



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**KARTLÄGGNING AV
TUNGMETALLSFÖRDELNING I
OCH OMKRING SEX SODAPANNOR**

**Freya Emilia Böök, Diplomityö
Åbo Akademi, 11.5.2007**

Raportti 8A/2007

25.6.2007



ÅBO AKADEMI
TEKNISKA FAKULTETEN
PROCESSKEMISKA FORSKNINGSCENTRET

Kartläggning av tungmetallsfördelning i och omkring sex sodapannor

Kompletterad slutrapport
till
Suomen Soodakattilayhdistys ry.

Freya Emilia Böök

Åbo 11.05.2007

Sammanfattning

BÖÖK, Freya Emilia: Kartläggning av tungmetallsfördelningen i och omkring sex sodapannor

Diplomarbete, Åbo Akademi, Tekniska fakulteten, Åbo 2007

Syftet med detta arbete var att kartlägga tungmetallsfördelningen vid sex fabriker i Finland och jämföra dessa med tidigare studier gällande tungmetaller i sodapannor vid liknande sulfatmassafabriker. Avsikten var inte att åstadkomma exakta materialbalansuträkningar utan att kartlägga de miljöskadliga oorganiska komponenternas halter och transportvägar i och kring sodapannan. Undersökningen omfattade de så kallade EU12-tungmetallerna som upptas i EU-direktivet EU/2000/76 gällande emissionsgränser för avfallsförbränningsanläggningar (arsenik, kadmium, kobolt, krom, koppar, kvicksilver, mangan, nickel, bly, antimon, tallium och vanadin).

För undersökning av ovannämnda metaller fördelning togs åtta prov vid varje fabrik, sammanlagt 64 prov från olika delar av processen. Proverna analyserades med en ICP–(Inductively Coupled Plasma) analysator kopplad till olika detektorer såsom MS (Mass Spectrometer), AES (Atomic Emission Spectrometer) samt SFMS (Sector Field Mass Spectrometer) beroende på provet i fråga. De olika detektorerna användes för att mäta halter ner till en nivå på 1ppb (10^{-9}).

De flesta rökgasmättningarna gjordes under samma dag som de övriga proven togs. På basis av tungmetallhalterna och massaströmmarna beräknades tungmetallsfördelningar i kemikalieåtervinningscykeln. Massbalanserna i sodapannorna kunde slutas med varierande framgång. Stora felmarginaler i analyserna försvårade bestämningen av tungmetallernas fördelning.

Resultaten visar direkt halterna av de undersökta grundämnena samt deras fördelning i emissionerna samt i de deponerade avfallen, grönlutslam och elfilteraska. Största delen av tungmetallerna kommer in i kemikalieåtervinningscykeln via svartluten. Kadmium, bly och tallium har enligt litteraturen och enligt denna studie en benägenhet att anrikas i sodapannans inre askcirkulation. Då största delen av de oorganiska grundämnena i grönlutslam utgörs av kalciumföreningar kunde den totala mängden av deponiavfall minskas om mängden kalcium kunde reduceras. Å andra sidan skulle detta påverka endast den totala avfallsmängden, men inte direkt mängden deponerade tungmetaller.

Sökord: tungmetaller, sodapanna, kemikalieåtervinningscykeln, sulfatmassaprocess

Abstract

BÖÖK, Freya Emilia: Assessment of Trace Metal Distribution in and around six Black Liquor Recovery Boilers.

Masters Thesis in Chemical Engineering, Faculty of Technology at Åbo Akademi University, Åbo 2007

The aim of the work was to collect and analyze data regarding the trace metal distribution in six kraft pulp mills in Finland and compare them with earlier studies on the same subject. The objective was not to accomplish exact mass balance calculations but to determine the content and transportation ways in and around the recover boiler of environmentally harmful trace metals. This survey includes the EU12 trace metals mentioned in the EU emission directive EU/2000/76 for waste incineration. The metals in question are arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, manganese, mercury, nickel, lead, antimony, thallium, vanadium.

In total 64 samples were collected from different streams in the recovery cycle in the six kraft pulp mills. Various analytical techniques including ICP (Inductively Coupled Plasma), analysis combined with different detectors as MS (Mass Spectrometry), AES (Atomic Emission Spectrometry) and SFMS (Sector Field Mass Spectrometry) were utilized.

Most of the gas emission sampling took place at the same time as the other samples were taken. Based on the trace metal concentrations and the process streams, metal distributions in the chemical recovery cycles were calculated. The mass balances could be closed with varying success. Large error margins complicated the determination of trace metal distribution.

The observed distribution of the metals in the flue gas, the fly ash and the dregs deposits can mainly be explained by the volatility of the metals and their compounds to a great extent. The results illustrate the grand picture of the trace metals behavior in the recovery cycle. Most of the heavy metals enter the process through the black liquor. According to literature and this study cadmium, lead and thallium enrich in the fly ash. The highest amount of the inorganic elements in the dregs constitute of calcium compounds. Therefore, while reducing the calcium content in the dregs it is possible to decrease the dregs quantity to a great extent. However the decrease in calcium content in dregs will not have an impact on the trace metal quantity.

Keywords: Trace metal, heavy metal, black liquor recovery boiler, Kraft pulp mill

Förord

Detta diplomarbete har utförts inom processkemiska forskningscentret vid Åbo Akademi.

Jag vill tacka mina handledare Jukka Konttinen och Mikko Hupa för all hjälp, uppmuntran, feedback och goda råd under arbetets gång. Dessutom vill jag tacka hela gruppen på oorganisk kemi vid processkemiska centret för all hjälp och uppmuntran.

Ett stort tack även till alla samarbetspartners som medverkat i projektet och möjliggjort detta diplomarbete.

Till sist vill jag tacka min familj och mina vänner, och sist men inte minst alla de människor jag samarbetat med under det gångna året.

Åbo, maj 2007

Freya Emilia Böök

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	I
Abstract	II
Förord	III
Innehållsförteckning.....	IV
Ordlista med termer i sodapanna och kemikalieåtervinningscykel (svenska, engelska, finska).....	VII
 1. Inledning.....	 1
 2. Teori	 3
2.1. Vedslag	3
2.1.1. Vedens beståndsdelar.....	3
2.2. Från ved till kemisk massa	4
2.2.1. Barkning och flishugg.....	4
2.2.2. Kemisk massaframställning	4
2.3. Svartlut.....	5
2.3.2. Svartlutens torrsubstanshalt	6
2.4. Svartlutscykeln	7
2.4.1. Indunstning av lut	7
2.4.2. Sodapannan	8
2.4.2.1. Förbränningen i sodapannan	10
2.4.2.2. Lufttillförseln	11
2.4.2.3. Rökgaser och rökgasrening	12
2.4.2.4. Smältan.....	13
2.5. Vitlutscykeln.....	15
2.5.1. Grönlut och grönlutsslam.....	15
2.5.2. Kaustisering	16

2.6. Metaller.....	18
2.6.1. Metallhalter i ved	18
2.6.2 Metallhalter vid cellulosatillverkning.....	20
2.6.3. Allmänt om tungmetaller	21
2.6.3.1. Tungmetallhalter i bränsle.....	22
2.6.3.2. EU direktiv angående tungmetaller.....	22
2.6.3.3. Tungmetallers egenskaper.....	23
2.6.4. Tidigare studier om de undersökta grundämnenas beteende i sodapannan och kemikalieåtervinningscykeln.....	28
 3. Experimentell del	30
3.1. Fabrikerna	30
3.2. Provtagning.....	31
3.3 Bestämning av massaströmmarna	33
3.4. Analyser och analysmetoder.....	33
3.4.1. Analyserna vid laboratoriet A.....	34
3.4.2. Rökgas analyserna	36
3.4.3. Analysmetoder	37
3.4.4. Analysnoggrannheter	38
 4 Resultat och diskussion	42
4.1. Materialströmsuträkning.....	42
4.2. Resultat	43
Huvudkomponenter.....	44
Tungmetallerna	45
4.3. Miljöpåverkande utströmmar	52
Rökgaserna.....	52
Elfilteraskan	54
Grönlutsslam	55

4.4. Jämförelse med de tidigare undersökningarna	62
Rökgaserna.....	63
Elfilteraskan	64
Grönlutsslam	65
4.5. Sammanställning av resultaten	66
 5 Slutsatser	 68
 6 Förslag till vidare undersökningar.....	 68
 7 Referenser.....	 69
 Bilaga 1	
Bilaga 2	
Bilaga 3	

Ordlista med termer i sodapanna och kemikalieåtervinningscykel (svenska, engelska, finska)

<i>Svenska</i>	<i>Engelska</i>	<i>Finska</i>
aska	dust	tuhka
barrträd	softwood	havupuu
blandningsbehållare	mix tank	sekoitusäiliö
björk	birch	koivu
brännlut	black liquor	polttoliipeä
bädd, stack	bed	keko
centrifug	centrifuge	sentrifugi
eldstad	furnace	tulipesä
el-filter	electrostatic precipitator (ESP)	sähkösuodin
emission	emission	ilmapäästö
ersättningkemikaier	make up chemicals	korvauskemikaalit
färsång	live steam, primary steam	tuorehöyry
färsångkondensat	primary condensate	primäärilauhde
filtrering	filtration	suodatus
flygaska	fly ash	lentotuhka
förvärmare	economizer	esikuumennin, lämmönvaihdin
grönlut	green liquor	viherliipeä
grönlutsklarnare	greenliquor clarifier	viherliipeä selkeytin
grönlutsslam	dregs	viheliipeäsakka
grönlutslamfilter	dregsfilter, dreg washing	sakkasuodin
indunstning	evaporation	haihdutus
kalk	lime	kalkki
kalkbehållare	limestone storage	kalkki säiliö
kalkförbränning, kalcinering	limereburning, calcining	kalkenpoltto, kalsinointi
kalorimetriskt värmevärde	higher heating value	kalorimetrinen lämpöarvo
kaustisering	causticizing	kaustisointi
kaustiseringskärn	causticizing device	kaustisointi astia
kokeri	cooking department	keittämö
kokpunktshöjning	boiling point rise, BPR	kiehumispisteen ylenemä
koksforbränning	char burning	koksin palaminen

koktuber, kokrör	screen tubes, boilerbank	keittoputki
kvartarluft	quaternary air	kvartaari-ilma
lukkgas	odorous gas	hajukaasu
lutånga	secondary steam	sekundäärihöyry
lutångakondensat	secondary condensate	sekundäärilauhde
lutspruta	black liquor spraying device	lipeäruisku
lövträd	hardwood	lehtipuu
mellanlut	semi-thick liquor	välilipeä
mesaugn	limekiln	meesunni
multipelindunstning	multiple stage evaporation	monivaihehaihdutus
munstycke	port	aukko
processfrämmande grundämne	non process elements (NPE)	vierasaine
pyrolys	pyrolysis	pyrolyysi
rökgas	fluegas	savukaasu
rökgasrening	fluegas handling	savukaasun käsittely
sekundär luft	secondary air	sekundääri-ilma
släckare	slaking	sammuttaja
smälta	smelt	sula
smältränna	smelt spouts	sularänni
smältupplösaren	smelt dissolving tank	sulaliuottaja
sodapanna	recovery boiler	soodakattila
stoft	fume	kondessipöly, sähkösuodintuhka
svartlut	virgin black liquor	mustalipeä
svavel-natrium-förhållande	sulfur-sodium ratio	rikki-natrium suhde
tall	pine	mänty
tjocklut	strong black liquor	vahvalipeä
torkning	drying	kuivuminen
torrsubstansmängd	dry solids	kuiva-ainemäärä
torrhalt, torrsubstanshalt	dry matter content	kuiva-aine, kuiva-ainepitoisuus
Precoat-filter	pre coat filter	pre-coat filter
primärluft	primary air	primääri ilma
tunnlut	weak black liquor	laihalipeä, heikkolipeä
vitlut	white liquor, wl	valkolipeä
vitlutseparering	wl separation	valkolipeän eroitus
vitlutstank	wl storage	valkolipeä säiliö
ånga	steam	höyry

ångdomen	steamdrum	lieriö
överbäring	carry over	carry over, tulistintukkeuma
överhättare	superheater	tulistin

1. Inledning

Avfallshanteringsbestämmelserna och utsläppsdirektiven i EU- och Kyoto-avtalet förutsätter att industrier förbättrar sina processer för att minimera avfall och utsläpp. Detta kräver en bättre kännedom om själva processerna och produkternas miljöpåverkan. Högre utsläpp medför högre kostnader. I jämförelse med andra förbränningsprocesser har sodapannorna en fördel genom att de använder svartlut som är ett biobränsle. Den innehåller kol från ved och behöver därmed inte beaktas vid beräkningen av utsläppskvoter, vilket gör att företagen inte behöver köpa utsläppsrättigheter för användning av svartlut i sodapanna. Vid förbränningen av svartlut bildas stoft och rökgaser och dessa emissioner kan vara skadliga för människa och miljö. De mest miljöfarliga substanserna finns i slammet samt i askan som bildas som slutprodukt vid förbränningen.

De flesta industriprocesser är numera så kallade slutna processer. Slutna processer medför större risker för avsättningar och anrikningar i själva processen. Dessa så kallade processfrämmande grundämnen (PFG) som inte är aktiva komponenter i själva processen eller som bildar mellanprodukter i kemikalieåtervinningscykeln kan ackumuleras i processen och falla ut som olösliga oorganiska föreningar och därmed förorsaka driftsproblem. [1] Huvudkällan för de flesta tungmetaller är veden.

Kraven för deponering av processavfall har blivit allt stramare vilket ger upphov till ökade kostnader genom att deponien måste tätas omsorgsfullt för att undvika kontamination av grundvatten. Detta gäller speciellt grönlutsslam och flygaska som på grund av sina tungmetallhalter kan vara problemavfall.

För närvarande finns det inga direkta krav på tungmetallkoncentrationer för deponering av avfall från sodapannor. EU-direktivet EU/2000/76, om emissionsgränsvärden för tungmetaller från avfallsförbränningsanläggningar har därför tagits som grund för bedömningen av resultaten i detta arbete. Till direktivet hör de så kallade EU12-tungmetallerna; arsenik, kadmium, kobolt, krom, koppar, kvicksilver, mangan, nickel, bly, antimon, tallium och vanadin.

De huvudsakliga materialströmmarna i kemikalieåtervinningscykeln studerades genom provtagning vid sex olika fabriker i Finland (betecknats som A–F). Från dessa fabriker togs följande prov: 1. svartlut, 2. smälta, 3. rökgaser före skrubbern, 4. rökgaser efter skrubbern, 5. elfilteraska, 6. grönlut 7. grönlutsslam 8. vitlut.

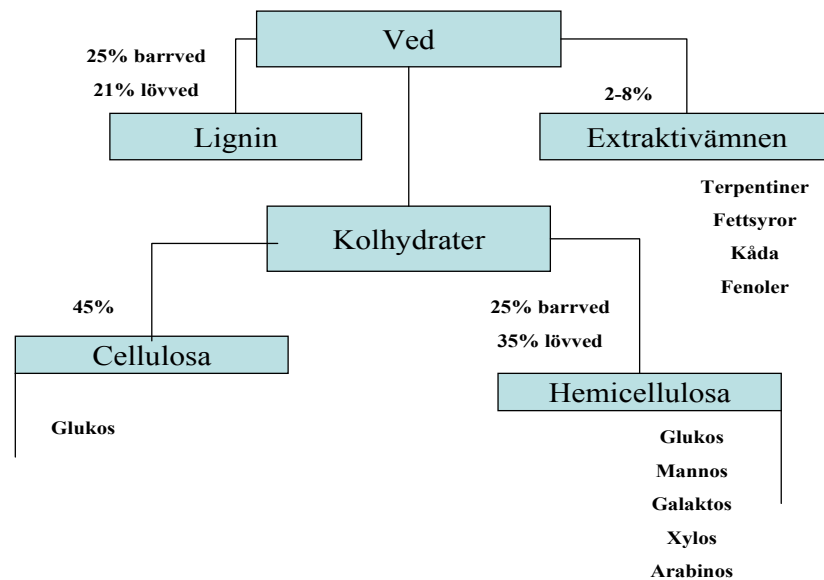
Utgående från undersökta grundämneshalter och massaströmmar i processen beräknades sedan de olika grundämnenas strömmar och fördelningsförhållanden i kemikalieåtervinningscykeln. De nu erhållna resultaten jämfördes med tidigare undersökningar (kapitel 4.4.)

2. Teori

2.1. Vedslag

2.1.1. Vedens beståndsdelar

Träden kapas i skogen utgående från kvalitetskraven på veden och dess slutanvändning. Ved består av cellulosa, hemicellulosa, lignin, extraktivämnen samt en del metallsalter. Cellulosa utgör basmaterialet i vedens cellväggar och ger stadga åt väggen. Cellväggens tjocklek bestämmer vedens täthet, vilket har betydelse för hur kokvåtskan tränger in i vedflisen. Hemicellulosa fungerar som strukturellt material i cellväggen och förstärker den. Lignin fungerar som lim och förstärker cellerna/fibrerna. Ligninet är en förgrenad polymer som är kemiskt bunden med cellulosa, hemicellulosa och extraktivämnen.



Figur 1 Kemiska komponenter i ved [2]

Variationen i de olika träarternas täthet beror på förhållandet mellan cellväggens tjocklek och celldiametern. Tunga vedslag, som eukalyptus, har tjocka cellväggar samt små lumen (hålrum) i sina cellväggar. Vedens täthet påverkar direkt hårdheten och försvårar barkningen av trädet. Högre barkandel gör att en förhöjd halt av oönskade oorganiska metallföreningar kommer med i massaframställningen.

2.2. Från ved till kemisk massa

2.2.1. Barkning och flishugg

Olika vedslag är olika svåra att barka. Tall är lättare att barka än gran, medan björk är svårare och eukalyptus är svårast. Barken innehåller miljöskadliga ämnen, som lakas ut med vatten och förorenar grundvatten och vattendrag. Bark är i och för sig ett miljövänligt bränsle eftersom den har en låg svavelhalt. [3]

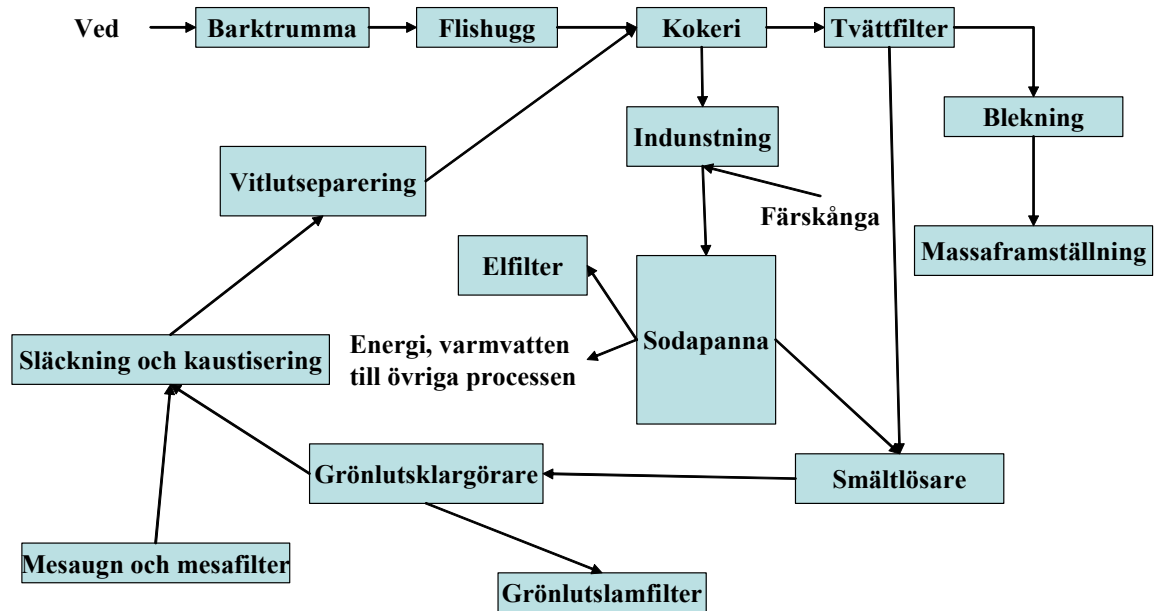
Den barkade veden behandlas med ett flishugg som sönderdelar stockarna till flis. En för tjock eller alltför stor flis försämrar utlösningen av lignin vid kokningen. Vid sulfatmassaframställningen är barkandelen i flisen kritisk. Flislängden och mängden föroreningar i flisen har stor betydelse för sulfatmassans kvalitet. [3]

2.2.2. Kemisk massaframställning

Kemisk massa framställs genom att vedflisen kokas i ett tryckkärl med en kokvätska. Det finns två olika typer av tryckkärl som används vid kemisk massaframställning, kontinuerliga kokare och satsvisa (batch) kokare. Kontinuerliga kokare är betydligt vanligare än satsvisa kokare.

Huvuddelarna i en kemisk massafabrik är fiberlinjen och kemikalieåtervinningslinjen. Det finns två olika grundprocesser för framställning av kemisk massa: sulfatprocessen och sulfitprocessen. Vid sulfatkok används alkalisk kokvätska (NaOH och Na_2S) medan kokvätskan vid sulfitkok är sur eller neutral (H_2SO_3 och HSO_3^-). [2]

Den återstående ligninhalten efter cellulosakokningen anges med massans kappatal. Egenskaperna hos kemiska massor varierar beroende på vedråvara samt önskad papperskvalitet. [3]



Figur 2 Kemikalieåtervinningen vid massaframställningen

2.3. Svartlut

Luten tillvaratas dels av miljöskäl, men också på grund av att kokkemikalierna är värdefulla och den utlösta vedsubstansen kan användas som bränsle. Svartlutarna från de olika träslag som används i sulfatmassaframställningen är inte sinsemellan avsevärt olika. Skillnaderna mellan dessa olika svartlutar kan iakttas i tabell 1.

Tabell 1 Elementär analys av olika svartlut [4, 5]

Svartluts analys	Tall	Björk	Eucalyptus	Eucalyptus [5]
C:	32-37	31-35	33-37	35.9-37.8
H:	3.2-3.7	3.2-3.5	2.7-3.9	2.8-3.5
N:	0.06-0.12	0.14-0.2	0.1-0.6	-
O:	33-36	33-37	33-39	-
Na:	18-22	18-22	16.2-22.2	16-32.8
K:	1.5-2.5	1.5-2.5	0.4-9.2	1.9-4.5
S:	4.0-7.0	4.0-7.0	2.4-7.0	3.7-6.1
Cl:	0.1-0.8	0.1-0.8	0.1-3.3	1.8-3.1
Inert	0.1-0.3	0.1-0.3	0.2-3.0	1.5-2.1

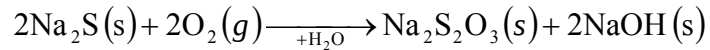
Svartlutens organiska huvudkomponenter är ligninfragment, hydroxisyror, myrsyra, ättiksyra, harts och natriumsalter av fettsyror, polysackarider och neutralämnen. Lignin ger svartluten dess färg. Då svartluten förbränns i sodapannan uppkommer i smältan ungefär två tredjedelar NaCO_3 och en tredjedel Na_2S . Svartluten är heterogen, termiskt instabil och dess viskositet minskar vid värmebehandling. [6]

Svartlutens viktiga egenskaper är dess viskositet och torrsubstanshalt. Viskositeten påverkas av temperatur, torrhalt, torrsubstansens komponenter och pH. Den har betydelse för värmeöverföringen vid indunstningen, lutens pumpbarhet och droppbildningen, dvs. droppstorleksfördelningen, i sodapannan. Kokpunktsförhöjning (BPR) växer med stigande torrhalt och är en begränsande faktor vid indunstning. Med BPR avses differensen mellan vattnets kokpunkt och lutens kokpunkt vid samma tryck. Kokpunktsförhöjningen är proportionell mot de i luten lösta ämnens molära koncentration.

