2 1.0–1.6 1.4 DS < 75 % ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ : 1.0 0.8–1.4 1.2 DS 75–83 % ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ : 1.0–1.7 1.6 1.4
	Hardwood 160–240 ⁽²⁾	120–200 ⁽²⁾	
Carbon-monoxide	<50–100	<50–70	

⁽¹⁾ Increasing dry solid (DS) content of the black liquor results in lower SO₂ emissions, but due to higher furnace temperatures, also in higher NO_x emissions. Due to this inverting effect, mills with low emission levels for one parameter, may be on the higher end of the range for the other parameter. Depending on the priority – low NO_x emissions or low SO₂ emissions and energy efficiency – the DS content of the black liquor needs to be limited or increased.

⁽²⁾ The actual NO_x emission level concentration of an individual mill depends on the DS content and the nitrogen content of the black liquor BL, and the amount and combination of NCG and other nitrogen containing flows (e.g. dissolving tank vent gas, methanol separated from the condensate, biosludge) burnt. The higher DS content, nitrogen content in the black liquor BL and amount of NCG and other nitrogen containing flows burnt, the closer a mill will be to the upper end of the BAT-AEL range. The lower end of the range refers to dry solids content in black liquor of <75 %, lower nitrogen content in the black liquor, low excess air for combustion and a normal (or below design capacity) load on the recovery boiler. The upper end of the range refers to dry solids content in black liquor of ≥75 %, higher nitrogen content in the black liquor and combustion of strong or NCG, condensate-containing methanol, dissolving tank vent gases (DTVG) or bio-sludge in the recovery boiler.

⁽³⁾ If a mill were to start using DS > 83%, then NO_x emission levels should be reconsidered on a case-by-case basis.

⁽⁴⁾ The higher the dry solid content, the higher the NO_x emission load

⁽⁵⁾ In each of the two following cases the BAT-AEL mentioned may be increased by 0.1 kg NO_x/ADt:

- (i) if nitrogen-containing flows like dissolving tank vent gas, methanol separated from the condensate, or biosludge are burnt in the recovery boiler and/or
- (ii) if nitrogen-containing NCGs are burnt together with the black liquor in the recovery boilers.

DS=dry solid content of black liquor.