2.3.2. Svartlutens torrsubstanshalt

Det är svårt att noggrant bestämma svartlutens torrhalt och viskositet. Standardiserad mätning (SCAN-N 22:77) ger inte pålitliga resultat. [7] Vid bestämningen tas ungefär ett gram svartlut och blandas med 19 gram sand. Torkning sker under 24 h vid 105 °C. Maximalt fel i torrsubstanshalten med SCAN-N 22:77 är ± 0.5 %. [8]

Lutens torrhalt definieras som kvoten av massans vikt efter torkning och vikten före torkning vid 105 °C. I torkskåpet oxideras natriumsulfiden enligt reaktionen [7]



Detta förorsakar en ökning i viktsskillnaden som kan beaktas vid beräkning av torrhalten. Om man känner till sulfidhalten på luten vid fabriken kan man korrigera resultatet, men inte ens då får man en helt korrekt torrhalt, eftersom en del extraktivämnen avdunstar under torkningen. En noggrannare torrhalt kan bestämmas med Karl-Fischer-titrering och destillation med xylén. [7]

Med hög torrhalt på svartlut förbättras sodapannans säkerhet genom att man kan åstadkomma en jämnare förbränning. En jämnare förbränning möjliggör bättre reduktion av natriumsulfat till natriumsulfid. Hög torrhalt på svartlut ökar dessutom sodapannans kapacitet, minskar utsläpp av SO₂ och ger ett högre energiutbyte då mindre energi krävs att avdunsta vatten.

2.4. Svartlutscykeln

Svartlutscykeln består av själva pannan, anläggning för rökgasrening, smältupplösare, utrustning för förvärmning av matarvatten och förbränningsluft, fläktar, asktransportörer, pumpar m.m.

2.4.1. Indunstning av lut

Målet för indunstningen är att höja torrsubstanshalten på den utspädda svartluten så att luten blir brännbar. Processen kallas för indunstning i stället för avdunstning eftersom torrsubstansen är det intressanta, inte det avdunstade vattnet (ången). [3]

Lut behandlas stegvis. Vid indunstningsanläggningar går ången motströms i förhållande till lutströmmen. Den hetaste ången kommer till slutindunstningen. Indunstningsanläggningen har flera seriekopplade värmeväxlare. Efter massatvätt har luten en torrhalt (TS) på ungefär 15 % och luten kallas för tunnlut. Vid förindunstning

höjs torrhalten till 30 % TS varefter den kallas för mellanlut. Såpa avskiljs ur mellanluten. Såpa består av hartssyror, fettsyror, natriumsalter och av neutralämnen. Av såpa framställs tallolja som även kan användas som bränsle i sodapannan. Normalt är utbytet av råttallolja 30–35 kg per ton massa. [3]

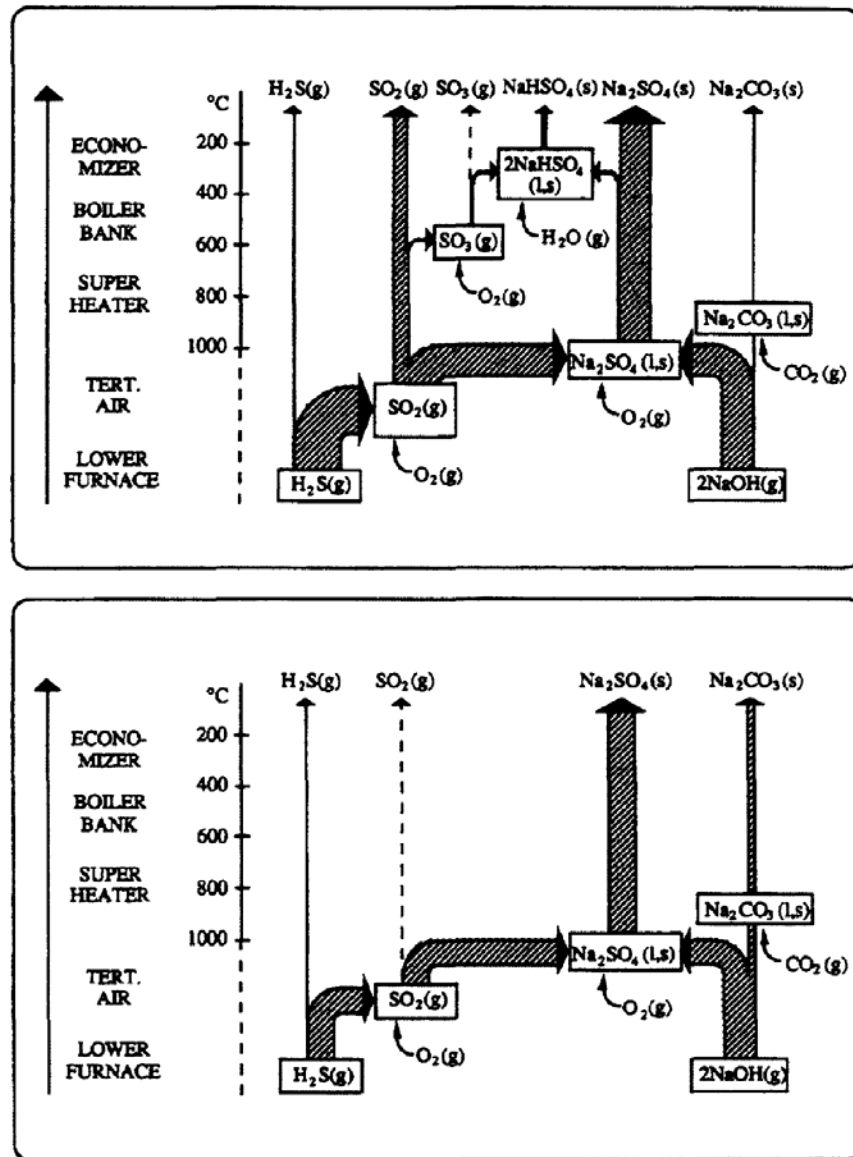
Vid slutindunstningen höjs torrhalten ytterligare till 50–70 % och det uppstår härvid så kallad tjocklut. Genom förvärmning koncentreras tjockluten från 65 % till 75 %. Efter förvärmningen tillsätts salt från blandningsbehållaren varvid tjocklutens torrhalt stiger till 75–80 %.

Tjockluten förs in i en blandningsbehållare där make-up kemikalier och en del tillvaratagen flygaska (mest natriumsalter) från vattenförvärmaren och från el-filtren tillsätts. Tillsatsen medför att utfällningar bildas inne i luten (kristallgroddar växer) och luten blir ”grötaktig”. Efter salttillsatsen kallas luten för brännlut. Brännluten sprutas in i sodapannan. Det är önskvärt att inga alkaliska hydroxider kommer med brännluten in i sodapannan för de har korroderande verkan och sänker lutens förbränningstemperatur.

2.4.2. Sodapannan

Sodapannans uppgift är generera ånga och att reducera svavlet i svartluten till en sådan form att ny vitlut kan utvinnas. Genom förbränning av svartlut kan man tillvarata energin som ingår i ligninets kolföreningar.

I sodapannans nedre del råder det reducerande förhållanden medan i pannas övre del är förhållandena oxiderande. De kemiska reaktionerna i sodapannan är snabba. En avgörande betydelse för processens förbränningsgrad och verkningsgrad har hur bra luft och lut blandas. I figur 3 kan man se hur S/Na₂-förhållandet i rökgasen påverkar reaktionsmekanismen i sodapannan. [9]



Figur 3 Natriumets och svavlets reaktioner i sodapanna och i rökgasar [9]

Dagens sodapannor körs med brännlut med en torrhalt över 70 %. Sodapannan är en ständig explosionsrisk då pannans kokrör kan komma i kontakt med smälta natriumföreningar. Grönlutens reduktionsgrad, dvs. hur stor andel av natriumsulfat reduceras till natriumsulfid, beskriver hur bra pannan fungerar. [3]

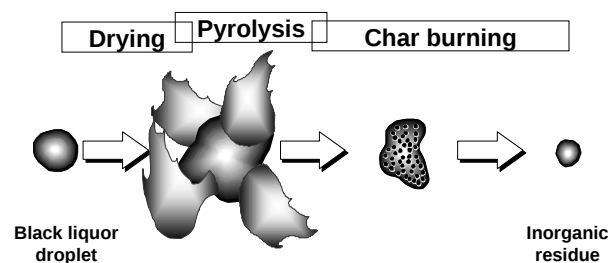
2.4.2.1. Förbränningen i sodapannan

Förbränningen av svartlut är en komplex funktion av flera parametrar. I det följande presenteras rådande förhållanden inne i panna och förbränningen av lutdropparna.

Förbränningsluftsportarna placeras i sodapannan på olika avstånd från lutsprutorna. Avståndet bestäms genom kravet att lutdroppens uppehållstid i reducerande förhållanden bör vara minst tre sekunder innan den möter sekundärluften. Reducerande förhållanden kväver att den nedre delen av pannan måste framställas av dyra material för att pannan inte skall angripas av korrosion. Den låga temperaturen i pannans nedre del tillåter inte lika hög sulfiditet som i pannans övre del, utan att SO₂-emissioner bildas. [10]

I sodapannans övre del torkar och bränns svartlutsdropparna snabbare lägre ner i pannan. Tack vare hög torrhalt på brännluten kan man mata sodapannan med större droppstorlek. Hög torrhalt på svartluten minskar luftföroreningarnas mängd. Hög torrhalt har också nackdelar på grund av den höga temperaturen vid pyrolysen och koksförbränningen som medför ökad saltavgång och ökad avgång av kväveoxider. [11]

Lutdroppen börja torka genast då den kommer in i pannan och $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vid torkning avgår vattnet och droppen sväller. Torkningen sker snabbare vid högre temperaturer, högre gashastigheter och vid högre torrhalter. Torkning sker långsammare för stora droppar. [11] Svartlutsdropparna förbränning i sodapannan sker i flera förbränningssteg som beskrivs i figur 4.



Figur 4 Förbränning av svartlutsdroppar [12]

Svartlutens ytspänning påverkar droppbilningen i pannan. Vid förbränning är det viktigt att få svartlutsdropparna att svälla bra vid pyrolysen. Dropparna ser ut att brinna, men det är de flyktiga gaserna som kommer ut ur droppen som brinner. Det sker samtidigt en stark svällning som resulterar i en porös kokspartikel. Pyrolystiden ökar vid ökad droppstorlek. [11]

Pyrolystiden samt koksförbränningstiden har en inverkan på lutens förbränningstekniska egenskaper. Dropparnas svällningsegenskaper påverkas av den högmölära massafraktionens andel i luten. Ju högre andel högmolekylära ämnen desto sämre svällningsförmåga har svartluten. [12]

Koksförbränningen sker på ytan av smältbädden. Koksen består till ca 25 % av kol och ca 75 % av oorganiska salter (Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_4). Vid koksförbränningen krymper droppen. Förbränningen sker långsamt och är beroende av primärluftens syrehalt. [11]

2.4.2.2. Lufttillförseln

Lufttillförseln vid svartlutsförbränningen bör vara sådan att syre kommer i riktiga proportioner till olika delar av pannan. Luft- och luttillförseln bör styras så att inga stora skillnader i pannans uppströmsprofil uppstår. Alltför stor lufttillförsel minskar verkningsgraden och blir kostsam pga. korrosion i överhettaren mm.

En god omblandning av luft och lut har även stor betydelse för pyrolysen samt bildningen av förbränningsgaser som består i huvudsak av H_2 , CO , CH_4 , H_2S , CO_2 , H_2O . Omblandningen försvåras av uppflödet av gaser som bildas i mitten av pannan. Lutsprutorna är placerade i jämnhöjd. Sekundärlufttillförseln sker direkt nedanför lutsprutorna. [10]

Primärlufttillförseln beror på brännlutens typ och torrsubstanshalt. Primärluften tillförs just ovanför smältbädden med luftstrålar som kolliderar med varandra i mitten av pannan. Med primärluften formas bädden samt upprätthålls förbränningen i pannan. Dess uppgift är att upprätthålla hög temperatur för torkningen av lutsdropparna samt på bäddens yta. [10]

Sekundär luftsportarna är placerade nära varandra och oftast både på fram- och baksidan av pannan. Antalet sprutor på sekundärnivån är beroende på sodapannans förbrännings kapacitet. [10]

Vid sekundärluftnivån flödar gasen starkt uppåt. Sekundärluften för med sig rökgaser och andra oförbrända gaser och/eller stoft från nedre delen av pannan.

Droppstigningen sker i den delen av pannan där tertiärluften förbränner inte endast gaser ur förbränningen utan också oförbränt stoft. I de nyaste sodapannorna har man dessutom tillsatt flera mellannivåer. Vanligtvis är de lägsta primärluftsprutorna ungefär 0.7–1.0m från smältstacken. Primärluften utgör ofta 20–35% av den totala lufttillförseln. Sekundär lufttillförseln är vanligen 35–60% medan tertiär lufttillförseln är 10-40% av den totala lufttillförseln. Då sprutorna är på två olika väggar är avståndet mellan primär och sekundär luftsprutorna mellan 0.8–1.5m, det vill säga 1.5–2.5m från smältstacken. När man har sekundärluft på alla pannväggarna är de placerade 1–1.4 m från smältstackens yta. [10]

Ovanför dropparnas torkningsområde tillförs tertiärluft. Tertiärt luftintag behövs för gasförbränningen.

2.4.2.3. Rökgaser och rökgasrening

Då brännlut förångas övergår svavel i H_2S och COS , och natrium i gasformigt Na_2 och $NaOH$. Förångningen kan kontrolleras med temperaturen. Hela rökgaskemin och stoftkemin är beroende av förhållandet mellan svavel och natrium i gasfas, S/Na_2 . [9] Rökgasernas sammansättning varierar mycket. Rökgassammansättningen beror på omgivningen (reducerande eller oxiderande), temperaturen rökgasströmmens turbulens och på hur bra rökgaserna har blandats. [14]

Sodapannans övre del, värmeöverföringsdelen, består av överhettare, kokrör, ekonomiser och en till tre elfilter (ESP). Överföringsdelens uppgift är att reducera mängden av fasta partiklar i avgaserna. Typiska luftöverskott i sodapanna ligger på 5–10%. [9]

Elfiltern avlägsnar småpartiklar från rökgaserna. Ett elfilter (ESP filter, Electrostatic precipitator) består av joniseringskälla, insamlingsenhet, uttömningsenhet, gas distributör/fördelare och en högspänningskälla eller någon annan elektrisk enhet. [15] Ett elfilter innehåller serier av elektrodpar bestående av emissionselektroder samt utfällningselektroder. [16] Mellan dessa elektroder joniseras rökgaserna och som följd därav fastnar fasta partiklar (stoft) på utfällningselektrodena och skakas därefter ner, samlas upp och återförs till blandningsbehållaren (mixtank) där brännlut framställs. Elfilterns effektivitet ligger kring 99 %. [15]

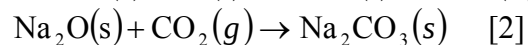
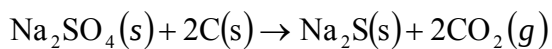
De flesta fabrikerna har elfilter och vid några fabriker används venturi skrubber. I en skrubber går gaserna in nerifrån, strömmar uppåt och möter vatten eller annan skrubbeväska (t.ex. med NaOH, svag vitlut) som sprutas in upptill. I skrubbrar finns olika anordningar för att fördela vätskefasen så att det bildas en så stor kontaktyta om möjligt mellan vätskan och gasen. [16]

I skrubbern tvättas resterande stoftpartiklar ut, svaveldioxid (SO_2) tas upp och värme återvinns.

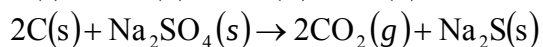
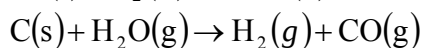
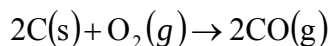
2.4.2.4. Smältan

Huvudkomponenterna i smältan som kommer ut ur sodapannan är natriumkarbonat och natriumsulfid i förhållandet 2:1. Den energi som avges ur brännlutsdropparna möjliggör smältningen av de oorganiska salterna i smältbädden. [9] Om reaktionerna i sodapannan inte är fullständiga ingår dessutom natriumsulfat och natriumhydroxid i smältan. Rester av organiskt kol i ytlagret av den ”aktiva” smältbäddsfilmens reducerar fullständigt svavlet och reagerar inte signifikant med gaserna som avgår ur det ”aktiva” lagret. [17]

Önskade reaktioner i sodapannan [4]



De viktigaste reaktionerna i smältstacken [2]

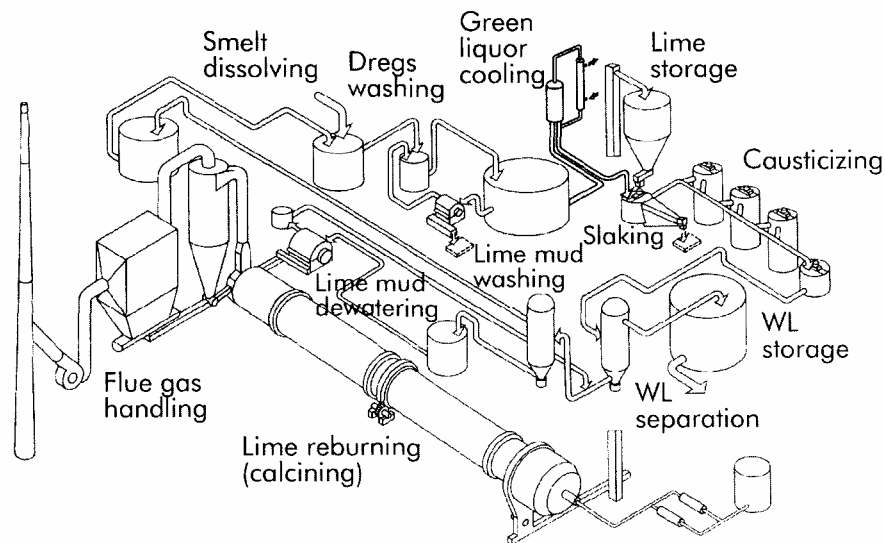


På ytan av smält bädden sker det exoterma reaktioner medan reaktionerna inne i bädden är endoterma. Det är önskvärt att ha hög temperatur i smältbädden eftersom hastigheten för reduktionsreaktionerna i bädden stiger med temperaturen. Bäddens form beror på hur dropparna landar på bädden, hur förbränningen framskrider samt på hur smältan rinner bort från bädden. Svartnar bädden upphör reduktionsreaktionen. Natriumhydroxid förekommer alltid parallellt med Na_2CO_3 i smältan.

Smältan, främst Na_2S och Na_2CO_3 , rinner ut ur pannan längs smältrännor till en smältupplösare, som är belägen vid botten strax utanför pannan.

2.5. Vitlutscykeln

Efter sodapannan kommer vitluts-cykeln som också kallas kaustisering. Kaustiseringen har som uppgift att producera natriumhydroxid från natriumkarbonat. Vitluts-cykeln är såsom sodapannan ett slutet system. Nya kemikalier tillsätts i återvinningssystemet för att rena mesan och minska kontaminationsriskerna och för att ersätta kemikalieförluster.



Figur 5 Vitluts-cykeln vid sulfatmassafabriken [4]

2.5.1. Grönlut och grönlutsslam

Den lut som bildas i smältupplösaren kallas för grönlut på grund av sin färg. Till smältupplösaren tillsätts svaglut från indunstningen och lösningen blir härvid högalkalisk.

Kalcium kommer dels från smältan och dels från den tillsatta svaga vitluten. Om grönluten tvättas bristfälligt kvarstår natrium. Natriumrester bildar pirsonit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i grönluten. Pirsonit faller ut i smältupplösaren och i rören i stabiliseringstanken, fastnar vid omröraren och vid väggarna på ställen med lägre temperatur. [18] För att undvika detta gäller det att ha god omrörning så att lokala koncentrationsstoppar undviks samt god isolering på rören.

Grönluten från smältupplösaren leds in i ett grönlutslamfilter i mixeriet. På filtret kylv grönluten till 80–90 °C. Filtrets uppgift är att avlägsna förbränningsrester och andra olösta beståndsdelar. [3] Grönluten görs klar genom en dekanteringsprocess vid vilken slam avskiljs från luten genom sedimentering och filtrering.

Det bildas 10 kg grönlutslam per producerad ton massa. Grönslammet förs vanligen direkt till deponi. [15] Utan slamseparering är behovet av make-up kalk ca 30 %, medan med avskiljning endast 3–5%. Koks ger svart färg åt slammet. [19]

2.5.2. Kaustisering

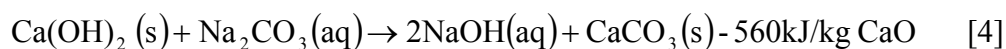
Kaustisering har fyra huvudstadier: A: Blanda ämnen och låta dem reagera, B: Separera vitlut från mesa, C: Tvätta och avvattna mesa. D: Släcka kalk och kausticera, avlägsna kalkgrus och fullgöra kausticeringsreaktionen. [19]

Kaustiseringen börjar med att den varma grönluten från grönlutsklargöraren blandas med kalk, (mesaugnens brända kalciumoxid (CaO)). I vitlutsklarningen avskiljs mesan med ett tryckfilter. [4] Härvid kvarstår en vattenlösning med natriumsulfid och natriumhydroxid. Lösningen kallas för vitlut och pumpas vidare till kokeriet. Halten aktivt alkali i en vitlut korrelerar med dess effektivitet för upplösningen av lignin. [19]

Man återvinner mesa, CaCO_3 , genom blandning med varmvatten och därpå följande tryckfiltrering. Det bildas svagvitlut som används t.ex. i smältupplösaren. Målet med tvättning och avvattning är att reducera mängden natriumsalter i mesa och att minimera vattenmängden. För att förbättra kalkfiltreringen bör grönluten ha ett lågt slamminnehåll och rätt retensionstid vid kausticeringen. Viktigt är att kalkslammets partikelstorlek är så stor som möjligt, samt att kalktillsatsen och kalkreaktiviteten är lämpligt justerade. En bra mesa har hög och jämn torrhalt samt lågt och jämnt alkaliinnehåll. Mesans fria kalkhalt bör vara så låg som möjligt. Kalkkvaliteten beror på restkarbonathalten, kausticeringsgraden samt partikelstorleken. [3]

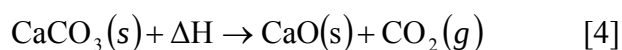
I kalksläckaren släcks kalken genom reaktion med vatten så att det bildas släckt kalk; $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Den släckta kalken reagerar med natriumkarbonatet. Kaustiseringsreaktionerna inleds i kalksläckaren och slutförs i kausticeringskärlen. [19]

Kausticering:



Det bildade kalciumkarbonatet förs in i mesaugnen för att kalcineras till kalciumoxid. I mesaugnen avger kalciumkarbonatet koldioxid och bildar mesakalk, CaO. Mesaugnens bränsle är brännolja, naturgas eller restbränsle (talloja, barkgas, metanol). Stenkol kan inte användas i mesaugnen eftersom den innehåller svavel, som kan reagera med mesa och bilda för mycket sulfater i vitluten. Till mesaförbränningen hör som processsteg mekanisk avvattning, termisk avvattning, upphettning, kalcinering, sintring, avkylning samt siktning och krossning.

Kalcinering



Sintring är oönskad och undviks om möjligt. Sintrade partiklar gör att kalken blir svår att släcka. Slutförbränningen sker vid 1000 °C. Sedan avkyls mesan och siktas samt krossas för att återigen användas i grönlutsklargöraren.

2.6. Metaller

2.6.1. Metallhalter i ved

Veden innehåller i normaltillståndet ca 30 % vatten. [20] Kol, syre och väte är huvudkomponenterna i torrsubstansen. Av de oorganiska beståndsdelarna har natrium, svavel, kalium och klor de högsta halterna, sammanlagt ca 0,1-0,5 % av torrhalten. [21] Metallerne är bundna i form av salter.

Enligt Werkelin är mer än hälften av kaliumet i de skandinaviska trädslagen bundet som fosfat, klorid och sulfat. Resten av kaliumet är bundet till negativa grupper i veden, liksom också kalcium och mangan. [22] Trädens metallhalter beror på uppväxtplatsen. [23, 18] Lövträd innehåller mera kalcium än barrträd. [18]

Tabell 2 Oorganiska komponenter i björkved [23]

Grundämne	Uppväxtplats					
(mg/kg)	Merimasku	Nagu	Attu	Aura	Nykarleby	Polen
S	111	189	165	49.6	125	85.1
Ca	430	1170	280	505	847	79
Cd	-	0.3	2	0.2	–	0.7
Cu	0.9	1	1.4	0.9	1.2	0.5
K	603	840	750	450	619	44
Mn	26.4	132	9.8	60.1	121	37.3
Ni	0.2	0.5	0.3	0.1	0.3	0.2
Pb	0.3	1.6	60.8	0.8	1.2	0.3

Tabell 3 Oorganiska komponenter i granved [23]

Grundämne	Uppväxtplats			
(mg/kg)	Harjavalta	Merimasku	Nagu	Österbotten
S	84.5	77	127	96.2
Ca	99.4	1010	1290	879
Cu	1.2	0.7	1	0.8
K	1820	753	1380	780
Mn	76.3	33.1	62.9	97.9
Ni	0.5	0.1	0.4	0.3
Pb	0.3	0.1	0.6	0.2

Tabell 4 Oorganiska komponenter i tallved [23, 24]

Grundämne	Uppväxtplats			
(mg/kg)	Harjavalta	Åbo skärgård	Österbotten	[24]
S	113	97	83.4	10–100
Ca	516	770	730	
Cd	0.1	0.1	0.1	0.1–1
Cu	1.1	0.9	0.9	0.1–1
K	444	665	691	
Mn	61.2	39.5	79.6	10–100
Ni	0.3	0.1	0.2	0.1–1
Pb	0.3	0.3	0.2	0.01–0,1

Wikstedt [25] undersökte tungmetallhalter i barrvedsflis medan Lind [26] undersökte en blandning av björk, ek och poppel.

Tabell 5. Tungmetallhalter i barrvedsflis [25] och flisblandning av björk, ek, poppel [26], angivna i $\mu\text{g/kg TS}$.

Grundämne	[25]	[26]
	$\mu\text{g/kg TS}$	$\mu\text{g/kg TS}$
As	<100	<9
Cd	70	126
Co		38
Cr	210	266
Cu		1100
Hg	60	<10
Mn	51890	61700
Ni	110	338
Pb	110	270
Sb		14
Tl		<20
V		29

2.6.2 Metallhalter vid cellulosatillverkning

Största delen av de oorganiska komponenterna kommer in i processen med vedråvaran. Andra källor är de bränslen som används vid kaustiseringen och uppvärmningen av sodapannan samt tillsatskemikalier inklusive ersättningskalken. Kvarblivna tungmetaller i fiberlinjen avgår med sura blekningskondensat till fabriken vattenrening. [27]

De i råmaterialet befintliga tungmetallernas biologiska tillgänglighet och rörlighet ändras vid den industriella produktionen. [28] Vid cellulosatillverkningen går en del av metallföreningarna i lösning och anrikas i svartluten i form av lösliga sulfater, fälls ut i form av hydroxider eller bildar i den starkt alkaliska miljön anjoniska föreningar såsom arseniter, arsenater, plumbater, aluminater osv. [29] Olika oorganiska komponenter faller ut i olika delar av sulfatmassaanläggningen.

2.6.3. Allmänt om tungmetaller

Tungmetaller förekommer överallt i naturen. Många är nödvändiga beståndsdelar i proteiner och biomolekyler. I höga halter är de flesta tungmetallerna skadliga för både människa och miljö. [30]

Det finns inte i litteraturen någon direkt definition på tungmetaller. Det finns inte heller något direkt sammanband mellan metallers densitet och toxicitet. [31] Enligt Hawkes har tungmetaller en densitet över 5 g/cm³ och befinner sig i det periodiska systemet i grupperna 6 till 16 i perioder större än eller lika med 4. [32] En annan definition är att en metall eller en legering med en densitet högre än 4500–5000 kg/m³ är en tungmetall. [33]

Tungmetallernas löslighet beror på många olika faktorer. Dessa faktorer är bland annat pH, anjon- och katjonkoncentration, tungmetallens oxidationsbenägenhet, närvaro av lösliga i organiska föreningar och deras ytkemiska egenskaper. Hur tungmetaller fördelar sig sodannan beror på deras flyktighet, pannans förbränningstemperatur, oxidations- och reduktionsförhållande samt närvaro av andra element. [34]

I EU direktivet 2000/76/EC upptas som tungmetaller (EU12 tungmetallerna) arsenik(As), kadmium (Cd), krom (Cr), kobolt (Co), koppar (Cu), kvicksilver (Hg), mangan(Mn), nickel (Ni), bly (Pb), antimon (Sb), tallium (Tl) och vanadin (V).

2.6.3.1. Tungmetallhalter i bränsle

Naturgas används som bränsle vid flera fabriker nära Finlands östgräns. De flesta av sulfatmassa fabrikerna använder olja vid uppkörning av sodapannorna. Med oljan kommer betydligt högre halter av tungmetaller in i kemikalieåtervinningen än med naturgasen, se tabell 5.

Tabell 5 Tungmetaller i naturgas [35] och olja [36]

Grundämne	Naturgas	Olja
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{kg}$
As	< 0.01	2
Cd	0.004	0.7
Cr	0.06	1.2
Co	0.007	11
Cu	0.06	8.5
Hg	0.03	0.06
Mn	0.1	0.5
Ni	0.2	400
Pb	< 0.06	25
V		1300

2.6.3.2. EU direktiv gällande tungmetaller

Det finns inte ännu allmänna bestämmelser eller direktiv i EU (Europeiska Unionen) gällande tungmetaller i sodapannor och kemikalieåtervinningssyckeln. Däremot har man redan i USA förslag om gränsvärden för utsläpp i luft och vattendrag.

Direktivet 2000/76/EC som gäller för förbränningsanläggningar inom EU kan bli riktningssivande för framtida bestämmelser. I tabellen nedan finns emissionsgränserna för EU12-tungmetallerna.

Tabell 6 Emissionsgränser för tungmetaller i direktivet 2000/76/EC [37]

Tungmetaller	Emissionsgränser
Sb+As+Pb+Cr+Co+Cu+Mn+Ni+V:totalt	0,5 $\text{mg}/\text{m}^3\text{n}$ (6% O_2 , torr gas)
Cd+Tl :totalt	0,05 $\text{mg}/\text{m}^3\text{n}$ (6% O_2 , torr gas)
Hg	0,05 $\text{mg}/\text{m}^3\text{n}$ (6% O_2 , torr gas)

2.6.3.3. Tungmetallers egenskaper

Lösningens pH, tungmetallens oxidationsbenägenhet, anjon- och katjon koncentrationer i lösningen, lösta organiska ämnen och tungmetallernas ytkemiska egenskaper påverkar deras löslighet.

De flesta tungmetaller löser sig vid högt pH och faller ut som hydroxider i svagt alkaliska lösningar. Metallkarbonater och – sulfider är svårlösliga, medan metallsulfater är lösliga med undantag av blysvlfat. [29] Tungmetallers löslighet påverkas också av deras koncentration, torrsubstansmängden i matrisen samt matrisens termodynamiska egenskaper.

Metallers kondensationsegenskaper beror på deras koncentration samt temperaturen i förbränningsprocessen. I tabellen nedan finns tolv metaller listade med respektive oxidationstal och löslighet i alkaliska lösningsmedel. De vanligaste oxidationstalen för de olika tungmetallerna är angivna med **fet stil**.

Tabell 7 Tungmetallernas oxidationstal [38] och löslighet [39] enligt stigande atomnummer

Tungmetall	Oxidationstal	Löslig i pH>7
V	-I, 0, +I, +II , +III , +IV , +V	ja (vanadater)
Cr	-II, -I, 0, +I, +II , +III , +IV, +V, +VI	nej (Cr(OH) ₃ (s))
Mn	0, +I, +II , +IV , +V, +VI , +VII	nej (Mn(OH) ₂ (s))
Co	-I, 0, +I, +II , +III , +IV, +V	nej (Co(OH) ₃ (s) CoS(s))
Ni	-I, 0, +I, +II , +III , +IV	ja (NiCO ₃)
Cu	0, +I, +II , +III, +IV	nej (CuS(s))
As	-III , 0, +III , +V	ja (As(OH) ₄ ⁻)
Cd	0, +I, +II	nej (CdS(s))
Sb	-III , 0, +III , +V	Ja
Hg	0, +I, +II	nej (HgS(s))
Tl	0, +I , +III	nej (Tl ₂ S(s))
Pb	0, +II , +IV	nej (PbS(s), Pb(OH) ₂ (s))

Notera: Pb löser sig i alkali: $\text{Pb(OH)}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Pb(OH)}_4^{2-}$

Enligt Ulmgren ökar koncentrationen av lösliga grundämnen i svartlut enligt serien $\text{Cd} < \text{Co} < \text{Pb} < \text{As} < \text{V}, \text{Cr}, \text{Ni} \ll \text{Mn} < \text{Ca}$. I vitlut ökar koncentrationen av grundämnen enligt $\text{Cd} < \text{Co} < \text{Pb} < \text{Cr} < \text{Cu}, \text{As} < \text{Ni} < \text{V}, \text{Mn} < \text{Ca}$. [29]

De huvudsakliga lösta komponenterna i vitlut är $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, PbOH^+ , AsO_4^{3-} , AsO_2^- , VO_4^{3-} , $\text{VO}_3(\text{OH})_2^-$, $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ och CuOH^+ medan de olösta komponenterna utgörs av CdS , PbS , AsS_3 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, NiS och Cu_2S . [29] I grönlut och vitlut förekommer kalcium i form av $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 och CaSO_4 . [40]

Tungmetallerna beter sig olika i förbränningsprocessen. Deras reaktioner är beroende av temperaturen i processen, oxidationstalet samt aggregationstillståndet. Närvaro av klorid vid förbränningen kan bidra till att öka tungmetallernas flyktighet, t.ex. koppar. [34] Kokpunkten är en signifikant faktor i fråga om tungmetallernas förångning.

Här näst presenteras tungmetallers beteende var för sig enligt stigande atomnummer i alkaliska förhållanden samt förbränningsprocesser. Gällande mangans, koppars och talliums beteende i förbränningsprocesser var antalet litteraturreferat litet.

Vanadin

I alkaliska lösningar finns vanadin i löst form. [41]

Vanadin reagerar med syre i förbränningsprocesser och bildar V_2O_5 . Efter att vanadin har oxiderats till V_2O_5 korroderar det metallytor. Med tillsats av magnesium försöker man minska vanadinets korroderande verkan. V_2O_5 reagerar med natrium föreningar och oxiderar SO_2 till SO_3 . [30]

Krom

Krom (+II, +III) reagerar med hydroxidjoner och bildar svårlösliga hydroxider. [41]

Omgivningens sammansättning och temperatur påverkar mycket kromets beteende. Normalt är krom inte flyktigt. Det bildar vid låga temperaturer en serie av hydrerade sulfatkomponenter med komplexa strukturer. Vid 497°C sönderfaller $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$ till $\text{CrO}_3(\text{s})$. Flera olika kromföreningar är stabila i gasform vid temperaturer över 507°C . [42]

Klorid föreningar förutom CrCl_3 förångas lätt. Kromtriklorid, CrCl_3 , kan bilda CrO_2Cl_2 under O_2 rika förhållanden. [43] $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ har en mycket låg smältpunkt. Då $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ reduceras bildas det Cr_2O_3 . [42] Smältpunkten för kromoxid, Cr_2O_3 , är hög och den förångas inte under processförhållandena. [43]

Mangan

Mangan reagerar också med hydroxidjoner och sulfidjoner och har benägenhet att som II-värdigt bilda relativt svårslösliga salter med arsenat ($\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$). [41]

Enligt Zevenhoven et al. [30] är mangan inte flyktigt. Annan information om mangan beteende i förbränning var svår att komma över.

Kobolt

Kobolt(+III) bildar med hydroxidjoner en svårslöslig hydroxid. Kobolt (+II) bildar relativt svårslösliga CoCO_3 och CoS salter. [41]

Vid temperaturer lägre än 207°C samt under normala oxiderade förhållanden i förbränningsprocessen ger kobolt enligt termodynamiska beräkningar upphov till hydrerade sulfatkomponenter. Vid temperaturer över 657°C övergår CoSO_4 (s) till Co_3O_4 (s). Co_3O_4 (s) och sönderfaller vid 837°C till CoO (s). Upptill 1377°C är CoO (s) stabilt. Över denna temperatur förekommer kobolt i form av Co (g).

Vid temperaturer mellan 602°C och 1327°C förekommer **nickel** främst i form av NiO (g) enligt termodynamiska beräkningar. Nickel förekommer som NiO (g) och Ni (g) vid temperaturer högre än 1327°C . [42]

Nickel

Nickel(+II) bildar med hydroxid joner en svårslöslig hydroxid. Nickel karbonat, NiCO_3 , hålls lätt i lösning. [41]

Enligt Zevenhoven och Kilpinen [30] reagerar nickel huvudsakligen till Ni(OH)_2 i förbränningsprocesser. Termodynamiska beräkningar antyder om att nickel förekommer främst som NiO(s) vid temperaturer kring $602\text{--}1327^\circ\text{C}$. Vid högre temperaturer än 1327°C förekommer nickel enligt termodynamiska beräkningar som NiO(g) och Ni(g) . [42]

Koppar

Med hydroxid bildar koppar svårslösliga hydroxider och med sulfid ett svårslösligt salt. Också arsenat bildar med koppar ett svårslösligt salt. [41]

Litteraturreferat om koppars beteende i förbränning processer kunde inte hittas .

Arsenik

Arsenat, As(OH)_4^- , hålls lätt i löst form och uppstår i vattenlösning från As_2O_3 och hydroxidjoner. [41]

I oxiderade förbränningsförhållanden upp till 477°C är arsen i form av As_2O_5 . Vid temperaturerna $477\text{--}627^\circ\text{C}$ bildas även $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$, $\text{As}_4\text{O}_5(\text{g})$ och AsO(g) . Den dominanta föreningen i temperaturintervallet $477\text{--}527^\circ\text{C}$ är As_2O_5 , vid $527\text{--}557^\circ\text{C}$ As_4O_5 och vid $557\text{--}627^\circ\text{C}$ AsO . I över 627°C är AsO(g) den enda stabila arsenföreningen. [42]

Kadmium

Kadmium bildar ett svårslösligt salt med sulfid. [41]

Vid förbränningsprocesser med oxiderade förhållanden upp till 677°C bildar kadmium CdSO_4 . Vid temperaturer över 727°C är Cd(g) och CdO(g) i stabila. Vid temperaturer som överskrider 677°C sönderfaller CdO stegvis och bildar Cd(g) och $\text{O}_2(\text{g})$. I oxiderade förhållanden bildar klorid med kadmium $\text{CdCl}_2(\text{g})$, som är stabilt i temperaturintervallet $577\text{--}877^\circ\text{C}$. [42]

Kadmiumsulfat nedbryts till CdO vid höga temperaturer. Kalcium föreningar reagerar med kadmium vid förbränningsprocesser. [43]

Antimon

Antimon har inte en benägenhet att bilda svårslösliga salter i lösningar. [41]

Enligt termodynamiska beräkningar förekommer antimon vid temperaturer under 477°C i form av olika sulfatiserade antimonföreningar. $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{s})$ övergår till $\text{SbO}(\text{g})$ vid temperaturen 477–537°C. Vid temperaturer över 537°C förekommer endast SbO . [42]

Kvicksilver

Kvicksilver(+II) bildar med hydroxidjoner en svårslöslig hydroxid. Svårslösliga salter bildas också med sulfid. [41]

Enligt termodynamiska uträkningar förekommer $\text{Hg}(\text{g})$ och möjligen även HgO i gasform vid temperaturer över 600°C. [25, 42]

Tallium

Med sulfid bildar tallium ett relativt svårslösligt salt, Tl_2S . [41] I litteraturen förekom inte referat om talliums förbränningsbeteende.

Bly

Med hydroxid bildar bly(+II) en svårslöslig hydroxid. Blyet bildar med sulfid den svårslösliga föreningen PbS och med CaO stabila icke flyktiga föreningar som i huvudsak hamnar i flygaskan. [41]

Blyets beteende vid förbränningsprocessen är beroende av kloridhalten. Blyklorid, $\text{PbCl}_2(\text{g})$ bildas vid temperaturer kring 677–1177°C. I oxiderade förbränningsförhållanden är PbSO_4 stabilt fram till 827°C, där $\text{PbO}(\text{g})$ bildas. [42]

Blyklorid, PbCl_2 , förångas helt vid temperaturer över 1047°C. Både blyulfat och blyoxid stannar i återstoden efter förbränningen. [43]

2.6.4. Tidigare studier om de undersökta grundämnenas beteende i sodapannan och kemikalieåtervinningscykeln

En liknande fallstudie har tidigare gjorts om enskilda sodapannor runt om i Europa. Denna fallstudie handlar om hur tungmetaller beter sig vid olika anläggningar i Finland.

Inka Orko undersökte ”skadliga metallers massaströmmar i sulfatmassaprocessen (Licentiatavhandling, vid Tekniska Högskolan, augusti 2000). Undersökningen gällde arsenik, kadmium, kvicksilver, nickel, krom, bly, selen och tallium. Resultaten visade att över hälften av kadmium och bly från koket hamnar i svartluten. Kadmium och bly anrikas i sodapannans inre askcirkulation. Askans kvalitet har betydelse vid dess vidarebehandling. I sodapannans rökgasutsläpp är kvicksilver den besvärligaste metallen. Den mest betydande skadliga metallen i grönlutsslam är kadmium. Krom, kadmium, mangan, bly och nickel anrikas i kalkcykeln. Tallium avgår med grönlutsslam. Ifall tallium är I-värdigt kan den lösa sig i lut och hamna i mesan och vitluten. Arsenater är också lösliga i lut. Till kaustiseringen kommer ungefär lika stora mängder arsenik från både grönlut som från ersättningskalk. Enligt Inka Orkos undersökning var kadmium, bly och arsenik de mest betydelsefulla av de undersökta oorganiska komponenterna i processen. [27]

I en KAM rapport undersökte Per Ulmgren [29] tungmetallernas processkemi vid sulfatmassafabriker. Enligt undersökningen kommer vanadin in med veden och ersättningskalken samt ackumuleras i lutcirkeln. I cellulosafabriken beter sig arseniken på samma sätt som vanadinet trots att de kemiskt sett är de helt olika. Arsenik anrikas i lutcirkeln och inte i kalkcirkeln. Arsenik har en tendens att ackumuleras i elfilteraskan. Med inkommande ved och ersättningskalk kommer också mangan in i processen. Mangan är mer lösligt i vitlut än i grönlut. Då grönlutsslamfiltreringen fungerar bra samlas inget mangan i kalkcirkeln. Kobolt kommer in i processen med veden. Kobolt har en tendens att ackumuleras i kalkcirkeln, men avskiljs till stor del med grönlutsslammet. I vitlut finns ytterst lite kobolt.

Krom och nickel kan också komma in i processen genom korrosion av processutrustningen. Nickel och krom ackumuleras i kalkcykeln, men inte i sodapannans inre askcirkulation eller lutcykeln. Koppar kommer in med veden och har tendens att ackumuleras i kalkcykeln. Koppar avskiljs ur processen med grönlutsslam. Kadmium ackumuleras i elfilteraskan och är beroende av S/ Na balansen vid fabriken. Bly beter sig lika som kadmium. Bly har en tendens att ackumuleras i kalkcykeln. [29]

Enligt Järvinen och Välttilä [44] förklaras PFG:s (processfrämmande grundämnen) fördelning i sulfatprocessen med två parametrar: fördelning mellan svartlut och oblekt sulfatmassa samt reduktionen i kemikalieåtervinningscykeln. Dessa parametrar reflekterar grundämnenas kemiska karaktär samt löslighet och utfällningsegenskaper i lutarna i processen. Risken för att PFG anrikas i processen är stor och därmed är lösligheten för inkommande PFG av betydelse. I fast avfall från kaustiseringen kan man förvänta sig alla element som faller ut under alkaliska förhållanden. Lövved innehåller mera mangan i sin torrsubstans än barrved, men detta påverkar inte massaströmmen av mangan eftersom utbytet av torrsubstans vid lövvedskok är lägre än vid barrvedskok. [44]

Förutom processens huvuduttag, grönlutsslam och kalkgrus, är avlägsningen av avlagringar i processen också ett effektivt sätt att minska mängden av PFG vid sulfatmassaframställningen. [18]

Klorider kommer in i sulfatprocessen med ved och ersättningskalk. Klorider ackumuleras vanligen upp till 0,2–0,5vikt% av brännlutens torrsubstansmängd. [45] Kalium är lösligt i lut och ackumuleras i lutcykeln. Kalium koncentreras i elfilteraska varifrån den lättast avlägsnas t.ex. med ARC(Ash ReCrystallization)– processen. [18, 46] Koppar faller ut med grönlutsslam. [18] Mangan kommer i huvudsak in i processen med veden och faller ut som MnCO_3 , Mn(OH)_2 och MnS . [18, 19]

De olika undersökningarna [25, 26, 47] och diskuteras mera ingående i kapitel 4.4.

3. Experimentell del

3.1. Fabrikerna

Alla de undersökta fabrikerna är konventionella sulfatmassafabriker. Fabrikerna betecknas med bokstäver enligt analyseringsordningen. Fabrik A använder endast barrved. Både barrved och björk användes vid både fabrik B, C och fabrik F. I fabrik D används barrved, björk och asp. Vid provtagningen körde fabrikerna B, C, D och E med barrved, medan fabrik F använde björk och barrved. I tabell 9 framgår vilken vedråvara användes vid fabrikerna under provtagningen, cellulosaframställningen per år samt sodapannornas belastning under provtagningen.

Tabell 9 Enskilda fabrikernas använda vedråvara, vedråvara vid provtagningen, cellulosatillverkningen per år och pannlasten vid provtagning.