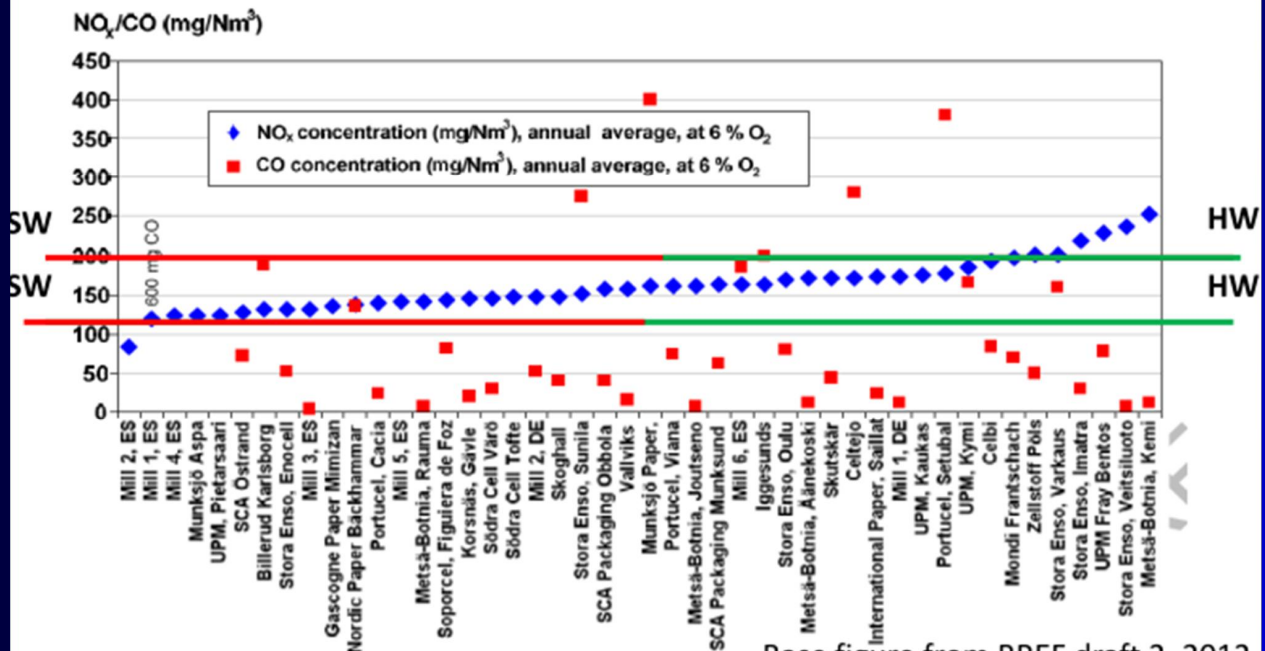
11

8th International Black Liquor Colloquium

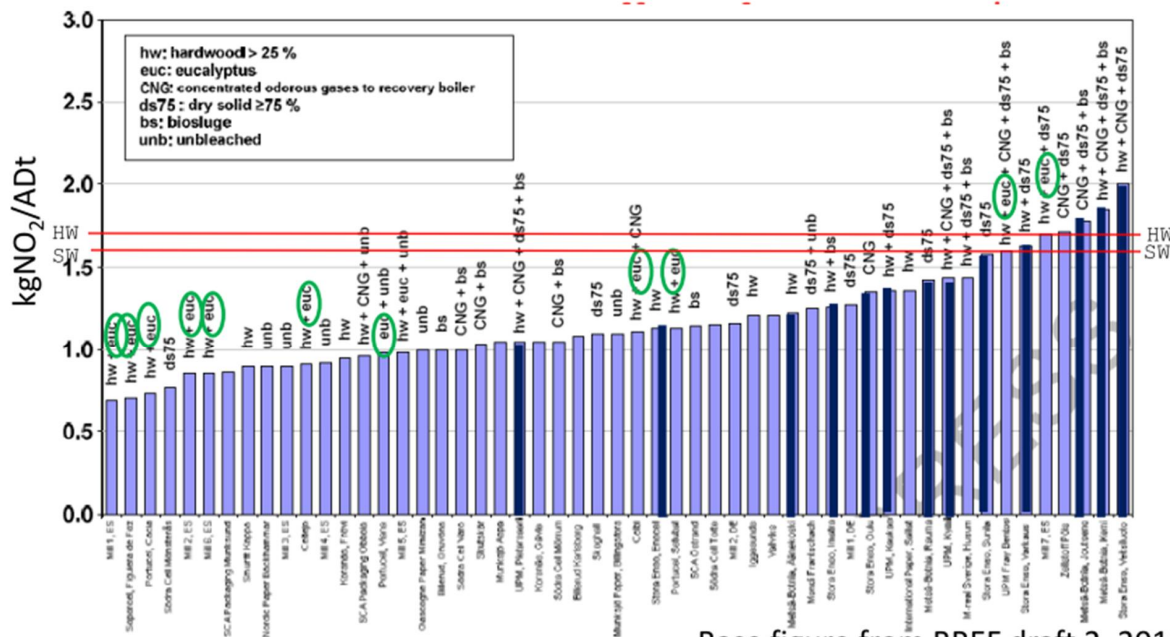
Black Liquor and Biomass
to Bioenergy and Biofuels

Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil - May 19-23, 2013

RB NO_x emission SW & HW 120 – 200 mg/Nm³



Base figure from BREE draft 2, 2012

RB NO_x, euca -0.27 as kgNO₂/ADtLime kiln
NO_x, BAT emission levelsTable 8.8: BAT-associated emission levels for NO_x and CO emissions from recovery boilers