Fabrik	Vedslag i användning	Vedsort vid provtagning	Produktion av Cellulosa	Pannornas belastning under provtagning
A	Gran, tall	Gran, tall	500000 t/a	3851 tTS/d
B	Gran, tall	Gran, tall	800000t/a	1637 tTS/d
C	Gran, tall, björk	Gran, tall	220000 t/a	1143 tTS/d
D	Gran, tall, björk, asp	Gran, tall	480000 t/a	2400tTS/d
E	Gran, tall, björk, eukalyptus	Gran, tall	624718 t/a	3750 tTS/d
F	Gran, tall, björk	Gran, tall, björk	350000 t/a	1950 tTS/d

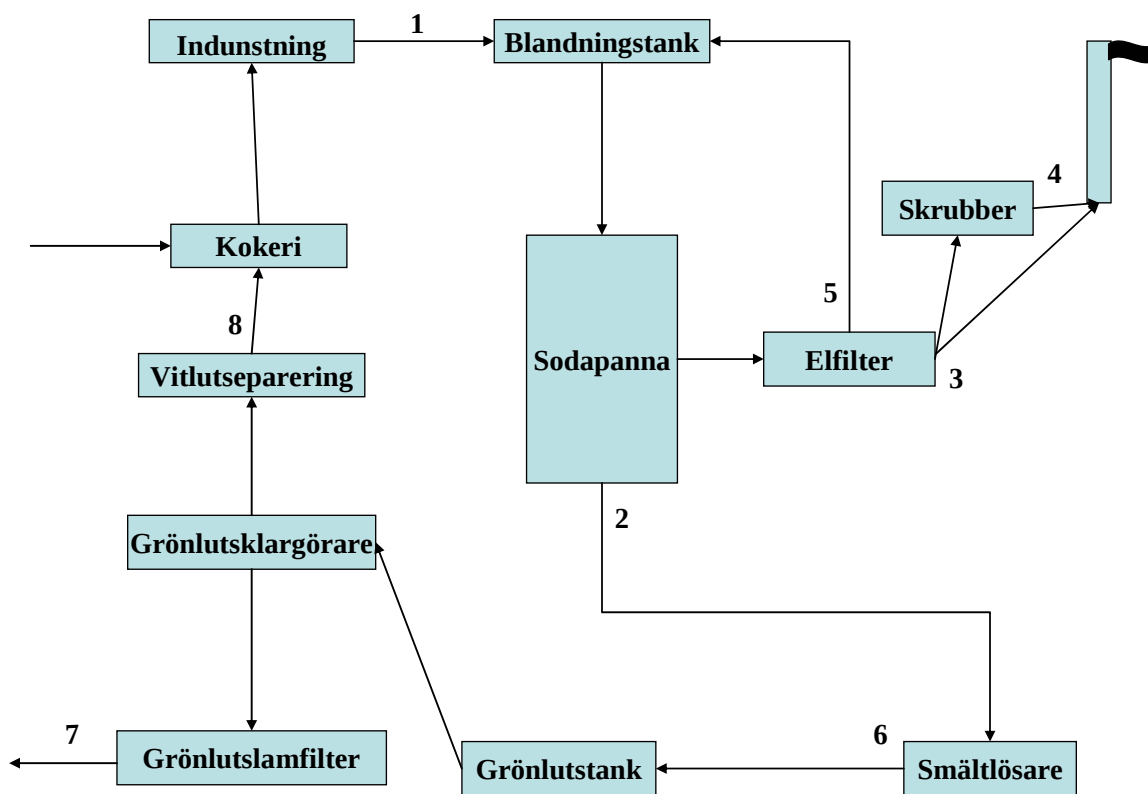
3.2. Provtagning

Provtagningen gjordes under en förmiddag eller en eftermiddag. Målet med provtagningen vara att ta med alla väsentliga in och utströmmar till och från sodapannan. Provtagningställena valdes så att de motsvarade så bra som möjligt varandra på de undersökta fabrikerna. Provställena numrerades med löpande nummer. Som nummer 1 valdes svartluten före stoftillsatts. Vid fabrik C användes ympkristaller i svartluten. Smältan från sodapannan fick nummer 2. Rökgas mätningarna före elfiltren numrerades som 3 samt 4 i de fall fabriken hade en skrubber (endast fabrik B och fabrik F). Elfilteraskan (ESP) fick nr.5. Grönluten från smältupplösaren var provtagningställe nr.6. Som nummer 7 valdes grönlutslammet. Vitluten blev det sista provtagningstället nr.8.

Alla prov utom nr.2 och nr.6 togs i polyetenflaskor (HDPE). Smältan (2) pipeterades in i en glaströr (80 % SiO_2 , 13 % B_2O_3 , 2,25 % Al_2O_3 , 0,05 % Fe_2O_3 , 3,5 % Na_2O , 1,15 % K_2O). Grönlutslammet (6) sattes i en liters polypropen (PP) låda.

Tabell 10 Massaströmmar för provtagning samt resp. prov nr.

Massaström för provtagningen	Nr.
Svartlut före salttillsats	1
Sodapannans smälta	2
Rökgaser efter elektrofilter	3
Rökgaser efter skrubber	4
Elektrofilter aska	5
Grönlut från smärtlösare	6
Grönlutslam	7
Vitlut	8



Figur 6 Provtagningsställena vid fabrikerna

Vid provtagningen körde fabrikena brännluten med en torrhalt, se tabell 11.

Tabell 11. Torrsubstanshalten på brännluten vid provtagningen.

Fabrik	A	B	C	D	E	F
%	78.7	77	75.4	74.6	85.4	73

3.3 Bestämning av massaströmmarna

Massaström definieras som matrisflödets (hela strömmens) storlek i massaenhet per tidsenhet. Rökgasens flödesmängd uttrycks som volymström. För varje sodapanna rapporteras resultaten för rökgasanalyserna som halter i volymströmmen. Flödesmängden bestämdes skilt för varje fabrik. De andra strömmarnas storlek fastställdes på något av nedanstående sätt:

- a) flödets storlek togs från fabriken processuppföljning
- b) värdena beräknades teoretiskt med standard tillvägagångssätt
- c) uppskattades med hjälp av litteraturvärden

3.4. Analyser och analysmetoder

Alla prov ur massaframställningen har matriser som är svåra att upplösa och överföra i en form som lämpar sig för analys. De använda analysmetoderna är oftast ICP (Inductively Coupled Plasma) eller AAS (Atom Absorption Spectroscopy). Kvicksilver i rökgaserna analyserades med AFS (Atomic Fluorescence Spectroscopy). Med undantag av fabrik A och F gjordes rökgasmättningsarna vid samma tidpunkt som de andra proven togs.

3.4.1. Analyserna vid laboratoriet A

Alla analyser med undantag av rökgasanalyserna gjordes vid det kommersiella laboratoriet A. Provberedningen och analysmetoderna varierade i hög grad för varje enskilt prov på grund av provernas olika natur och matris.

Från varje svartlut togs ett prov på 1 g. Provet löstes i 15 ml HNO_3 + 5 ml H_2O_2 + 20 μl HF i ett öppet kärl. Därefter gjordes utspädning till 50 ml. ICP–MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry) användes före analys av svarlutsproven.

Proverna på flygaska (5), smälta (2) och grönlutslam (7) torkades före upplösning och analys. De upplöstes på två olika sätt och analyserades både med IPC–AES (Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry) och ICP–SFMS (Inductively Coupled Plasma– Sector Field Mass Spectrometry). Skiljde sig de uppmätta värdena från varandra, rapporterades det högre värdet. Den första upplösningen gjordes efter en saltsmälta med ett 0.125 g prov i LiBO_2 (smälta vid 1000°C). Efter avkylning tillsattes (5 %) HNO_3 . Den andra upplösningen gjordes med ett 0.5 g prov i 5 ml kungsvatten (1:3; HNO_3 : HCl) och 0.5 ml HF, under upphettning i mikrovågsugn. Kloridhalten i grönlutsslam, smälta och elektrofilter aska analyserades från ett sintrat prov (0.25 g prov i Na_2CO_3 + ZnO , 550°C) som upplöstes i MQ (ultra rent) vatten. Lösningen renades med katjonbytare före analysering med ICP-SFMS.

Proven från grönlut (6) och vitlut (8) förbehandlades så att 5 g prov upplöstes i en blandning av 5 ml MQ vatten, 5 ml H_2O_2 och 2.5 ml koncentrerad HNO_3 . Lösningen utspäddes till 25 ml. Grönluten och vitluten analyserades både med ICP-AES och med ICP-SFMS. I tabellen nedan finns en sammanfattning av proven från de olika fabrikerna samt upplösnings- och analysmetoderna som användes vid laboratoriet A.

Tabell 12 Beskrivning av preparerings- och analysmetoder för respektive prov

Prov	Nr.	Förbehandling	Upplösning	Anmärkningar
Svartlut före salttillsats	1	torkning	15 ml HNO ₃ + 5 ml H ₂ O ₂ + 20 µl HF+ 50 ml MQ-vatten	ICP–MS
Sodapannans smälta	2	torkning	¹)LiBO ₂ vid 1000°C, 5 % HNO ₃ , ²) 5 ml kungsvatten (1:3, HNO ₃ : HCl)+ 0,5ml HF	ICP–AES och ICP–SFMS
Elektrofilter aska	5	torkning	¹)LiBO ₂ vid 1000°C 5 % HNO ₃ , ²) 5 ml kungsvatten (1 HNO ₃ : 3 HCl)+ 0.5 ml HF	ICP–AES och ICP–SFMS
Grönlut från smältlösare	6	–	5 ml MQ-vatten+ 5 ml H ₂ O ₂ + 2.5 ml HNO ₃	ICP–AES och ICP–SFMS
Grönlutslam	7	torkning	¹)LiBO ₂ vid 1000°C 5 % HNO ₃ , ²) 5 ml kungsvatten (1 HNO ₃ : 3 HCl)+ 0.5 ml HF	ICP–AES och ICP–SFMS
Vitlut	8	–	5 ml MQ-vatten+ 5 ml H ₂ O ₂ + 2.5 ml HNO ₃	ICP–AES och ICP–SFMS

3.4.2. Rökgas analyserna

Rökgaserna analyserades vid det kommersiella laboratoriet B (undantag fabrik E vars prover analyserades vid laboratoriet C). Laboratoriernas analyser grundar sig på standarderna SFS-EN 13211 (Hg), SFS-EN 14385 (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V) samt SFS 3869 (bestämning av gasformiga utsläpp). Metoden SFS-EN 14385 är applicerbar för grundämnen As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, V på koncentrationsskalan från 0.05 mg/m³ till 0.5 mg/m³ under torra normaliserade förhållanden vid en syrehalt på 11 vikt-%.

Det kommersiella laboratoriet B: är ackrediterat av Finas (The Finnish Accreditation Service). Provtagningen avvek från den standardiserade metoden (T226) genom att rökgastrorsubstansen inte separerades före absorptionslösningarna, utan man lät den uppsamlas i absorptionslösningen.

En kaliumkromat/salpetersyra (4 % m/m K₂Cr₂O₇/ 20 % m/m HNO₃) absorptionslösning användes för bestämning av kvicksilver. För de övriga grundämnena användes salpetersyra/väteperoxid (3.3 % HNO₃/ 1.5 % H₂O₂) som reagens. Till sköljningen av absorptionskärlen användes 25 % salpetersyra. Materialet för provtagningskärlen bestod av glas- och/eller teflon och de rengjordes med syratvättning.

Vid provtagningen sögs gasprovet in i en kanal med en glas sond. Detta skedde isokinetiskt, alltså så att gasströmmens hastighet vid sondändan och i kanalen var lika. Sondändans diameter väljs enligt kanalens gasströmnings hastighet och den insugna gasmängden. En lämplig provgasström är 5-10 l/min.

Från sonden leddes provgasen med en teflonslang till absorptionsflaskorna. Provtagningen skedde i en linje med 4-6 flaskor. Linjens första flaska lämnades tom (vattenånga avkyls/kondenseras i den första flaskan). Bubbelflaskorna efter den första flaskan innehöll 50 ml absorptionslösning. För kvicksilver mätningarna användes två bubbelflaskor. Linjen slöts med en extra tom bubbelflaska. Tvättflaskorna kylades till under 10°C för att torka provet till önskad torrhet.

En provtagning varade 6 timmar. Under passet mättes rökgasens mängd, temperatur och flöde. Efter provtagningen kombinerades absorptionslösningarna med ihopsamlat kondensvatten i glas-, PE- eller PP flaskor.

Vid laboratoriet B analyserades rökgasens kvicksilverhalt med CVAAS (Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy). Natrium-, kalium- och svavelhalten analyserades med ICP-AES medan de andra elementen analyserades med ICP-MS. Laboratoriet C analyserade sina prov med ICP-MS. Båda laboratorierna gav sina resultat i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vid 6 % O_2 -halt.

3.4.3. Analysmetoder

Alla proven analyserades med en ICP- injektionsmetod på grund av dess förmånlighet och snabbhet. ICP- metoden är semi-kvantitativ och används ofta för kartläggning av element. Provprepareringen är detaljerat beskriven i styckena 3.3.1 och 3.3.2..

Vid en ICP (inductively coupled plasma) mätning upprätthålls en argonplasma genom interaktion mellan en radiofrekvens (4-50 Hertz) och joniserad argon (Ar) gas. Då fria elektroner uppstår i gasen tänds plasman. Efter tändningen absorberar elektronerna energi från radiofrekvensfältet och uppehåller därigenom en hög temperatur i plasman (6000-10000 Kelvin). [48]

Det prov som analyseras leds in i plasman i form av en aerosol. Den höga temperaturen ger upphov till en fullständig atomisering av grundämnena i provet och minimerar därigenom kemiska interferenseffekter. Grundämnena avger i detta tillstånd ljus av karakteristiska våglängder. Spektret uppdelas i olika våglängder med hjälp av ett gitter och våglängderna och intensiteterna för de olika spektrumlinjerna användas för haltbestämning av de olika elementen i provet. [48]

Ett ICP instrument kan sammankopplas med en massspektrometer. ICP-MS används ofta för kartläggning av element i nya prov/okända prov. ICP-MS är en direkt och snabb registreringsmetod av element/joner samt deras isotoper och isotopförhållanden av spärelement i masspektra.

En massspektrometer innehåller elektrostatiske linser. Dessa elektrostatiske linser separerar jonerna från varandra och transporterar dem till ett s.k. kvadropol massfilter där jonerna uppdelas på basis av deras massa/laddnings förhållande.

ICP-SFMS används för "svåra" provtyper som inte kan analyseras med konventionell ICP-MS. Skillnaden mellan ICP-MS och ICP-SFMS ligger i konstruktionen av massanalysatorn. Massanalysatorn separerar isotoper/grundämnen med olika massa. I ICP-SFMS används en magnetsektor medan i en vanlig ICP-MS används en kvadropol massanalysator. Ett magnetsektorinstrument kan separera partiklar med mycket mindre masskillnader än ett kvadropol instrument. ICP-SFMS är en hög upplösande ICP-MS (HR-ICP-MS). Den höga upplösningen minskar störningar (interferenser) vid analysering. [48]

Atomfluorescens (AFS, Atomic Fluorescence Spectroscopy) används för bestämning av kvicksilver efter kallförångning och av selen och arsenik efter hydridgenerering. Fluorescensspektrometrin utnyttjar, liksom ICP-AES, ljusemission från atomer. Denna åstadkoms dock inte med värme utan med ljus av en för elementet karaktäristisk våglängd, som absorberas av atomen för att sedan åter utsändas. Tekniken har hög känslighet. För kvicksilver i vatten nås detektionsgränser på nivån ng/l.

3.4.4. Analysonoggrannheter

De analyserade proven var stickprov. Därigenom är variationerna inte kända och det är därför inte möjligt att bedöma i vilken mån resultaten motsvarar den typiska situationen vid respektive fabriker.

En ytterligare faktor är analysnoggrannheten. Det har framförts av laboratoriet A att analysfelet i svartlutproven är cirka ± 50 % medan i smälta-, elfilteraska-, grönlut-, grönlutsslam- och vitlut proven kan ha ett procentuellt fel på omkring 20-30%.

Torrsubstanshalten i svartlutarna varierade kraftigt (se tabell 13) medan variationen i smältan och elfilteraska var betydligt mindre.

Tabell 13. Torrsubstanshalterna angivna i procent (%)

Fabrik	A	B	C	D	E	F
Svartlut	45	18.4	73.5	64.1	73.4	18
Smälta	100.8	101.3	102	101.6	102.8	103
Elfilteraska	99.9	99.8	100	100	99.9	99.9

Tabell 14. S/Na₂-förhållandet (mol-%) i de olika undersökta proven från sodapannan.

	Svartlut	Smälta
	S/Na₂	S/Na₂
A	0.42	0.30
B	0.51	0.41
C	0.39	0.31
D	0.45	0.33
E	0.64	0.33
F	0.38	0.31

S/Na₂-förhållandet i svartlut och smälta borde enligt litteraturen [9] vara ungefär lika. Skillnaderna i tabellen ovan kan till en del förklaras genom analysonoggrannheten, vilket gör att en bedömning på basis av detta förhållande är osäker.

En del av mätningarna gav resultat som låg vid eller under detektionsgränsen för respektive prov och element. Dessa är sammanfattade i följande tabell.

Tabell 15 Halter vid och under detektionsgränsen

Prov	Smälta	Elfilter	Grönlut	Grönlutsslam	Vitlut
Enhet	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg	mg/kg TS	mg/kg
Cl			< 0.02	<500	
As	< 2	< 2		< 2	
Cd					< 0.01
Cr					< 0.006
Cu			< 0.02		< 0.02
Hg	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Tl		< 0.01			< 0.01

Rökgaserna

Gasflödet och gasmängden varierade på de olika fabrikerna. Analysprepareringen samt provutspädningen förorsakade att halterna av de undersökta elementen var under detektionsgränsen. Av de huvudsakliga askbildande elementen (Na, S, K, Cl, Ca) låg endast klor och kalium under detektionsgränsen i rökgaserna vid några av fabrikerna. Detektionsgränserna är presenterade i tabell

Tabell 16 Kalium- och klorhalterna låg under detektionsgränser i rökgaserna

mg/m ³ n	Rökgaser	
Fabrik	K	Cl
A		
B		
C		
D		
E	<0.3	<0.3
F		<0.3

Flera av värdena låg vid eller under detektionsgränsen för analysmetoden i fråga. Resultaten är sammanfattade i nedanstående Tabell 18.

Tabell 17 Analysresultat från rökgasen före skrubbern vid eller under
detektionsgränserna angivna som µg/m³n

Fabrik	As	Cr	Co	Cu	K	Mn	Ni	Pb	Tl	V
A										
B				< 0.03						
C	< 0.1	< 0.5		< 0.3						
D	< 0.1		< 0.2	< 0.2			< 0.1	< 0.4		
E	< 0.00004				< 0.3	< 0.3			< 0.0007	< 0.017
F										

Endast på fabrik B och F fanns det en skrubber efter elfilter. I rökgasen efter skrubbern var endast koppar under detektionsgränsen vid både fabrik B och F.

4 Resultat och diskussion

Halterna för EU12 tungmetallerna, samt natrium, kalium, svavel, klorid och kalcium mättes i svartlut, smälta, elfilteraska, grönlut, grönlutslam och vitlut. Ur rökgaserna mättes halterna för EU12 tungmetallerna, samt halterna för natrium, kalium, svavel och klorid.

4.1. Materialströmsuträkning

En stor del av materialströmmarna erhöles med tillräcklig noggrannhet direkt från fabrikerna. På de flesta ställena fanns det online mätare medan man på en del ställen bara kunde approximera strömmen. För uppskattning kunde även massbalanskalkyl samt direkta formler användas. Materialströmmarna för de olika provtagningsställena beräknades såsom presenterat i kapitel 3.3.

Stora osäkerheter förelåg vid utvärderingen i de fall då direkt mätapparatur saknades varvid materialströmmen måste uppskattas eller beräknas med hjälp av andra process data. Behållare och annan processapparatur medförde att det enda säkra sättet var att beräkna alla strömmarna i förhållande till smältaströmmen som kunde utvärderas genom att använda massbalanskalkyl varvid man från den inmatade svartlutströmmen subtraherade strömmen för elfilteraskan.

För att approximera smältaströmmen antogs att allt oorganiskt material och en del kol går ut ur sodapannan med smältan. Smältan antogs bestå endast av K_2S , Na_2S , $NaCl$ och Na_2CO_3 . Rökgaserna efter elfiltret och efter skrubbern urvärderades på basen av brännlutsförbränningsdata. Rökgashalterna normerades till 6 % O_2 torr gas för att ha samma enheter som används i EU-direktivet. Elfiteraskans mängd mäts inte vid de olika fabrikerna. Askmängden beräknades med hjälp av de av Vakkilainen publicerade formlerna. [49] Dessa formler beskrivs nedan.

$$gESP = 0,3509 * TS - (2800 - HHRR)/1000 * 5,618 - 6,865 - +3 \quad (1)$$

$$HHRR = LHV * MCR/A_{botten} \quad (2)$$

$$LHV = HHV - 2,443 * (MH_2O/MH_2) * H \quad (3)$$

där

gESP (stoft strömmen till ESP)/(torra rökgasen i 3 % O₂ (g/m³n torr))

TS torrsustanshalt

HHRR värmebelastning (kJ/m²)

LHV effektivt värmevärde (kJ/kgTS)

MCR brännlutens TS-ström (kgTS/s)

HHV det kalorimetriska värmevärdet (kJ/kgTS)

M molvikt (kg/kmol)

H massa andel väte i torr svartlut (3.43 vikt % BLS)

Värden för materialströmmen (g/l) för grönluten från smältupplösaren var det betydligt lättare att få från fabrikerna. Massaströmmen blev relaterad till smältaströmmen enligt beräkningar som gjorts i tabell. [4, s.B143]. Fabrikerna uppskattade sin processutkommande mängd av grönlutslam. Dessa mängder varierade mycket mellan de olika fabrikerna. Materialströmmen för vitlut varierade inte lika mycket som de andra proven. Variationerna i vitlutsströmmarna till kokeriet var inte stora.

De stora variationerna i de procentuella andelarna och halterna medförde utmaningar vid databehandlingen. Tyngdpunkten på den korta diskussionen är lagd vid de värden som för industrin kunde ha den största betydelsen.

4.2. Resultat

Sammanlagt omfattade ICP-resultaten 70 olika grundämnen i svartlutarna. Resultaten är sammanfattade i Bilaga I. Halterna av alla de olika elementen i de undersökta proven har sammanfattats i Bilaga II. De procentuella andelarna av de undersökta grundämnena i förhållande till smältaströmmen är mera utförligt presenterade i Bilaga III.

Undersökningens tyngdpunkt var tungmetallernas koncentrationer. Som biprodukt fick man huvudkomponenternas ungefärliga koncentrationer.

Huvudkomponenter

Kemikalieåtervinningscykelns huvudkomponenter är natrium, svavel, kalium, klor och kalcium vilkas halter i jämförelse med EU 12 tungmetallerna är höga.

Stora skillnader i halterna på huvudkomponenterna i sodapannan vid de olika fabrikerna kunde inte fastställas. Huvudkomponenternas halter och fördelningar är presenterade tillsammans med de övriga resultaten i arbetets bilagor.

Natrium och svavel

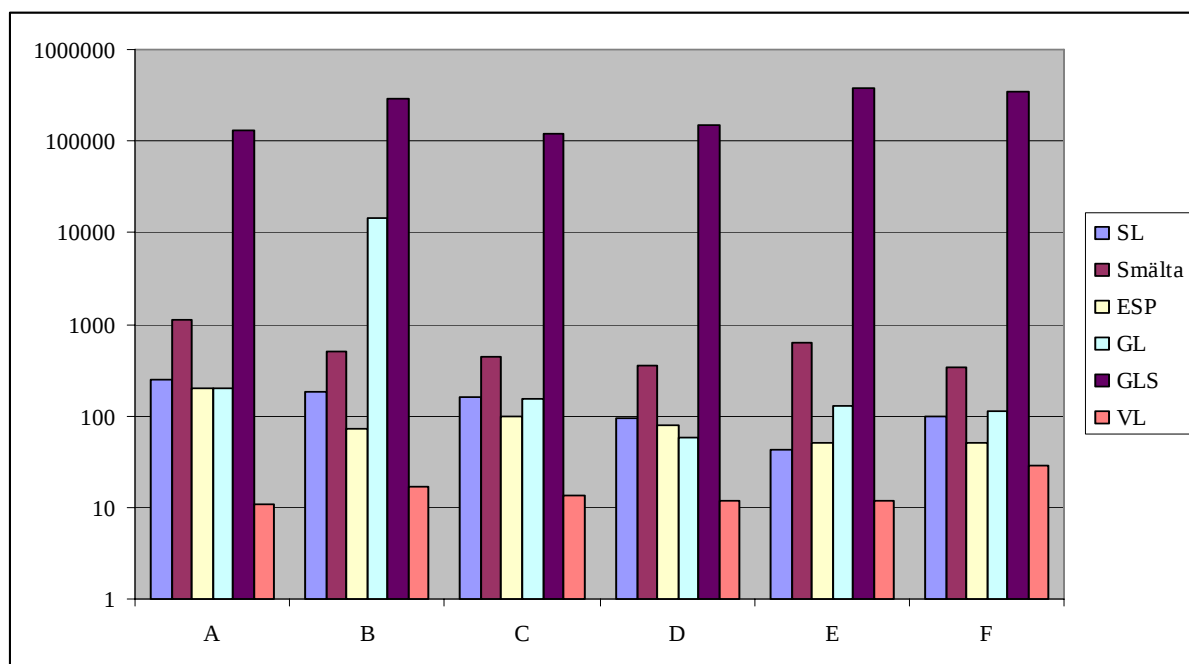
Inga oväntade resultat erhöles vare sig i halterna eller i fördelningen av natrium och svavel. I stora drag var resultaten lika vid varje fabrik. Resultaten av svavel och natrium kunde endast ges med två gällande siffror.

Kalium och klorid

I stort sätt var klorid- och kaliumhalterna lika vid fabrikerna A–F. Kalium och klorid anrikas i sodapannans inre askcirkulation däremot inte i grönlutslam.

Kalcium

De ungefärliga kalciumhalterna i proven visas i figur 7. En jämn fördelning av kalciumhalten i de olika proven, förutom i grönluten vid fabrik B kunde fastställas. Kalciumresultaten antyder att proven från fabrik B:s grönlut är tagna från en grönlutsbehållare medan de andra proven är tagna från smältupplösaren.



Figur 7. Kalciumhalterna i de undersökta proven angivna i mg/kg TS (SL:svartlut, Smälta, ESP:elfilteraska, GLS:grönlutslam) och mg/kg (GL:grönlut, VL:vitlut)

Tungmetallerna

I det följande presenteras varje EU12 tungmetall skilt för sig. Data för figurerna som används är tagna från bilagorna II och III.

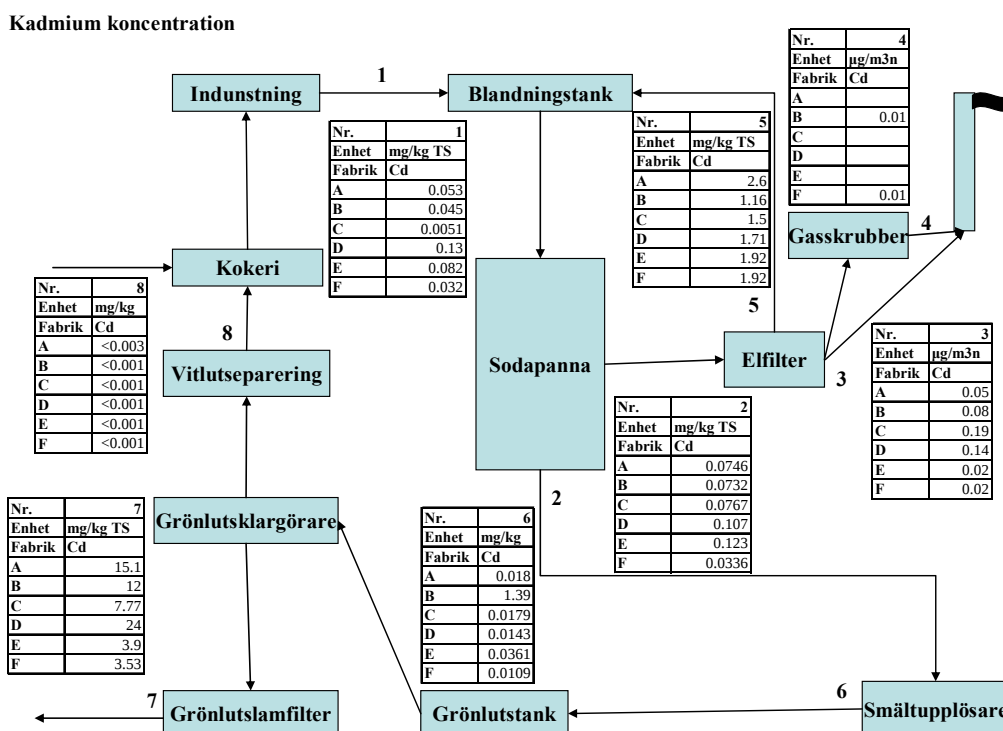
Arsenik (As)

Arsenikhalten i rökgaserna var inte hög på någon av fabrikerna. Elfilteraskans arsenikhalt låg under detektionsgränsen på fabrikerna B–F. Enligt Ulmgren [29] ackumuleras arsenik i elfilteraskan, detta kunde påvisas i fabrik A:s prov. Arsenik är lösligt i både grönlut och vitlut och därmed detekteras ytterst låga halter av arsenik i grönlutslam. Flera av arsenikhalterna låg under detektionsgränsen vilket medförde att man inte kunde sluta alla balanserna.

Kadmium (Cd)

Kadmiumhalten i svartluten varierade mellan fabrikerna från 0.005 till 0.13 mg/kg TS. Smältans kadmiumhalt var i medeltal 0.081 mg/kg TS. Elfilteraskans kadmiumhalt var omkring 2 mg/kg TS. Kadmiumhalten i rökgaserna varierade mellan 0.02 och 0.19 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Kadmiumemissionerna är inte stora på de undersökta fabrikerna.

Kadmium är flyktigt och anrikas i sodapannas inre askcirkulation. Den jämförelsevis höga halten av kadmium i fabrik B:s grönlut antyder att provet inte är taget från samma ställe som grönlutsproverna vid de andra fabrikerna och är därmed inte jämförbar med de andra fabrikernas grönlutsprov. Kadmiumhalten i slammen varierade från 3.53 till 24 mg/kg TS. Slammet är kadmiets huvudsakliga utväg ur processen. Kadmiumhalterna i de olika grönlutarna varierade mellan 0.018–1.39 mg/kg. Enligt Ulmgren [29] är kadmium löst i vitlut som $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$. Dessa fabriksresultat antyder att kadmiumhydroxid finns i ytterst låga halter eller inte alls i vitluten. Liknande resultat och fördelning av kadmium kunde fastställas i de föregående studierna [25, 26]. Dessa ovan nämnda resultat framgår ur figuren nedan. Provtagningsställena har tidigare presenterats i kapitel 3.2.



Figur 8. Kadmiumhalterna vid de olika provtagningställena (1-8).

Kobolt (Co)

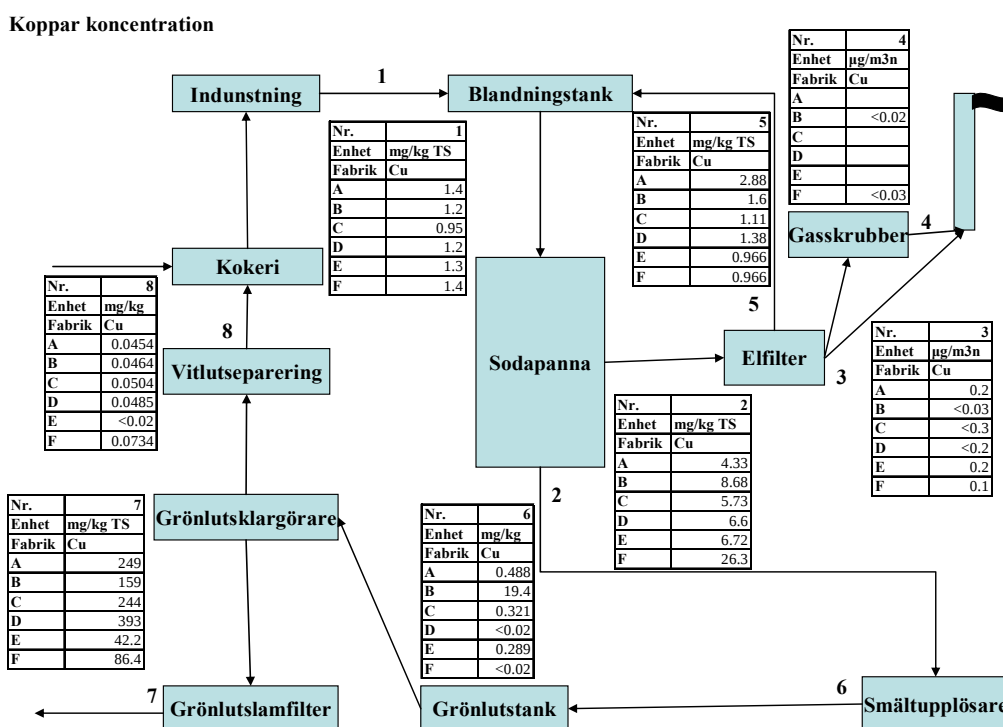
Kobolthalten i rökgaserna på fabrik A och B var relativt stor i jämförelse med de andra undersökta fabrikerna. Enligt laboratoriet B kan resultaten möjligtvis ha påverkats av kontamination från rökgaskanalens väggmaterial. Resultaten antyder att kobolt är i både lös och olös form, som hydroxider, [41] i lutarna vid kemikalieåtervinningscykeln. Resultaten stöder Per Ulmgrens undersökning [29] för kobolt avlägsnas med grönlutslam och det finns ytterst låga halter av kobolt i vitlut.

Krom (Cr)

Kromhalten är låg inom hela kemikalieåtervinningscykeln. En del olöst krom, i form av hydroxider [41], avlägsnas ur processen med grönlutslam. Detta har även konstaterats av Inka Orko. [27]

Koppar (Cu)

Kopparhalten i svartluten är en av de högsta halterna bland EU12 tungmetallerna. I fabrikernas rökgaser var kopparhalten låg och i de flesta fallen under detektionsgränsen. Koppar anrikas till en del i elfilteraskan. Som det tidigare redan har diskuterats är grönlutsprovet från fabrik B inte jämförbart med de andra grönluts proven. Det finns ett samband mellan kopparhalten och kalciumhalten i fabriks B:s grönlutsprov. De andra resultaten gällande koppar koncentrationen i lutarna stöder Ulmgrens [29] rapportering om att koppar inte är lös i lut. Koppar har enligt Tillman [41] benägenhet att bilda svårslösliga salter med hydroxid joner, sulfid och även med arsenat. Dessa svårslösliga salter avlägsnas ur processen med grönlutslam. En del av koppar föreningarna utfaller i alkaliska lösningar och kommer därmed ut ur kemikalieåtervinningscyckeln med grönlutslam. [29] I vitluten är koppar i löslig form som CuOH^+ och i olöslig form som CuS . [29] Den ovannämnda diskussionen är upplagd på basen av följande figur.



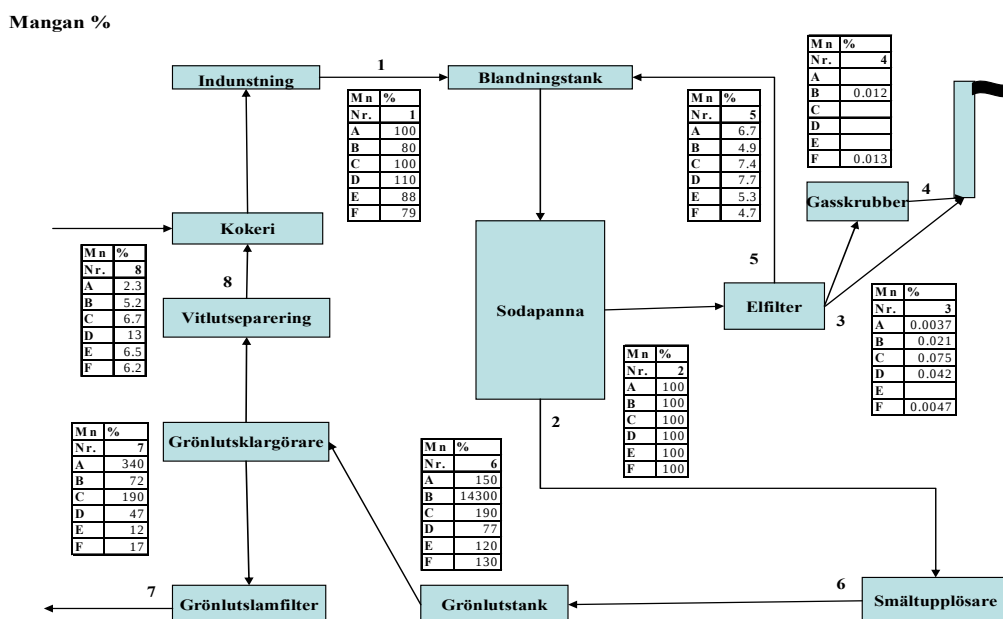
Figur 9. Kopparhalterna på de olika provtagningställena (1-8).

Kvicksilver (Hg)

På grund av ICP injektionstekniken och provprepareringen vid laboratoriet A var de flesta kvicksilverhalterna under detektionsgränsen. Rökgasernas kvicksilver koncentrationer analyserades med AFS vilket möjliggjorde detektion av de ytterst låga halterna av kvicksilver ($0.05\text{--}1.1\text{ }\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ vid 6 % O_2 -halt) i rökgaserna.

Mangan (Mn)

Mangankoncentrationen i svartluten var flera storleksordningar högre i förhållande till de andra EU12 tungmetallerna. Manganhalten i rökgaserna på fabrikerna varierar kraftigt, $0.3\text{--}9.1\text{ }\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ vid 6 % O_2 -halt. Manganet har en benägenhet att bilda lösliga, $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ hydroxidkomplex, och olösliga $\text{Mn}(\text{OH})_2$ hydroxider, sulfider, och arsenater $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ i lutar. [41] Största delen av mangan faller ut i grönlut och avlägsnas ur processen med grönlutslam. Detta har även konstaterats i de tidigare undersökningarna. [25, 26, 27]



Figur 10. Procentuella andelar av mangan vid de olika provtagningsställena

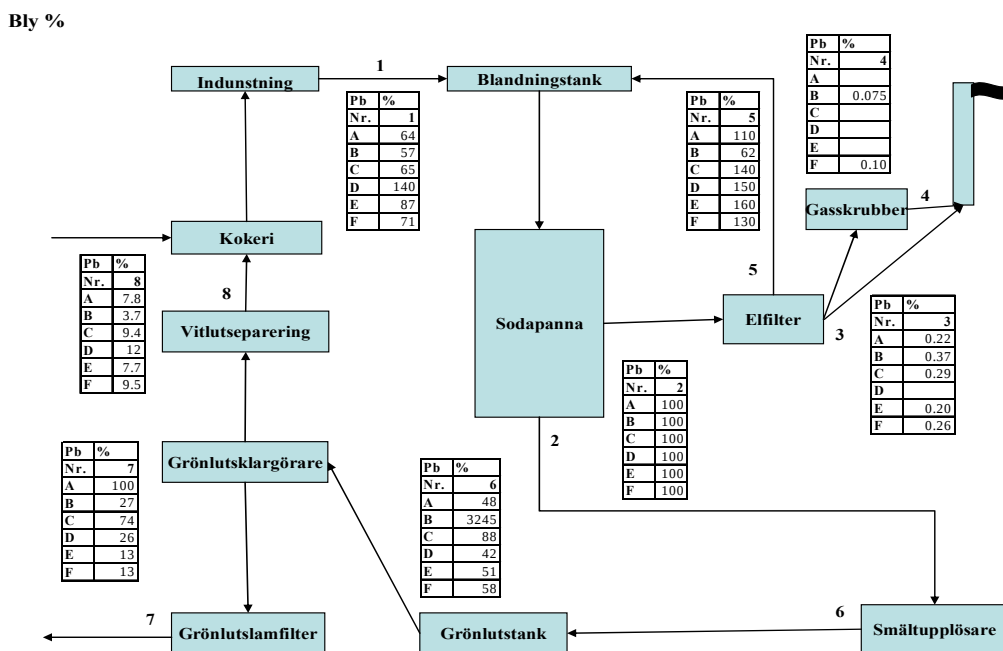
Nickel (Ni)

En del av nickelföreningarna är flyktiga och anrikas i elfilteraskan, medan en del avgår ur processen med grönlutslam i form av NiS [29] och tvåvärd nickelhydroxid [41].

Enligt Ulmgren [29] är nickel i form av hydroxid, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ lösligt i vitlut och enligt Tillman [41] hålls nickelkarbonat lätt i lösning i lutar.

Bly (Pb)

Såsom framgår ur figuren 11 anrikas på provstället nummer 5 bly betydligt i sodapannans inre cirkulation. Dessa resultat stöder tidigare undersökningar [25, 26, 27]. Som det tidigare nämnts i samband med kadmium är grönlutsprovet från fabrik B är inte jämförbart med de andra grönlutsproven. I huvudsak avgår bly ur processen med grönlutslam i form av PbS [29] och i elfilteraska bildas stabila föreningar med CaO [41]. I lutarna är blyhalterna låga.



Figur 11. Procentuella andelar av bly vid de olika provtagningsställena

Antimon (Sb)

Antimonet är lösligt i lut. Vissa antimonföreningar är flyktiga och därmed kan antimon finnas i den sk. inre cirkulationen. Antimon halterna var låga i alla proven.

Tallium (Tl)

Tallium löser sig till en del i lut och anrikas i sodapannans inre askcirkulation. En del tallium, Tl_2S [41], avgår med grönlutslam. Enligt Inka Orko avlägsnas drygt hälften av talliummängden i cykeln med grönlutslam. [27]

Vanadin (V)

Vanadin finns flerfaldigt högre halter i svartluten än de andra EU12 tungmetallerna. Vanadinet är i lösform i lutarna. [41]

Vanadinhalten i kemikalieåtervinningscykeln påverkas av oljeanvändningen vid uppvärmningen av sodapannan efter driftstopp samt av oljan som används i mesaugnen. Vanadinet ackumuleras i kemikalieåtervinningscykeln. Den enda vägen att avlägsna vanadin från cykeln är med elfilteraska. För att minska på vanadinhalten i cykeln deponeras även elfilteraska.

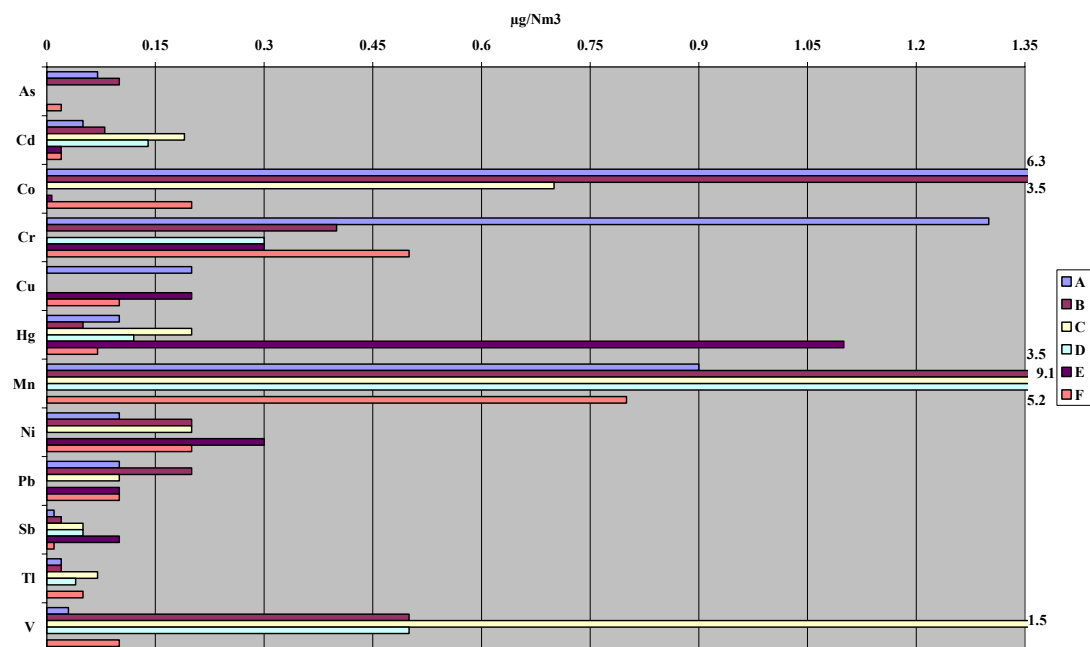
4.3. Miljöpåverkande utströmmar

För industrin är tungmetallmängderna och halterna speciellt i emissioner, sodapannans inre cirkulation; elfilteraska samt grönlutslam av stort intresse. EU miljödirektiven kan väntas bli strängare. Detta medför att industrin måste förbereda sig för allt högre miljökrav vilket ger upphov till högre kostnader. I det följande presenteras och diskuteras rökgaserna, elfilteraskan och grönlutslammet.

Rökgaserna

Tungmetallhalterna i rökgasen vid de olika fabrikerna uppvisade tydliga skillnader. Dessa skillnader beror delvis på att den vid provtagningen uppsamlade gas mängden normerades till 6 % syrehalt, även om detta nödvändigtvis inte motsvarade förhållandena vid provtagningen. Resultaten är sammanfattade i nedanstående figur 12 där de värden som ligger under detektionsgränsen är borttagna. Detektionsgränserna är presenterade i kapitel 3.4.4, tabell 17.

Av tungmetallerna fanns det mest mangan och koppar i rökgaserna. Fabrik A använder naturgas i sin sodapanna och detta förklarar den låga koncentrationen av vanadin. Fabrik E:s vanadinkoncentration förklaras av att den är den nyaste sodapannan av de sex undersökta pannorna och därmed har inte vanadin ackumuleras lika mycket som vid de andra fabrikerna. Mängden av tungmetaller i bränslen som används i sodapannan är presenterade i avsnitt 2.6.3.1. på sidan 22.



Figur 12 Tungmetallhalterna i rökgaserna vid fabrikerna A–F angivna i $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ vid 6 % O_2 -halt

Denna undersökning gav ett tillfredställande resultat för tungmetallhalterna i rökgasutsläpp och de beräknade värdena låg rejält under de gränser som avges i direktivet 2000/76/EC [35] gällande emissioner från förbränningsanläggningar, se tabell nedan.

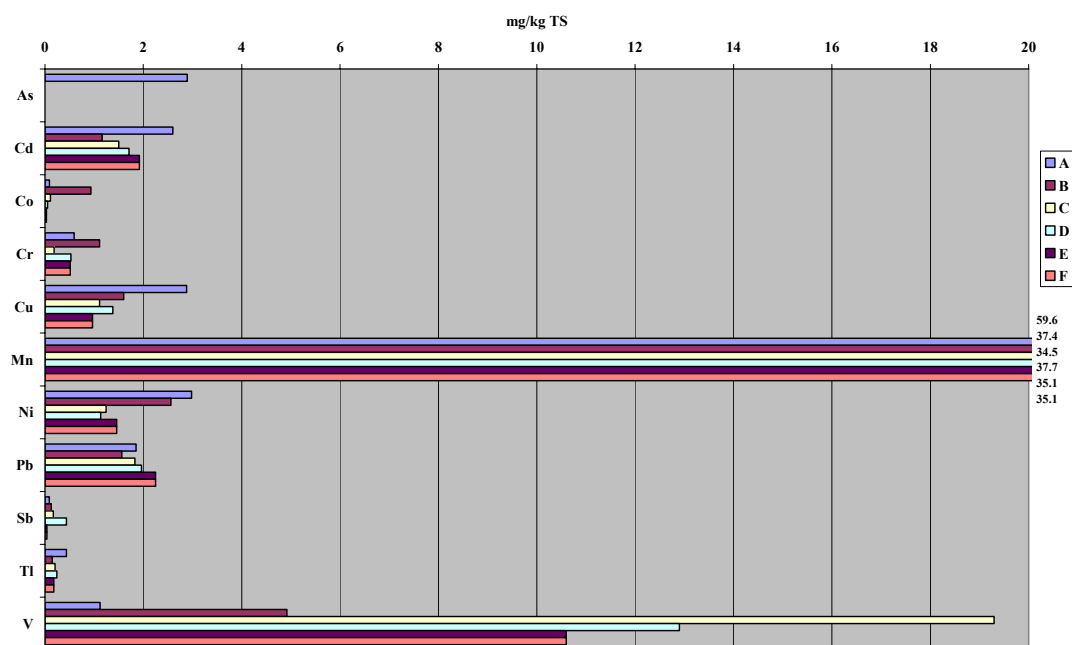
Tabell 18. EU direktivet 2000/76/EC med dess gränser och summan för de enskilda undersökta fabrikerna angivna i $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ vid 6 % O_2 -halt.