Parameter	Daily-average mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average (1) mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average (1) kg pollutant/ADt
NO _x	Softwood 140–200 (2)	120–200 (2)	DS < 75 % (3)(4): 0.8–1.0 0.8–1.4 1.3 DS 75–83 % (3)(4): 0.8–1.2 1.0–1.6 1.4
	Hardwood 160–240 (2)	120–200 (2)	DS < 75 % (3)(4): 1.0 0.8–1.4 1.2 DS 75–83 % (3)(4): 1.0–1.7 1.6 1.4
Carbon-monoxide	<50–100	<50–70	

(1) Increasing dry solid (DS) content of the black liquor results in lower SO₂ emissions, but due to higher furnace temperatures, also in higher NO_x emissions. Due to this inverting effect, mills with low emission levels for one parameter, may be on the higher end of the range for the other parameter. Depending on the priority – low NO_x emissions or low SO₂ emissions and energy efficiency – the DS content of the black liquor needs to be limited or increased.

(2) The actual NO_x emission level concentration of an individual mill depends on the DS content and the nitrogen content of the black liquor BL, and the amount and combination of NCG and other nitrogen containing flows (e.g. dissolving tank vent gas, methanol separated from the condensate, biosludge) burnt. The higher DS content, nitrogen content in the black liquor BL and amount of NCG and other nitrogen containing flows burnt, the closer a mill will be to the upper end of the BAT-AEL range. The lower end of the range refers to dry solids content in black liquor of < 75 %, lower nitrogen content in the black liquor, low excess air for combustion and a normal (or below design capacity) load on the recovery boiler. The upper end of the range refers to dry solids content in black liquor of > 75 %, higher nitrogen content in the black liquor and combustion of strong or NCG, condensate-containing methanol, dissolving tank vent gases (DTVG) or bio-sludge in the recovery boiler.

(3) If a mill were to start using DS > 83 %, then NO_x emission levels should be reconsidered on a case-by-case basis.

(4) The higher the dry solid content, the higher the NO_x emission load

(5) In each of the two following cases the BAT-AEL mentioned may be increased by 0.1 kg NO_x/ADt:

- (i) if nitrogen-containing flows like dissolving tank vent gas, methanol separated from the condensate, or biosludge are burnt in the recovery boiler and/or
- (ii) if nitrogen-containing CNGs are burnt together with the black liquor in the recovery boilers.

DS=dry solid content of black liquor.

Dust emissions

23. In order to reduce dust emissions from recovery boilers, BAT is to use electrostatic precipitators (ESP) or a combination of ESP and wet scrubbers.

Parameter	Dust abatement system Type of unit	Daily-average mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly-average Long term average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg pollutant/ADt
Dust	New or major refurbishments	10–40	10–25 ⁽¹⁾	0.02–0.20
	Existing		10–40 ⁽²⁾	0.02–0.3 ⁽²⁾

⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour).
⁽²⁾ For old recovery boilers equipped with old ESP, emission levels up to 50 mg/Nm³ may occur (corresponding to 0.4 kg/ADt).

Table 8.13: BAT-associated emission levels for dust emissions from the lime kiln

Parameter	Dust abatement system Type of unit	Daily-average mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly-average Long-term average ⁽¹⁾ mg/Nm ³ at 6 % O ₂	Yearly average kg pollutant/ADt
Dust	New or major refurbishments	15–30	10–25	0.005–0.02
	Existing		10–30 ⁽²⁾	0.005–0.03 ⁽²⁾

⁽¹⁾ As a yearly average for continuous measurements or as an average of samples obtained during one year (periodic measurements of at least half an hour).
⁽²⁾ For old lime kilns equipped with old dust abatement system, emission levels up to 50 mg/Nm³ may occur (corresponding to 0.05 kg/ADt).