Tungmetaller	Gränsen	A	B	C	D	E	F
Sb+As+Pb+Cr+Co +Cu+Mn+Ni+V:tot alt	500	9.0000	8.5000	0.0090	0.0085	0.0125	0.0071
Cd+Tl :totalt	50	0.0700	0.1000	0.0001	0.0001	0.0003	0.0002
Hg	50	0.1000	0.0500	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001

Elfilteraskan

Halterna av kadmium, bly och tallium i både svartlut och smälta är betydligt lägre i jämförelse med elfilteraskan. Såsom framgår ur nedanstående figur sker anrikning av kadmium, bly och tallium i sodapannans inre cirkulation.

Av de undersökta tungmetallerna har mangan den högsta koncentrationen i elfilteraskorna. Kadmium, bly och tallium anrikas i sodapannans inre askcirkulation fast de inte förekommer i lika höga koncentrationer som mangan. Den enda utvägen för vanadin ur processen är genom elfilteraskan fast även där är halten betydligt lägre än halten för mangan. Denna slutsats kan dras från figur 13.



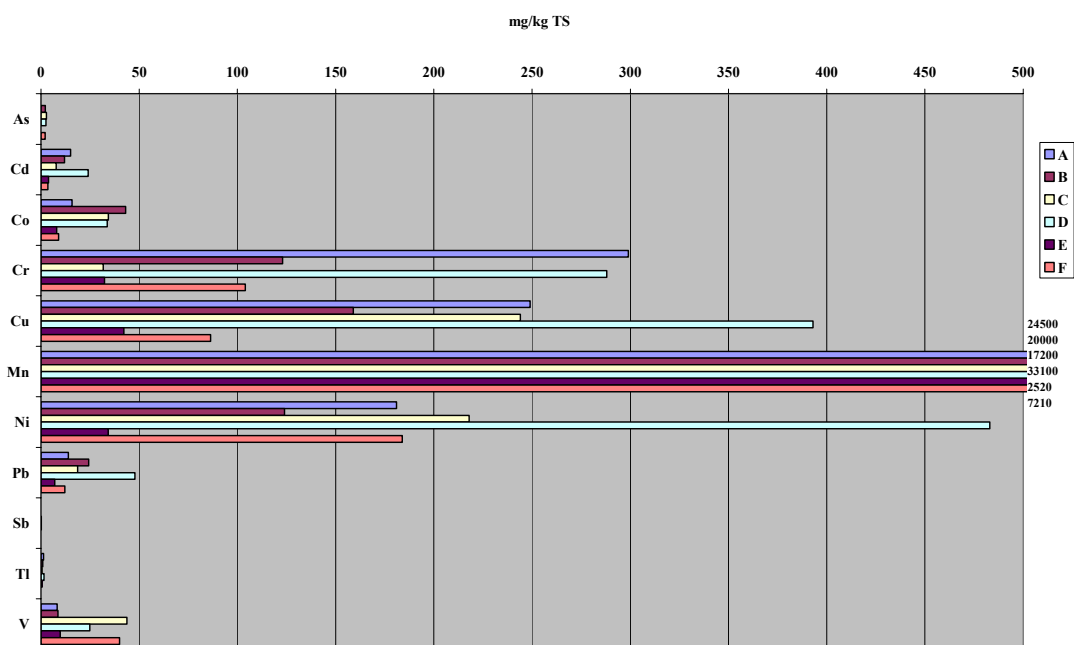
Figur 13 Tungmetallkoncentrationer i elfilteraskan angivna i mg/kg TS.

Enligt Honkanen et al. [44] kan man minska kalium- och klorhalten i elfilteraskan med ARC-processen. Med ARC-processen kan man möjligen minska även på kadmium-, bly- och talliumhalterna i både elfilteraskan och i den inre cirkulationen i sodapannan.

Grönlutsslam

Variationerna i de olika procentuella andelarna i grönlutsslam kan möjligtvis till en del förklaras av skillnaderna i slamfiltren på fabrikerna. Då undersökningen startades förväntade man sig inte att resultaten skulle variera i så hög grad som senare framkom.

Mangan faller ut i grönlutslam. En stor del av krom, koppar och nickel faller ut i lut. Arsenik och antimon är lut lösliga och hittas inte i betydande mängder i grönlutslam. Denna slutsats kan dras från figur 14.

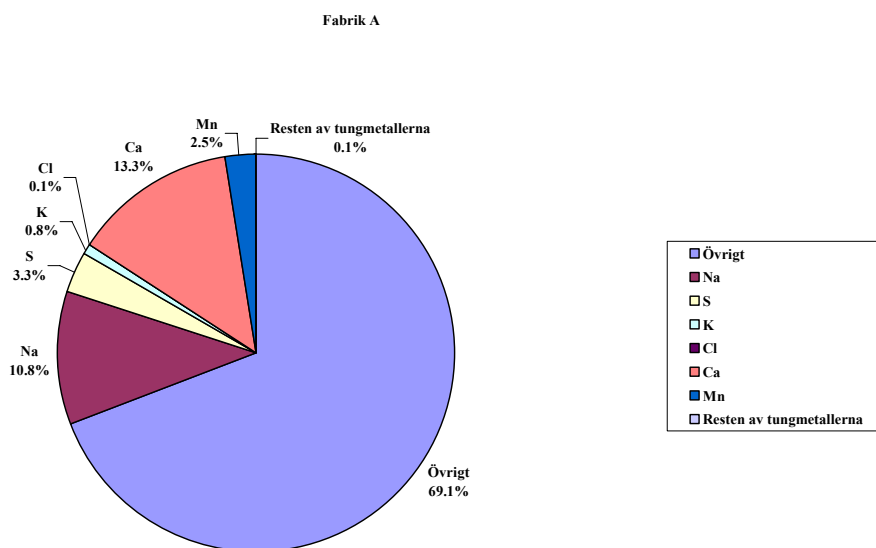


Figur 14 Grönlutslammets tungmetallsammansättning angivna i mg/kg TS

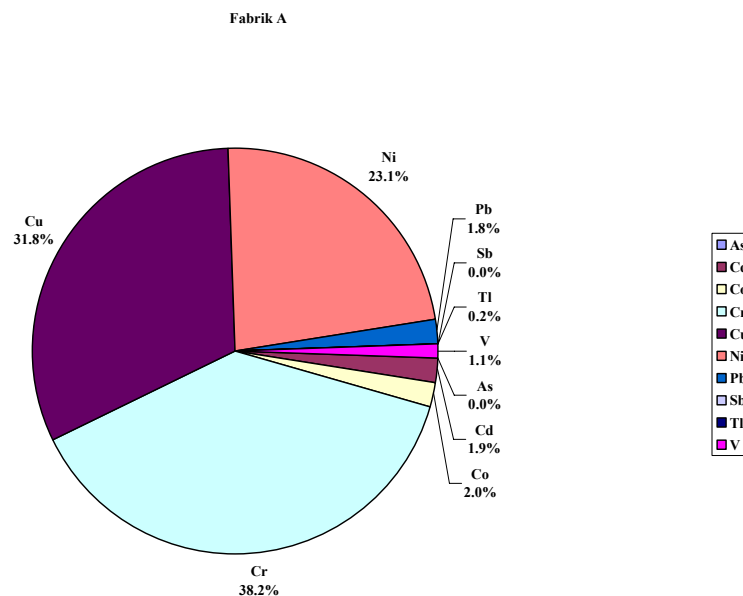
Varje fabriks grönlutslamm innehöll mest kalcium. Detta antyder att fabrikerna filtrerar bort en del av kalciumkakan på slamfilteren. Den nya tekniken, centrifugering [50] är möjligen ett bra alternativ att minska slammängden till deponi samt tungmetall halterna i kemikalieåtervinningscykeln.

Grönlutslammet från fabrikerna A–F innehöll 2.6 %, 2.1 %, 1.8 %, 3.5 %, 0.3 %, respektive 0.78 % av tungmetaller, se figurena 15, 17, 19, 21, 23 och 25. Övrigt består av koks och vatten. Av alla tungmetaller fanns det procentuellt sett mest mangan. De tre högsta procentuella andelarna av tungmetaller, fränsett mangan, var nickel, krom, och koppar vid fabrikerna A, B, D, E, och F. På fabrik C var de fem högsta halterna fränsett

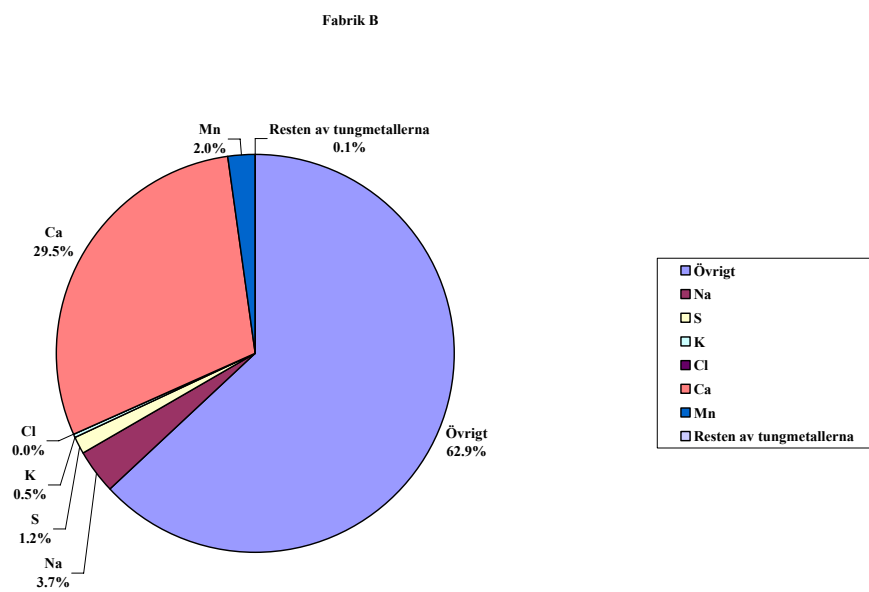
mangan $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{V} > \text{Co} > \text{Cr}$. Lägsta halterna av tungmetaller i slammen hade tallium, antimon och arsenik. Den ovannämnda diskussionen baseras på figurerna 15-26.



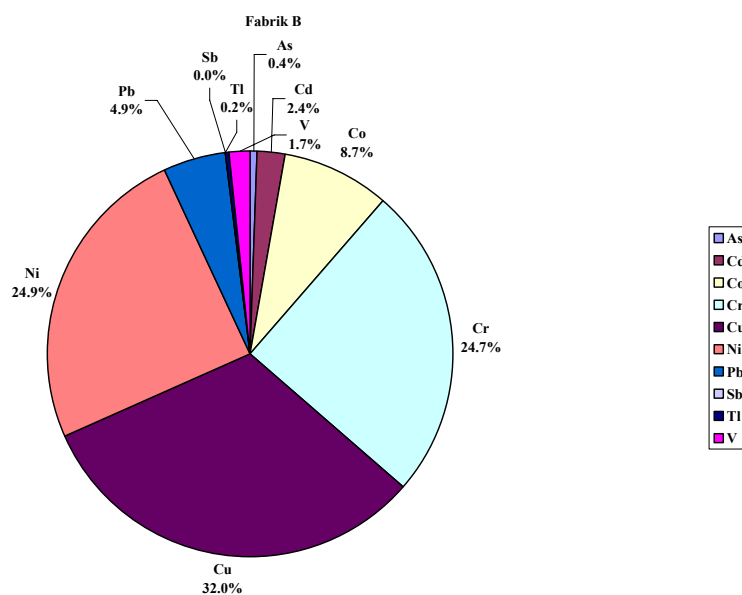
Figur 15. Sammansättningen av grönlutslam från fabrik A



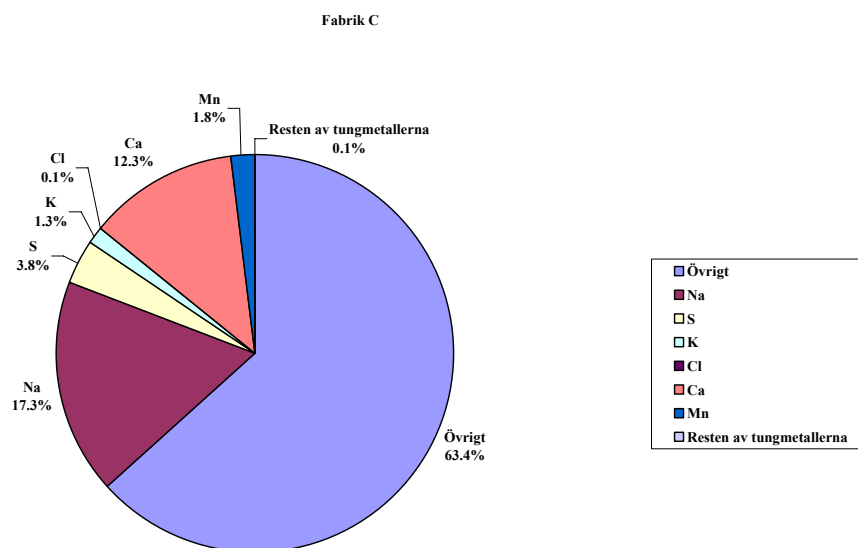
Figur 16. Tungmetallfördelningen, förutom mangan, i grönlutslammet från fabrik A



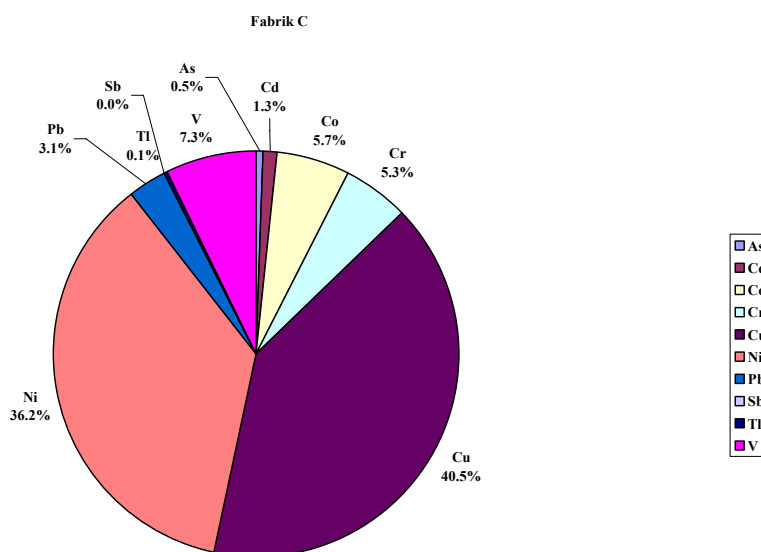
Figur 17. Sammansättningen av grönlutslam från fabrik B



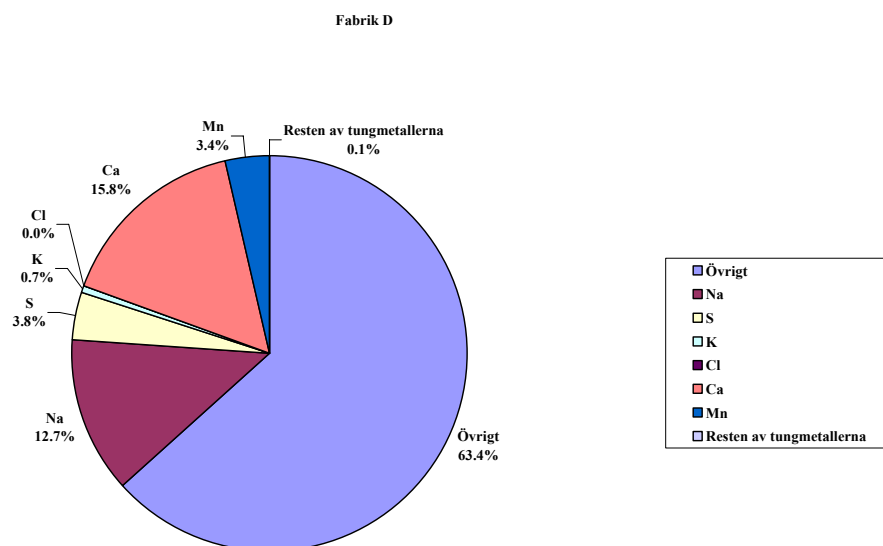
Figur 18. Tungmetallfördelningen, förutom mangan, i grönlutslammet från fabrik B



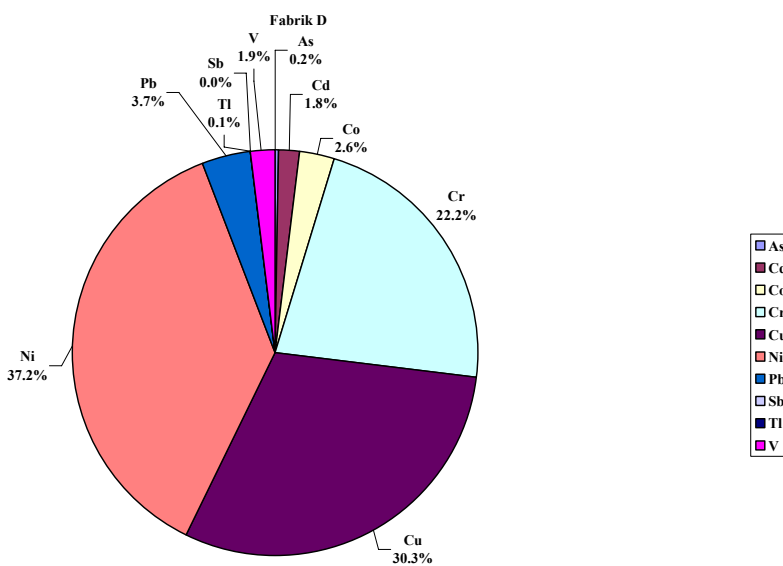
Figur 19. Sammansättningen av grönslutslam från fabrik C



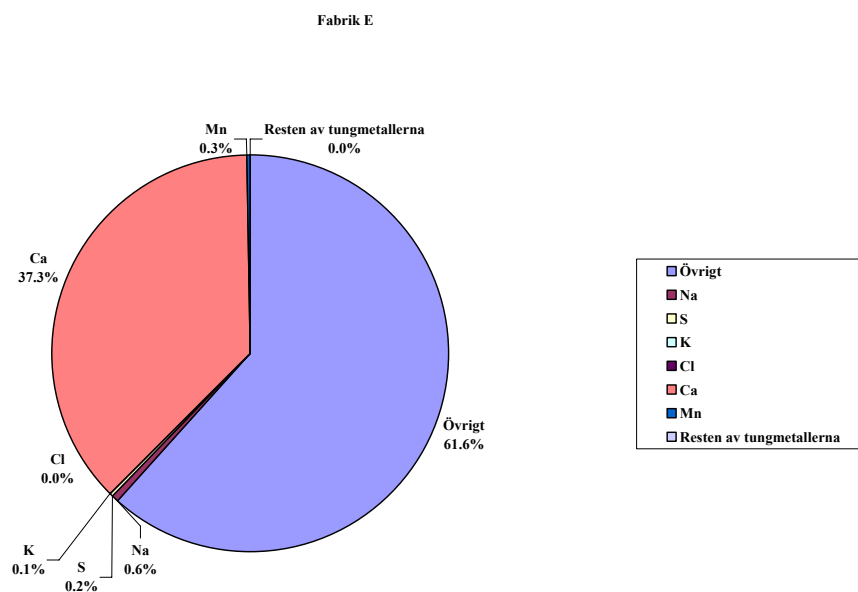
Figur 20. Tungmetallfördelningen, förutom mangan, i grönslutslammet från fabrik C



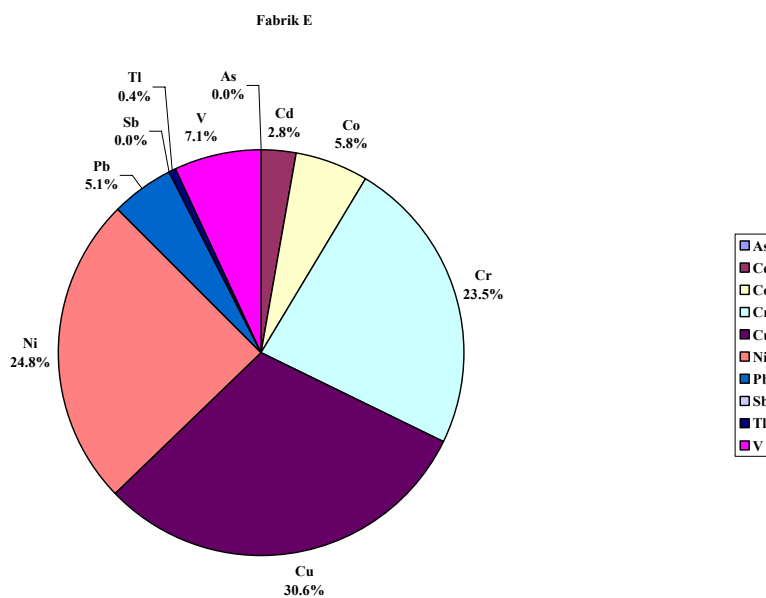
Figur 21. Sammansättningen av grönlutslam från fabrik D



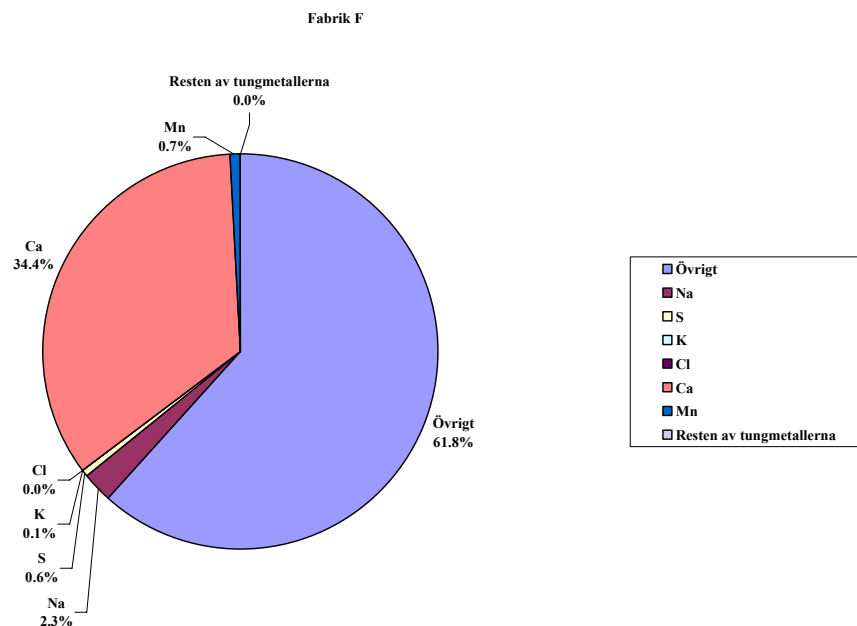
Figur 22. Tungmetallfördelningen, förutom mangan, i grönlutslammet från fabrik D



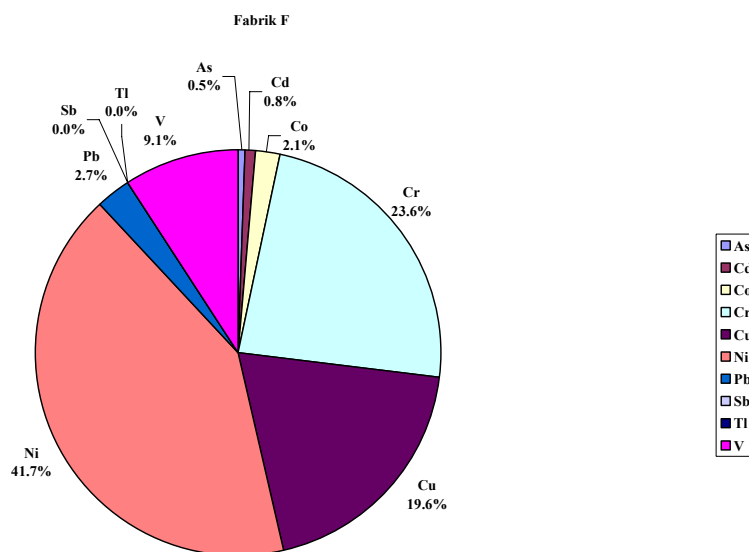
Figur 23. Sammansättningen av grönlutslam från fabrik E



Figur 24. Tungmetallfördelningen, förutom mangan, i grönlutslammet från fabrik E



Figur 25. Sammansättningen av grönslutslam från fabrik F



Figur 26. Tungmetallfördelningen, förutom mangan, i grönslutslammet från fabrik F

4.4. Jämförelse med de tidigare undersökningarna

I detta avsnitt jämförs resultaten från rökgaserna, elfilteraskorna och grönlutslammen vid fabrikerna A–F med de resultat som erhållits i tidigare arbeten [25, 26, 47].