15

POPE

- Soodakattilan mittaukset tehty Kymillä loppuvuonna 2012
 - Mittaukset sekä pesurin että sähkösuodattimen jälkeen (raportti puuttuu)
 - Savukaasupesuri näyttää poistavan hiukkasia suhteellisen tehokkaasti
 - Meesaunimittausten tulokset puuttuu (ei mitattu?)
 - Pesurin jälkeen ei PAH-tuloksia, koska näytettä liian vähän
 - Solujen altistamiskokeet ja toksikologiset analyysit
- Johtoryhmän kokous 13.6.2013 Kuopio
- Jatko?
 - Tekesiltä voi hakea "liikeelämän kanssa verkottunut tutkimus" rahoitusmuotoa. Tällöin esim. Soodakattilayhdistyksen yritykset voisivat tehdä yrityshankkeen esim. 80 kEUR, josta Tekesin tukiprosentti on n. 50% ja yliopisto tekee rinnakkaishankkeen 80 kEUR, johon yritykset laittavat 10 kEUR. Näin saataisiin kasaan 160 kEUR hanke. Yhdistyksen kustannus 50kEUR.

16

Hajukaasusuosituksen päivitys

- Päivitystyö melkein valmis, teksti läpikäyty kaksi kertaa
 - Kommenttien läpikäynti
- Kokous 19.6.2013 Pöyryllä
- Suosituksen laajentaminen keräilyyn?
 - Räjähdykset tapahtuneet keräilyn puolella, mm. hakesiilo ongelmallinen
 - Millä työryhmällä?

17

YTR Projektiehdotukset

18

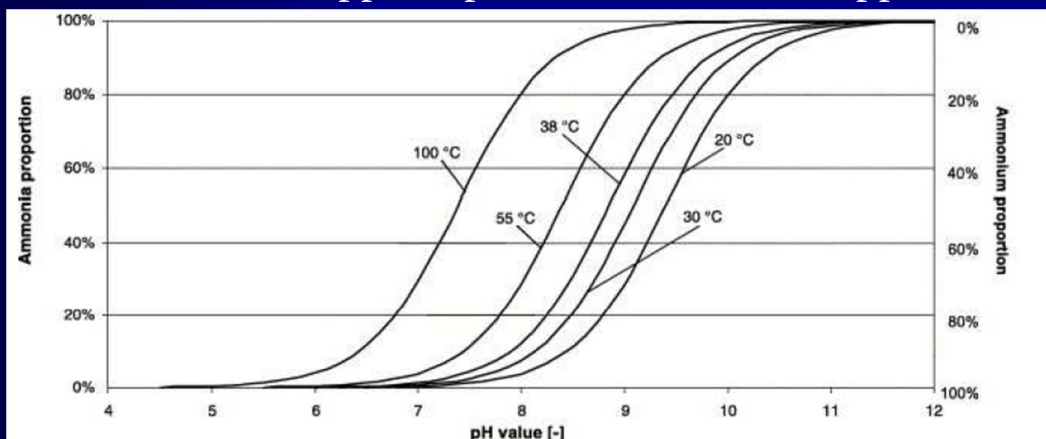
Ammoniakin talteenotto stripperin lauhteista

- Projektissa "Ammonia Formation and Recovery in a Kraft Pulp Mill and Fate of Biosludge Nitrogen" todettiin että suurin osa talteenotettavasta ammoniakista on likaislauhteessa
 - The ammonia found in the dirty condensates would represent 75% of this ammonia while the other 25% of this would be found in the vent gases from recausticizing. Since the ammonia in white liquor is ultimately found in the dirty condensates from pulping and evaporation, its flow from recausticizing is not included in the potential nitrogen recoverable from recausticizing. One challenge of recovering the NH_3 from the dirty condensates would be to separate it apart from the MeOH.

19

Ammoniakin talteenotto stripperin lauhteista

- Ehdotus: ammoniakki saataisiin pysymään lauhteessa ammoniumina stripperin pH:ta muuttamalla happamaksi



Dissociation balance between ammonia/ammonium depending on pH and on temperature (calculated according to Kollbach *et al.*, 1996)

Fricke *et al.*, 2007

20

Ammoniakin talteenotto stripperin lauhteista

- Menetelmä patentoitu Ruotsissa
 - Patentin omistaja selvitetty, mitä halutaan tietää?
- Kokemukset Husumin tehtaalta
 - Korkea hapon kulutus -> stripperin materiaali
 - Investoivat ammonium pesuriin (haihduttamon kaasut)
- Pesuri asennettu myös MeadWestvacon tehtaalle Etelä-Carolinassa
 - Pesee SOG-kaasuja, poltetaan meesauunissa