Cellulosa årsproduktionen vid fabriken G var 560000 ton TCF [25] och för fabrik H 350000 ton per år. [26] Sodapannans kapacitet för fabrik G var 3000 tTS/dygn medan sodapannan i fabrik H hade en kapacitet på 2000 tTS/dygn. Sammanfattning av de ovan nämnda värdena finns i tabell 19 nedan.

Tabell 19 Cellulosaproduktionen och sodapannans kapacitet vid fabrikerna G och H

Fabrik	Cellulosaproduktion (t/år)	Sodapannans kapacitet (tTS/dygn)
G	560 000	3 000
H	350 000	2 000

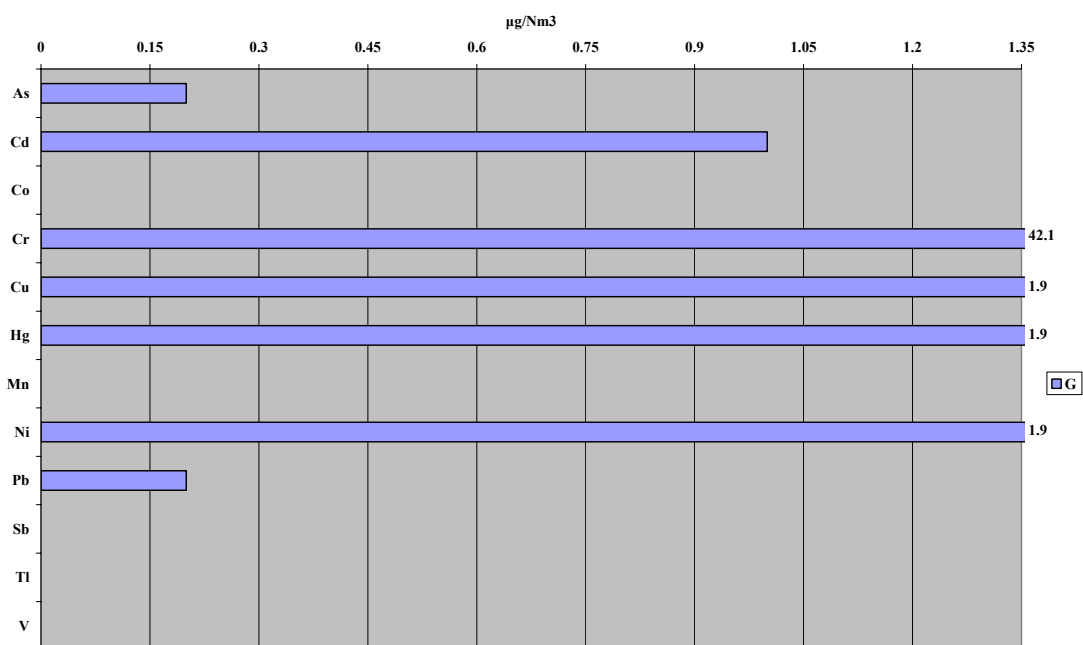
I studien år 2003 studerades arsenik, kadmium, krom, nickel, mangan, bly och kvicksilver baserat på "USEPA's proposed rule". [25] År 2005 undersöktes arsenik, kadmium, kobolt, koppar, krom, kvicksilver, mangan nickel, bly, antimon, tallium och vanadin på basen av EU direktivet EU/2000/76. [26]

Fabrik E gjorde en liknande studie år 2006. Denna studie gjordes med AAS som analysmetod och med helt olika provpreparering. En jämförelse av grönlutslammens tungmetallkoncentrationer med denna undersökning ingår i figur 29 som fabrik I. [47]

ICP analysteknikens onoggrannhet framgår även i uträkningarna på svartlut och smälta vid fabrikerna G och H. Resultaten från elfilteraskan stöder de resultat som fåtts i denna undersökning det vill säga kadmium, tallium och bly anrikas i sodapannans inre cirkulation.

Rökgaserna

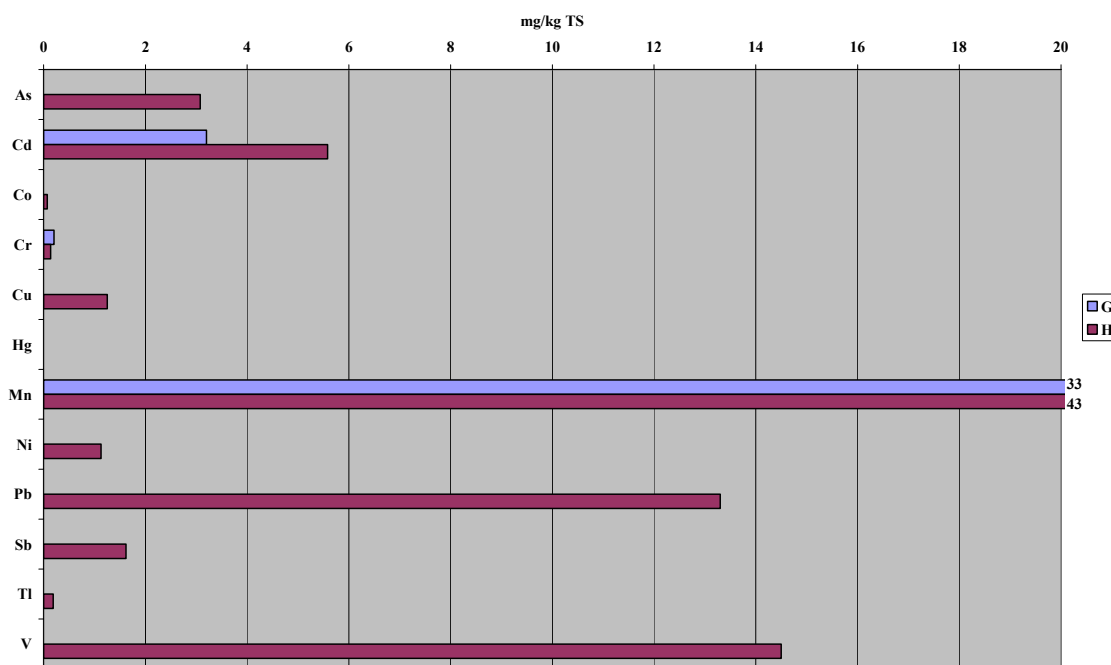
Endast Wikstedt [25], fabrik G, presenterade sina rökgas tungmetallkoncentrationer. Arsenikhalten i fabrik G:s rökgas var ca $0.2 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ högre än för fabrikerna A–F. Kadmium- och kromkoncentrationen i rökgasen från fabrik G var betydligt högre än för de andra undersökta fabrikerna. Däremot var mangankoncentrationen betydligt lägre för fabrik G än för de övriga fabrikerna. Fabrik B hade ungefär lika hög koncentration av bly i sin rökgas som fabrik G. Rökgasresultaten presenteras i följande figur. Denna diskussion baserar sig på jämförelsen mellan nedanstående figur 27 och figur 12 i avsnitt 4.3.



Figur 27. Tungmetallhalterna i rökgaserna vid fabriken G angivna i $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ vid 6 % O_2 -halt

Elfilteraskan

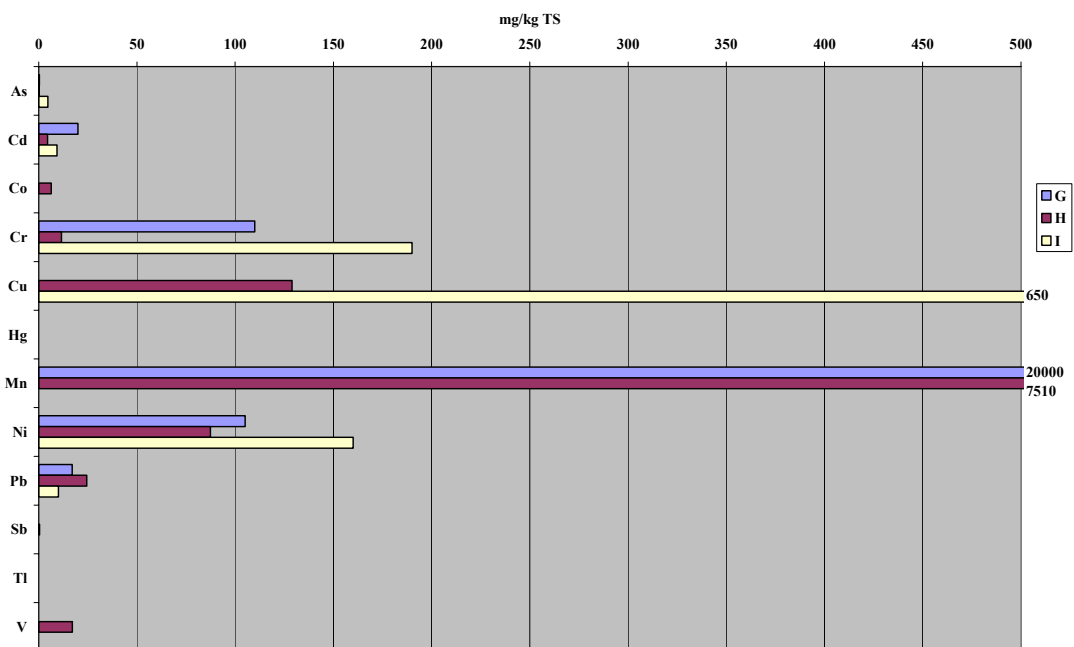
Båda fabrik G och H presenterade sina tungmetallkoncentrationer i elfilteraskorna. Elfilteraskornas arsenikkoncentrationer från fabrik H avvek inte från fabrikerna A–F. Vanadin- och nickelkoncentrationen i elfilteraskan vid fabrik G var lika som för fabrik D. Mangan-, koppar- och talliumkoncentrationerna var ungefär lika på fabrikerna A–H. Bly och antimon koncentrationerna var betydligt högre för fabrik G än för fabrikerna A–F. På fabrik G var koncentrationen av krom lägre än för de andra undersökta fabrikerna. Kobolt koncentrationerna i elfilteraskorna från fabrik A, D och G var lika. Diskussionen baseras på nedanstående figur 28 och figur 13 i avsnitt 4.3.



Figur 28. Tungmetallkoncentrationerna i elfilteraskan på fabrikerna G och H angivna i mg/kg TS

Grönlutsslam

Följande diskussion baserar sig på nedanstående figur samt figur 14 i avsnitt 4.3. Björkviks resultat, fabrik I, var betydligt högre än fabrik E:s resultat. Orsaken till detta var att han inte analyserade det torra slammet utan det våta. [47] Arsenik- och nickelkoncentrationerna var lägre för fabriken G och H än för de övriga undersökta fabrikerna. Kadmiumkoncentrationen på fabrik H var som på fabrikerna E och F och fabrik G hade lika stora värden som fabrikerna A, B och D. Kadmiumkoncentrationen vid fabrik C låg mellan dessa. Kobolt- och kromkoncentrationerna var betydligt lägre i fabrik G:s grönlutsslam än för fabrikerna A–F. Kopparkoncentrationen i fabrik H:s slam var lika stor som fabrik B:s kopparkoncentration. Mangankoncentrationen på fabrik G var som på fabrikerna A, B, C medan på fabrik H var koncentrationen av mangan på samma nivå som hos fabrikerna E och F. Bly- och talliumkoncentrationerna i grönlutsslammen var lika vid fabrikerna A-H. Antimonhalten i fabrik H:s grönlutsslam var avsevärt högre än för de andra undersökta fabrikerna. Vanadinkoncentrationen i slammet på fabrik G var högre än för fabrikerna A, B och E, medan fabrik H:s vanadinkoncentration var lägre än för fabrikerna C, D och F.



Figur 29 Tungmetallkoncentrationer i slam på fabrikerna G, H och I angivna i mg/kg TS

4.5. Sammanställning av resultaten

Den stora mängden av rådata i denna undersökning gav upphov till behov att kunna sammanställa väsentliga data på ett kortfattat och enkelt sätt.

De centrala resultaten är sammanfattade i följande tabell. I svartluten kan man se storleksordningen på de olika EU12 tungmetallerna angivna som mg tungmetall per kg torkad svartlut. Rökghalterna är uträknade i enheten i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vid 6 % O_2 -halt.

Tabell 20 En sammanställning av de tungmetaller som studerades i detta arbete.

Grundämne	Svartlut (mg/kg TS)	Rökgas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Elfilter	Grönlutsslamm
As	0.05–0.1	0.02–0.1	+	–
Cd	0.03–0.13	0.02–0.2	++	++
Co	0.2–0.78	0.01–6.3	–	+
Cr	0.06–0.5	0.3–1.3	–	+
Cu	0.95–1.4	0.03–0.2	–	+
Hg	0.004–0.01	0.05–1.1		
Mn	54–100	0.3–9.1	–	++
Ni	0.6–2.0	0.1–0.2	–	+
Pb	0.1–0.2	0.1–0.4	+	++
Sb	0.05–0.45	0.01–0.1	–	–
Tl	0.01–0.2	0.001–0.07	++	+
V	2.5–30	0.03–1.4	–	+

Elfilteraskan, beteckningarna är följande: ++ = bildar flyktiga föreningar, anrikas i sodapannan inre askcirkulation; + = bildar vissa föreningar som är flyktiga; – = bildar inte flyktiga föreningar; utan tecken = under detektionsgränsen.

Grönlutsslammet, beteckningarna är följande: ++ = grundämnet fälls i huvudsak ut i slammet; + = en del faller ut i slammet medan en del förblir i processen; – = grundämne som är helt lösligt i alkaliska lösningar, lutar, och stannar i kemikaliecykeln; utan tecken = under detektionsgränsen.

Då de analyserade proven var stickprov var de normala variationerna i processerna inte kända och det var därför inte möjligt att bedöma i vilken mån resultaten motsvarande den typiska situationen vid respektive fabriker. En ytterligare faktor är analysnoggrannheten, speciellt vad som gäller huvudkomponenterna. Det är därför inte möjligt att på basis av de erhållna resultaten dra långtgående slutsatser.

De uppmätta halterna var i vissa fall osäkra på grund av flera olika faktorer, bland annat det, att

- bara ett prov per provställe analyserades,
- låga halter av ämnen,
- kontamination samt
- koncentrationer under detektionsgränsen.

Den ovan liggande tabellen är därför ett kort sammanfattning av alla de resultat som erhållits och redogör i stora drag för mängden och beteendet för de enskilda grundämnena i kemikalieåtervinningscykeln vid de undersökta sulfatmassafabrikerna. Undersökningens resultat stöder de tidigare studierna. [25, 26]

5 Slutsatser

I detta arbete undersöktes tungmetallsfördelningen vid sex sulfatmassafabriker i Finland. Resultaten jämfördes med tidigare studier gällande tungmetaller i sodapannor vid andra liknande sulfatmassafabriker. I detta arbete kartlades också var i kemikaliecykeln tungmetallerna ackumuleras.

Väsentliga skillnader mellan de undersköta fabrikerna kunde inte fastställas. Kvicksilver koncentrationen var låg i alla proven. Av de undersökta tungmetallerna hade mangan den högsta koncentrationen i de undersökta proven.

Rökgasutsläppen på de undersökta fabrikerna låg klart under EU direktivets EU/2000/76 emissionsgränser. I sodapannans inre askcirkulation ackumuleras kadmium, bly och tallium. Kadmium, mangan och bly fälls ut i lut och avlägsnas ur cykeln med grönlutslam.

6 Förslag till vidare undersökningar

Resultaten i föreliggande studie är endast riktningsgivande. En mera ingående analys skulle förutsätta att man kunde bilda sig en klarare uppfattning om de normala variationerna i de olika processerna. Detta skulle kräva en längre uppföljning än vad som var möjligt inom ramen för detta arbete.

Gällande deponering av elfilteraska är andelen vattenlösliga tungmetaller i askan eventuellt också en frågeställning som med tanke på miljöaspekter kan vara av betydelse.

Teknologier med vilka man kan minska på tungmetallhalter har utvecklats. Hur dessa nya tekniker kan minska mängden processfrämmande grundämnen kunde vara av intresse att studera närmare.

7 Referenser

1. Frederick Jr., W.J., Managing non-process element flows in pulp-mill chemical cycles AIChE Symposium Series 1984, 80(239), 21–9, ISSN 06–65–8812
2. Smook, G.A., Handbook for pulp and paper technologists 3rd edition, Vancouver: Angus Wilde Publication, 2002
3. Borg, O.F., Papper och Pappersmassa – en grundbok, Sveriges Skogsindustrieförbund 1989, ISBN 91–7322–146–5
4. Papermaking Science and Technology, Chemical Pulping book 6B, Fabet Oy, 1999, ISBN 952–5216–060–3
5. Goncalves De Souza, C.R., Pereira, P.M., Lanna, I. B., Cardoso, M., Mendes, M.L.D., Edmunds, R.L., Edmuns, R.L., Congresso e Exposicao Anual de Celulose e Papel, 35th, Sao Paulo, Brazil, Okt. 14–17, 2002 (2002), 779–783
6. Söderhjelm L., Kiiskilä E., Sångfors, P–E., Factors influencing heat treatment of black liquor, Tappi Proceedings, 1998 International Chemical Recovery Conference, 169–183
7. Söderhjelm L., Sångfors, P–E., Väänänen, V., Black liquor dry solids content, Papperi ja puu, 76 (5): 330–332 (1994)
8. Sandkvist, K., Rherological properties of black liquor, Svensk Papperstid. 84, no 18:R141–145 (Dec. 1, 1981)
9. Hupa, M., Recovery boiler chemistry – the picture becomes clearer, Papperi ja Puu, Vol. 75, No 5, 1993
10. Saviharju, K., Simonen, J., Simonen, L., Vakkilainen, E., Mattelmäki, E., PCT/FI02/00284, WO 02/081971
11. Adams, T. N., Kraft Recovery Boilers, TAPPI Press. Atlanta, 1997 ISBN 0–9625985–9–3
12. Forssén, M., Järvinen, M., Liquor-to liquor differences in combustion and gasification processes: simultaneous measurements of swelling and CO₂, CO, SO₂ and no formation reveals new data for mathematical models, Presentation at the 2001 Tappi International Chemical Recovery Conference, Proceedings pp 203-214

13. Miller, C.T., Clay, D.T., Lonvensy, W.F.W. the influence of combustion on the swelling of kraft black liquor during pyrolysis. Proc.TAPPI Eng. Conf., Atlanta 1986
14. Tran, H., Barham, D., Hupa, M., 1990 Kraft Recovery Operations, s.281-288
15. Hynninen, P., Papermaking Science and Technology, Environmental Control book 19, Fabet Oy, s.95, 1998, ISBN 952-5216-19-5
16. Cooper, C.D., Alley F.C., Air Pollution Control: A design Approach, PWS Engineering, Boston, 1986, ISBN 0-534-059-104
17. Connolly, T.S.; van Heiningen, A.R.P., Measurement of gas composition inside a recovery boiler char bed, 11th International symposium on corrosion in the pulp and paper industry, 2004, s.698-706
18. Jeemaa, N., Thompson, R., Paleologu, M., Berry, R.M., Non process elements in kraft recovery cycle, Part I: Sources, levels and process effects, Pulp Paper Canada 100(1999, s.47-51)
19. Borg, O.F., Vitlutsberedning, Sveriges Skogsindustriförbund 1985, ISBN 91-7322-086-8
20. Kramer, P.J., Kozlowski T.T., Physiology of Woody Plants, Academic Press, Inc, 1979
21. Papermaking Science and Technology, Forest Product Chemistry book 3, Fabet Oy, 1999, ISBN 952-5216-03-9
22. Werkelin, J., Chemical forms of ash-forming matter in woody fuels for FBC.2005 Toronto, Ontario Canada.
23. Saarela K-E., Harju L., Lill J-O., Heselius S-J., Rajalander J., Lindroos A., Quantitative elemental analysis of dry-ashed bark and wood samples of birch, spruce and pine from south-western Finland using PIXE, ACTA ACADEMIIAE ABOENSIS, SER.B, Vol. 65 nr4
24. Sjöström E., Alén R., 'Analytical methods in wood chemistry, pulping, papermaking
25. Wikstedt, H., Trace metals in the black liquor Recovery boiler and the cycle of a kraft Pulp mill, Master's Thesis, 2003

-
26. Lind, M., Tungmetaller i sodapannan och kemikalieåtervinningscyckeln – fallstudie 2, Master's Thesis, 2005
 27. Orko, I. Haitallisten metallien ainevirrat sulfaattisellun valmistuksessa, Lic.Tutk., 2000
 28. Skipperud, L., Salbu, B., Hagebö, E., Transfer, pathways, enrichment and discharge of trace elements in the pulp industry measured by means of neutron activation analysis, *The Science of the Total Environment* 216(1998) s.133-146
 29. Ulmgren, P. STFI, Process chemistry of trace elements in a kraft pulp mill, KAM report A85, december 2002
 30. Zevenhoven, R., Kilpinen, P., Chapter 8 Trace elements, alkali metals, Control of Pollutants in fuel Gases and Fuel Gases. TKK Helsinki 2001, <http://www.abo.fi/~rzevenho/gasbook.html>, ISBN 951-22-5527-8
 31. Duffus, J.H., "Heavy Metals" –a meaningless term? (UIPAC Technical Report), *Pure Appl.Chem.*, vol74, No.5, s 793-807, 2002
 32. Hawkes, S.J., "What is a "Heavy Metal"?", *Journal of Chemical Education*, 1997,74(11): p.1374
 33. www.ne.se 20.12.2006
 34. CrujeiraT., Lopes H., Abelha P., Sargaco C., Goncalves R., Freire M., Cabrita I., Gulyurtlu I., Study of Toxic Metals during combustion of RDF in a Fluidized Bed Pilot, *Environmental Engineering Science*, volume 22, Number 2, 2005
 35. Altfeld K., Forste R., Kaesler H., 'Metallspureanalysen im Erdgas', *gwf Ga-Erdgas* 140(1999) nr.11
 36. Statens Vattenfallsverk, final report of coal–health–environment project (slutrapport från kol–häls–miljö projekt, huvuddel), p.42,1983
 37. http://ec.europa.eu/environment/wasteinc/newdir/2000-76_en.pdf, 30.10.2006
 38. MAOLs tabeller, Schildts förlag, 2004
 39. Ringbom A., Konstantsamling, Wiley-Interscience, New York, 1963