21

Ammoniakin talteenotto stripperin lauhteista

- Stripperin pH-säätö
 - vain pH-säätö (lämpötilan funktiona), ei uusia laitteita
 - stripatun lauhteen käyttökohteet, mihin ammoniakki päätyy (vaikutus sulfiditeettiin)
 - irtoaako ammoniakki käyttökohteessa esim. valkaisu pesu takaisin kiertoon
 - rikkihapon kulutus (tehtaan muut happamat jakeet)
- Kaasupesuri
 - pesuliuos voidaan johtaa minne vain, esim. aktiivilietelaitos
 - käytettyä tekniikkaa mm. biokaasun jalostuksessa
 - pesuliuoksen haju? Metanoli mahdollista saada hajuttomaksi?
 - pesuri on lisälaitte -> investointikustannus

22

Hiukkaskokojakaumat ja pölyemissiot

- Selvitettäisiin jakaumat ja kemiallinen koostumus ennen ja jälkeen sähkösuodattimen, tämän päivän tilanne
 - EPA:lla kaksi mittaustapaa sähkösuodattimelle
 - Vaatimukset raskasmetalleille / BAT rajat
 - Höngissä paljon PM1 hiukkasia
- Aikaisempi tutkimus julkaistu artikkelina Environmental & Science Technology lehden numerossa 2/2006.
 - <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0503027>
- Selvitetään POPE-projektissa

23

Sellutehtaan dioksiinipäästöt

- Jatkotutkimuksena selvitys dioksiinipäästöihin vaikuttavista tekijöistä, ajoparametrit, lämpötila
- Aikaisempia tutkimuksia on tehnyt Vic Uloth, Paprican.
- Dioksiinipitoisuuden määrittelyn hinta riippuu detektiorajasta, mitä tarkempi sen kalliimpi. Näytteet lähetettäisiin nimettöminä.
- Sihteeri tiedustelee jäsenyhdyshenkilöiltä nähdääkö tällainen projekti tarpeelliseksi ja onko mitattu, jos on, onko tuloksia saatavilla.

24

IE-direktiivin vaikutukset soodakattilan päästöarvoihin

- Soodakattilat/meesauunit ulkona LCP-määräyksistä
 - IE-direktiivissä kiinteät päästörajat, joista ei voi poiketa
 - Soodakattila erottamaton osa tehdasta, EU tuomioistuimen päätös olemassa -> ei voi olla jätteenpolttokattila
 - LCP-laitoksille polttoaine tuodaan ulkopuolelta -> soodakattila ei ole LCP-laitos
- Komissio tarkastelee kuitenkin parhaan käytettävissä olevan tekniikan pohjalta, onko tarpeen vahvistaa EU-laajuisia päästöraja-arvoja muun muassa soodakattiloille
- Komissio antaa 31.12.2013 mennessä kyseisen tarkastelun tuloksista kertomuksen parlamentille ja neuvostolle sekä tarvittaessa säädösehdotuksen

25

NO_x

- NO_x:n mittaaminen oikein
 - mustalipeän typpipitoisuus vaikuttaa -> mittausvirhe
 - jatkuvatoiminen vai kertamittaus
 - näytelinjan tiiveys
 - näytteenkäsittely ja laskenta (kuivat/kosteat kaasut, happikorjaus)
 - savukaasumäärän mittaus
- Selvitys Pietarsaaren Nox-päästöistä
- Yhteistyö Ruotsin kanssa

26

Soodakattilan raskasmetallipäästöt ilmaan

- ÅA diplomityö (Lipeätyöryhmä) raskasmetallitaseista rajautui sähkösuodattimeen, mutta ainakin elohopea läpäisee sähkösuodattimen
- Euroopassa sijaitsevien tehtaiden päästöjä voi tarkastella E-PRTR-rekisteristä. <http://prtr.ec.europa.eu/>

Muiden työryhmien toiminta

Käynnissä olevat projektit

ATR: Ohje UPS-järjestelmän periaatteeksi

- Pöyry tehnyt ensimmäisen version ohjeesta
 - Kommentoitu ATR:n toimesta
- Ohjeen sisällysluettelo:
 - 1. Johdanto
 - 2. Sähkökatkoksen vaikutukset soodakattilan toimintaan
 - 3. Varmennetuista verkoista syötettävät kuormat
 - 4. Suositeltavat UPS verkon rakenteet
 - 5. UPS verkon suunnittelussa huomioon otettavia näkökohtia
 - 6. UPS laitevalinnassa huomioitavia seikkoja
 - 7. Suosituksia testauskäytännöistä ja kunnossapidosta
 - 8. Muut standardit ja suositukset

29

KTR: Aktiivihiihden mitoituksen varmistus ja optimointi sekä TOC-reduktion varmistaminen, JPanalysis/OY

- Tarkoitus varmistaa suodattimen mitoitus koeajoilla eri virtaamilla
- Selvitetään aktiivihiihdisuodattimen kustannukset ja toimittajat sekä vertaillaan kahden TOC-laitteiston antamia tuloksia.
- Tuloksia odotetaan, KTR kokous 18.6.2013
- Lisätietoa yhdistyksen [projektitietokannasta](#)

30

KTR: Soodakattilanmateriaalit ja tarkastukset (Suojaussuosituksen päivitys)

- Projektin tarkoituksena on päivittää vuonna 1997 tehty soodakattilan suojaussuositus vastaamaan nykytilannetta ja tarvetta seuraavin osin (suluissa tekijä):
 - Osa 1. Soodakattilan materiaalit ja hitsaukset (KTR)
 - Osa 2. Soodakattilapinnoitukset (VTT)
 - Osa 3. Paineastian korjaukset (KTR)
 - Osa 4. Soodakattilatarkastukset (Inspecta)
 - Osa 5. Soodakattilan vauriot (KTR)

LTR: Syöttövesipumppujen säätö, LUT

- Työssä tehdään esiselvitys kolmen SKY:n valitseman soodakattilan syöttövesipumppauksen mahdollisuuksista säästää sähköä toteuttamalla pumppauksen säätö uudella tavalla
 - Taustalla on ABB:n rahoittama väitöskirja jossa on tutkittu taajuusmuuttajapumppujen energiataloudellista ajotapaa
 - Samalla mietitään miten suurella syöttövesisäiliöllä kukin soodakattila pärjäisi.
 - Lisäksi mietitään mikä olisi energiataloudellisen syöttövesipumppu konfiguraatio
- Tutkittavat kattilat: Veracel (data puuttuu), Fray Bentos (data puuttuu), Joutseno (data saatu)

SKY 50v ja ICRC 2014

9.6-13.6.2014

- ICRC-seminaari 9.-13.6.2014 Tampere-talossa
- Nettisivut:
http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ICRC/ICRC_index.html
- Call for papers julkaistu
 - Abstraktin DL 15.9.2014
- SKY:llä oma seminaaripäivä 11.6
 - Juhlatoimikunta miettii sisältöä ja luennoitsijoita

33

LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen

- Tutkimus Labtiumin ja Aalto Yliopiston yhteistyönä
 - Tietoa mustalipeän ei-Newtonilaisuudesta saatavilla ainoastaan alhaisille kuiva-aineille ja lämpötiloille
 - Kuiva-ainetta kohotetaan -> ei-Newtonilaisuus lisääntyy -> Leikkausnopeus alenee -> viskositeetti kasvaa
 - Tarkoituksena on tutkia neljää erilaista lipeää eli havupuu-, lehtipuu-, seka- ja eucalyptuslipeää. Kussakin tapauksessa viskositeetti mitataan useassa eri lämpötilassa.
- Aloitus kesä 2013, päättyy kesä 2014
- Lisätietoa yhdistyksen [projektitietokannasta](#)

34