-
40. Magnusson, H., Mork, K., Warnqvist, B. Non-Process Chemical Elements in the Kraft Recovery System. Pulping conference Proceedings, Seattle, WA, p.77–83, 1979
 41. Tillman, D.A., Trace metals in combustion systems, Academic Press, 1994, ISBN 0-12-691265-3
 42. Frandsen F., Dam- Johansen K., Rasmussen P., Trace elements from combustion and gasification of coal – an equilibrium approach, Process in Energy and Combustion Science, Vol.20, Issue”, 1994, p.115–138
 43. Ichiro Naruse, Hong Yao, Hirofumi Minato, Noboru Saito, Tadanaga Kohama, Fundamentals on emission and control of trace metal compounds in combustion processes, Clean Air, Vol5, pp.323–331, 2004
 44. Järvinen R., Välttilä, O., A practical method for studying NPE in a kraft mill, international Chemical Recovery Conference 1998
 45. Tran, H.N., Reeve, D. Chloride and Potassium in the Kraft Chemical Recovery Cycle Pulp an paper Canada, 91(5):T185-T190 (May 1990)
 46. Honkanen, R., Jaakkola, H., ARC process for Chloride and Potassium removal, Paper ja puu — Paper and Timber vol.88/no. 7/2006
 47. Björkvik, T., Ströämneshalans vid en sulfatcellulosa fabrik, Progradu avhandling 2006
 48. Willard, H.H. et al., Instrumental methods of analysis/ Seventh Edition, Wadsworth, Inc., California, 1988, ISBN 0–534–08142–8
 49. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Raportti 5/2006, Soodakattilan vastaanottokokeet. Materiaali- ja energiatase. Recovery boiler performance testing. Material and energy balance. Esa Vakkilainen/Pöyry Forest Industry Oy. 4.12.2006 (16A0913-E0078)
 50. Beer, C., Lintunen, T., Mattelmäki, A., Andritz Oy, Recent development for dregs handling lime mud free alternative, Centrifuge, Paperi ja Puu –Paper and Timber Vol88, No4, 2006

Lista över bilagor:

Bilaga 1: Översiktsanalys av svartlutsproven

Bilaga 2: Koncentrationen av de undersökta grundämnena på de åtta provställena

Bilaga 3: Procentuella fördelningen av de undersökta grundämnena i förhållande till smältaströmmarna på de åtta provställena

Bilaga 1: Översiktsanalys av svartlutsproven

Fabrik A

ANALYSINTYG

Översiktsanalys för grundämnen med ICP

Utfärdat av: Analytica AB, Aurorum 10, 977 75 LULEÅ
 Uppdragsgivare: Åbo Akademi University
 Mottagningsdatum: 5/11/2006
 Provningsdatum: 5/18/2006
 Beställningsnummer: L0606163

Labnummer: U10252296

Aluminium, Al	41	mg/kg TS	Mangan, Mn	110	mg/kg TS
Antimon, Sb	0.061	mg/kg TS	Molybden, Mo	21	mg/kg TS
Arsenik, As	0.61	mg/kg TS	Natrium, Na	180000	mg/kg TS
Barium, Ba	6.6	mg/kg TS	Neodym, Nd	0.01	mg/kg TS
Beryllium, Be	0.004	mg/kg TS	Niob, Nb	<0,002	mg/kg TS
Bly, Pb	0.13	mg/kg TS	Nickel, Ni	0.92	mg/kg TS
Bor, B	35	mg/kg TS	Osmium, Os	<0,0002	mg/kg TS
Brom, Br	10	mg/kg TS	Palladium, Pd	<0,010	mg/kg TS
Cerium, Ce	0.029	mg/kg TS	Platina, Pt	<0,0004	mg/kg TS
Cesium, Cs	0.41	mg/kg TS	Praseodym, Pr	0.004	mg/kg TS
Dysprosium, Dy	0.0012	mg/kg TS	Rhenium, Re	0.0004	mg/kg TS
Erbium, Er	0.0008	mg/kg TS	Rodium, Rh	<0,02	mg/kg TS
Europium, Eu	0.001	mg/kg TS	Rubidium, Rb	82	mg/kg TS
Fosfor, P	86	mg/kg TS	Rutenium, Ru	<0,010	mg/kg TS
Gadolinium, Gd	0.0022	mg/kg TS	Samarium, Sm	0.002	mg/kg TS
Gallium, Ga	0.14	mg/kg TS	Selen, Se	<1	mg/kg TS
Germanium, Ge	0.061	mg/kg TS	Silver, Ag	0.035	mg/kg TS
Guld, Au	0.018	mg/kg TS	Skandium, Sc	0.0053	mg/kg TS
Hafnium, Hf	<0,002	mg/kg TS	Strontium, Sr	2.1	mg/kg TS
Holmium, Ho	0.0008	mg/kg TS	Svavel, S	53000	mg/kg TS
Iridium, Ir	<0,0002	mg/kg TS	Tantal, Ta	<0,010	mg/kg TS
Jod, I	<0,2	mg/kg TS	Tellur, Te	<0,10	mg/kg TS
Järn, Fe	35	mg/kg TS	Tallium, Tl	0.021	mg/kg TS
Kadmium, Cd	0.053	mg/kg TS	Tenn, Sn	0.18	mg/kg TS
Kalcium, Ca	250	mg/kg TS	Terbium, Tb	0.0002	mg/kg TS
Kalium, K	23000	mg/kg TS	Titan, Ti	0.88	mg/kg TS
Kisel, Si	530	mg/kg TS	Thorium, Th	0.003	mg/kg TS
Kobolt, Co	0.029	mg/kg TS	Tulium, Tm	<0,0002	mg/kg TS
Koppar, Cu	1.4	mg/kg TS	Uran, U	0.062	mg/kg TS
Krom, Cr	0.31	mg/kg TS	Vanadin, V	2.5	mg/kg TS
Kviksilver, Hg	0.01	mg/kg TS	Vismut, Bi	0.004	mg/kg TS
Lantan, La	0.021	mg/kg TS	Volfram, W	0.94	mg/kg TS
Litium, Li	1.2	mg/kg TS	Ytterbium, Yb	0.0006	mg/kg TS
Lutetium, Lu	<0,0002	mg/kg TS	Yttrium, Y	0.01	mg/kg TS
Magnesium, Mg	250	mg/kg TS	Zink, Zn	10	mg/kg TS
			Zirkonium, Zr	0.082	mg/kg TS

Kommentar

Analysen är utförd med ICP-AES och HR-ICP-MS.

Alla halter ligger inom ± 50 % från det redovisade värdet med reservation för Br och I.

Fabrik B

ANALYSINTYG

Översiktsanalys för grundämnen med ICP

Utfärdat av: Analytica AB, Aurorum 10, 977 75 LULEÅ
 Uppdragsgivare: Åbo Akademi University
 Mottagningsdatum: 5/11/2006
 Provningsdatum: 5/18/2006
 Beställningsnummer: L0606165

Labnummer: U10252298

Aluminium, Al	11	mg/kg TS	Mangan, Mn	65	mg/kg TS
Antimon, Sb	0.15	mg/kg TS	Molybden, Mo	4.5	mg/kg TS
Arsenik, As	0.1	mg/kg TS	Natrium, Na	170000	mg/kg TS
Barium, Ba	7.5	mg/kg TS	Neodym, Nd	0.002	mg/kg TS
Beryllium, Be	0.005	mg/kg TS	Niob, Nb	<0,005	mg/kg TS
Bly, Pb	0.15	mg/kg TS	Nickel, Ni	0.89	mg/kg TS
Bor, B	55	mg/kg TS	Osmium, Os	<0,0005	mg/kg TS
Brom, Br	15	mg/kg TS	Palladium, Pd	<0,025	mg/kg TS
Cerium, Ce	0.005	mg/kg TS	Platina, Pt	<0,0010	mg/kg TS
Cesium, Cs	0.65	mg/kg TS	Praseodym, Pr	0.001	mg/kg TS
Dysprosium, Dy	0.0005	mg/kg TS	Rhenium, Re	0.002	mg/kg TS
Erbium, Er	0.0005	mg/kg TS	Rodium, Rh	<0,05	mg/kg TS
Europium, Eu	0.0005	mg/kg TS	Rubidium, Rb	110	mg/kg TS
Fosfor, P	90	mg/kg TS	Rutenium, Ru	<0,025	mg/kg TS
Gadolinium, Gd	0.001	mg/kg TS	Samarium, Sm	0.0005	mg/kg TS
Gallium, Ga	0.05	mg/kg TS	Selen, Se	<2,5	mg/kg TS
Germanium, Ge	0.05	mg/kg TS	Silver, Ag	0.015	mg/kg TS
Guld, Au	0.02	mg/kg TS	Skandium, Sc	0.005	mg/kg TS
Hafnium, Hf	<0,005	mg/kg TS	Strontium, Sr	1.6	mg/kg TS
Holmium, Ho	0.0005	mg/kg TS	Svavel, S	60000	mg/kg TS
Iridium, Ir	<0,0005	mg/kg TS	Tantal, Ta	<0,025	mg/kg TS
Jod, I	<0,5	mg/kg TS	Tellur, Te	<0,25	mg/kg TS
Järn, Fe	9.9	mg/kg TS	Tallium, Tl	0.006	mg/kg TS
Kadmium, Cd	0.045	mg/kg TS	Tenn, Sn	0.06	mg/kg TS
Kalcium, Ca	180	mg/kg TS	Terbium, Tb	0.0005	mg/kg TS
Kalium, K	31000	mg/kg TS	Titan, Ti	0.1	mg/kg TS
Kisel, Si	240	mg/kg TS	Thorium, Th	0.003	mg/kg TS
Kobolt, Co	0.099	mg/kg TS	Tulium, Tm	<0,0005	mg/kg TS
Koppar, Cu	1.2	mg/kg TS	Uran, U	0.065	mg/kg TS
Krom, Cr	0.055	mg/kg TS	Vanadin, V	10	mg/kg TS
Kviksilver, Hg	0.005	mg/kg TS	Vismut, Bi	0.001	mg/kg TS
Lantan, La	0.01	mg/kg TS	Volfram, W	0.25	mg/kg TS
Litium, Li	0.89	mg/kg TS	Ytterbium, Yb	0.0005	mg/kg TS
Lutetium, Lu	<0,0005	mg/kg TS	Yttrium, Y	0.002	mg/kg TS
Magnesium, Mg	120	mg/kg TS	Zink, Zn	11	mg/kg TS
			Zirkonium, Zr	0.15	mg/kg TS

Kommentar

Analysen är utförd med ICP-AES och HR-ICP-MS.

Alla halter ligger inom ± 50 % från det redovisade värdet med reservation för Br och I.

Fabrik C

ANALYSINTYG

Översiktsanalys för grundämnen med ICP

Utfärdat av: Analytica AB, Aurorum 10, 977 75 LULEÅ
 Uppdragsgivare: Åbo Akademi University
 Mottagningsdatum: 5/11/2006
 Provningsdatum: 5/18/2006
 Beställningsnummer: L0606167

Labnummer: U10252300

Aluminium, Al	15	mg/kg TS	Mangan, Mn	58	mg/kg TS
Antimon, Sb	0.15	mg/kg TS	Molybden, Mo	1.4	mg/kg TS
Arsenik, As	0.038	mg/kg TS	Natrium, Na	160000	mg/kg TS
Barium, Ba	5.1	mg/kg TS	Neodym, Nd	0.003	mg/kg TS
Beryllium, Be	0.003	mg/kg TS	Niob, Nb	<0,001	mg/kg TS
Bly, Pb	0.1	mg/kg TS	Nickel, Ni	1.3	mg/kg TS
Bor, B	29	mg/kg TS	Osmium, Os	<0,0001	mg/kg TS
Brom, Br	6.3	mg/kg TS	Palladium, Pd	<0,006	mg/kg TS
Cerium, Ce	0.006	mg/kg TS	Platina, Pt	<0,0002	mg/kg TS
Cesium, Cs	0.3	mg/kg TS	Praseodym, Pr	0.0009	mg/kg TS
Dysprosium, Dy	0.0003	mg/kg TS	Rhenium, Re	0.0004	mg/kg TS
Erbium, Er	0.0004	mg/kg TS	Rodium, Rh	<0,01	mg/kg TS
Europium, Eu	0.0004	mg/kg TS	Rubidium, Rb	59	mg/kg TS
Fosfor, P	88	mg/kg TS	Rutenium, Ru	<0,006	mg/kg TS
Gadolinium, Gd	0.0004	mg/kg TS	Samarium, Sm	0.0004	mg/kg TS
Gallium, Ga	0.05	mg/kg TS	Selen, Se	<0,6	mg/kg TS
Germanium, Ge	0.013	mg/kg TS	Silver, Ag	0.015	mg/kg TS
Guld, Au	0.008	mg/kg TS	Skandium, Sc	0.003	mg/kg TS
Hafnium, Hf	<0,001	mg/kg TS	Strontium, Sr	1.4	mg/kg TS
Holmium, Ho	0.001	mg/kg TS	Svavel, S	44000	mg/kg TS
Iridium, Ir	<0,0001	mg/kg TS	Tantal, Ta	<0,006	mg/kg TS
Jod, I	<0,1	mg/kg TS	Tellur, Te	<0,06	mg/kg TS
Järn, Fe	18	mg/kg TS	Tallium, Tl	0.01	mg/kg TS
Kadmium, Cd	0.051	mg/kg TS	Tenn, Sn	0.025	mg/kg TS
Kalcium, Ca	160	mg/kg TS	Terbium, Tb	0.0004	mg/kg TS
Kalium, K	15000	mg/kg TS	Titan, Ti	0.18	mg/kg TS
Kisel, Si	250	mg/kg TS	Thorium, Th	0.0006	mg/kg TS
Kobolt, Co	0.063	mg/kg TS	Tulium, Tm	<0,0001	mg/kg TS
Koppar, Cu	0.95	mg/kg TS	Uran, U	0.05	mg/kg TS
Krom, Cr	0.16	mg/kg TS	Vanadin, V	34	mg/kg TS
Kviksilver, Hg	0.004	mg/kg TS	Vismut, Bi	0.0009	mg/kg TS
Lantan, La	0.008	mg/kg TS	Volfram, W	0.075	mg/kg TS
Litium, Li	0.63	mg/kg TS	Ytterbium, Yb	0.0001	mg/kg TS
Lutetium, Lu	<0,0001	mg/kg TS	Yttrium, Y	0.003	mg/kg TS
Magnesium, Mg	80	mg/kg TS	Zink, Zn	7.5	mg/kg TS
			Zirkonium, Zr	0.05	mg/kg TS

Kommentar

Analysen är utförd med ICP-AES och HR-ICP-MS.

Alla halter ligger inom ± 50 % från det redovisade värdet med reservation för Br och I.

Fabrik D

ANALYSINTYG

Översiktsanalys för grundämnen med ICP

Utfärdat av: Analytica AB, Aurorum 10, 977 75 LULEÅ
 Uppdragsgivare: Åbo Akademi University
 Mottagningsdatum: 5/11/2006
 Provningsdatum: 5/18/2006
 Beställningsnummer: L0606169

Labnummer: U10252302

Aluminium, Al	20	mg/kg TS	Mangan, Mn	60	mg/kg TS
Antimon, Sb	0.45	mg/kg TS	Molybden, Mo	5.9	mg/kg TS
Arsenik, As	0.05	mg/kg TS	Natrium, Na	190000	mg/kg TS
Barium, Ba	3.5	mg/kg TS	Neodym, Nd	0.001	mg/kg TS
Beryllium, Be	0.004	mg/kg TS	Niob, Nb	<0,001	mg/kg TS
Bly, Pb	0.2	mg/kg TS	Nickel, Ni	1.4	mg/kg TS
Bor, B	33	mg/kg TS	Osmium, Os	<0,0001	mg/kg TS
Brom, Br	7.2	mg/kg TS	Palladium, Pd	<0,007	mg/kg TS
Cerium, Ce	0.004	mg/kg TS	Platina, Pt	<0,0003	mg/kg TS
Cesium, Cs	0.75	mg/kg TS	Praseodym, Pr	0.0007	mg/kg TS
Dysprosium, Dy	0.0001	mg/kg TS	Rhenium, Re	0.001	mg/kg TS
Erbium, Er	0.0006	mg/kg TS	Rodium, Rh	<0,01	mg/kg TS
Europium, Eu	0.0003	mg/kg TS	Rubidium, Rb	100	mg/kg TS
Fosfor, P	63	mg/kg TS	Rutenium, Ru	<0,007	mg/kg TS
Gadolinium, Gd	0.0004	mg/kg TS	Samarium, Sm	0.0004	mg/kg TS
Gallium, Ga	0.058	mg/kg TS	Selen, Se	<0,7	mg/kg TS
Germanium, Ge	<0,01	mg/kg TS	Silver, Ag	0.035	mg/kg TS
Guld, Au	0.01	mg/kg TS	Skandium, Sc	0.002	mg/kg TS
Hafnium, Hf	<0,001	mg/kg TS	Strontium, Sr	1.1	mg/kg TS
Holmium, Ho	0.001	mg/kg TS	Svavel, S	59000	mg/kg TS
Iridium, Ir	<0,0001	mg/kg TS	Tantal, Ta	<0,007	mg/kg TS
Jod, I	<0,1	mg/kg TS	Tellur, Te	<0,07	mg/kg TS
Järn, Fe	12	mg/kg TS	Tallium, Tl	0.022	mg/kg TS
Kadmium, Cd	0.13	mg/kg TS	Tenn, Sn	0.043	mg/kg TS
Kalcium, Ca	96	mg/kg TS	Terbium, Tb	0.0007	mg/kg TS
Kalium, K	22000	mg/kg TS	Titan, Ti	0.12	mg/kg TS
Kisel, Si	230	mg/kg TS	Thorium, Th	0.0003	mg/kg TS
Kobolt, Co	0.042	mg/kg TS	Tulium, Tm	<0,0001	mg/kg TS
Koppar, Cu	1.2	mg/kg TS	Uran, U	0.11	mg/kg TS
Krom, Cr	0.53	mg/kg TS	Vanadin, V	24	mg/kg TS
Kviksilver, Hg	0.007	mg/kg TS	Vismut, Bi	0.01	mg/kg TS
Lantan, La	0.007	mg/kg TS	Volfram, W	0.29	mg/kg TS
Litium, Li	0.58	mg/kg TS	Ytterbium, Yb	0.0001	mg/kg TS
Lutetium, Lu	<0,0001	mg/kg TS	Yttrium, Y	0.001	mg/kg TS
Magnesium, Mg	110	mg/kg TS	Zink, Zn	8.1	mg/kg TS
			Zirkonium, Zr	0.043	mg/kg TS

Kommentar

Analysen är utförd med ICP-AES och HR-ICP-MS.

Alla halter ligger inom ± 50 % från det redovisade värdet med reservation för Br och I.

Fabrik E

ANALYSINTYG

Översiktsanalys för grundämnen med ICP

Utfärdat av: Analytica AB, Aurorum 10, 977 75 LULEÅ
 Uppdragsgivare: Åbo Akademi University
 Mottagningsdatum: 5/11/2006
 Provningsdatum: 5/18/2006
 Beställningsnummer: L0606166

Labnummer: U10252299

Aluminium, Al	52	mg/kg TS	Mangan, Mn	67	mg/kg TS
Antimon, Sb	0.17	mg/kg TS	Molybden, Mo	5.3	mg/kg TS
Arsenik, As	1.1	mg/kg TS	Natrium, Na	160000	mg/kg TS
Barium, Ba	1.1	mg/kg TS	Neodym, Nd	0.006	mg/kg TS
Beryllium, Be	0.011	mg/kg TS	Niob, Nb	<0,002	mg/kg TS
Bly, Pb	0.17	mg/kg TS	Nickel, Ni	0.57	mg/kg TS
Bor, B	46	mg/kg TS	Osmium, Os	<0,0002	mg/kg TS
Brom, Br	46	mg/kg TS	Palladium, Pd	<0,010	mg/kg TS
Cerium, Ce	0.01	mg/kg TS	Platina, Pt	<0,0004	mg/kg TS
Cesium, Cs	1.3	mg/kg TS	Praseodym, Pr	0.001	mg/kg TS
Dysprosium, Dy	0.001	mg/kg TS	Rhenium, Re	0.0008	mg/kg TS
Erbium, Er	0.001	mg/kg TS	Rodium, Rh	<0,02	mg/kg TS
Europium, Eu	0.0002	mg/kg TS	Rubidium, Rb	120	mg/kg TS
Fosfor, P	82	mg/kg TS	Rutenium, Ru	<0,010	mg/kg TS
Gadolinium, Gd	0.001	mg/kg TS	Samarium, Sm	0.001	mg/kg TS
Gallium, Ga	0.21	mg/kg TS	Selen, Se	<1	mg/kg TS
Germanium, Ge	0.057	mg/kg TS	Silver, Ag	0.05	mg/kg TS
Guld, Au	0.021	mg/kg TS	Skandium, Sc	0.004	mg/kg TS
Hafnium, Hf	<0,002	mg/kg TS	Strontium, Sr	0.25	mg/kg TS
Holmium, Ho	0.001	mg/kg TS	Svavel, S	71000	mg/kg TS
Iridium, Ir	<0,0002	mg/kg TS	Tantal, Ta	<0,01	mg/kg TS
Jod, I	<0,2	mg/kg TS	Tellur, Te	<0,1	mg/kg TS
Järn, Fe	29	mg/kg TS	Tallium, Tl	0.015	mg/kg TS
Kadmium, Cd	0.082	mg/kg TS	Tenn, Sn	0.076	mg/kg TS
Kalcium, Ca	42	mg/kg TS	Terbium, Tb	0.0008	mg/kg TS
Kalium, K	27000	mg/kg TS	Titan, Ti	0.52	mg/kg TS
Kisel, Si	530	mg/kg TS	Thorium, Th	0.001	mg/kg TS
Kobolt, Co	0.057	mg/kg TS	Tulium, Tm	<0,0002	mg/kg TS
Koppar, Cu	1.3	mg/kg TS	Uran, U	0.057	mg/kg TS
Krom, Cr	0.34	mg/kg TS	Vanadin, V	15	mg/kg TS
Kviksilver, Hg	0.011	mg/kg TS	Vismut, Bi	0.018	mg/kg TS
Lantan, La	0.01	mg/kg TS	Volfram, W	0.57	mg/kg TS
Litium, Li	1.9	mg/kg TS	Ytterbium, Yb	0.0004	mg/kg TS
Lutetium, Lu	<0,0002	mg/kg TS	Yttrium, Y	0.0057	mg/kg TS
Magnesium, Mg	230	mg/kg TS	Zink, Zn	5.9	mg/kg TS
			Zirkonium, Zr	0.076	mg/kg TS

Kommentar

Analysen är utförd med ICP-AES och HR-ICP-MS.

Alla halter ligger inom ± 50 % från det redovisade värdet med reservation för Br och I.

Fabrik F

ANALYSINTYG

Översiktsanalys för grundämnen med ICP

Utfärdat av: Analytica AB, Aurorum 10, 977 75 LULEÅ
 Uppdragsgivare: Åbo Akademi University
 Mottagningsdatum: 5/11/2006
 Provningsdatum: 5/18/2006
 Beställningsnummer: L0606168

Labnummer: U10252301

Aluminium, Al	32	mg/kg TS	Mangan, Mn	54	mg/kg TS
Antimon, Sb	0.049	mg/kg TS	Molybden, Mo	2.6	mg/kg TS
Arsenik, As	<0,05	mg/kg TS	Natrium, Na	180000	mg/kg TS
Barium, Ba	4.1	mg/kg TS	Neodym, Nd	0.001	mg/kg TS
Beryllium, Be	0.005	mg/kg TS	Niob, Nb	<0,005	mg/kg TS
Bly, Pb	0.11	mg/kg TS	Nickel, Ni	2.2	mg/kg TS
Bor, B	32	mg/kg TS	Osmium, Os	<0,0005	mg/kg TS
Brom, Br	11	mg/kg TS	Palladium, Pd	<0,03	mg/kg TS
Cerium, Ce	0.003	mg/kg TS	Platina, Pt	<0,001	mg/kg TS
Cesium, Cs	0.16	mg/kg TS	Praseodym, Pr	0.001	mg/kg TS
Dysprosium, Dy	0.0005	mg/kg TS	Rhenium, Re	0.0005	mg/kg TS
Erbium, Er	0.0005	mg/kg TS	Rodium, Rh	<0,05	mg/kg TS
Europium, Eu	0.0005	mg/kg TS	Rubidium, Rb	37	mg/kg TS
Fosfor, P	54	mg/kg TS	Rutenium, Ru	<0,03	mg/kg TS
Gadolinium, Gd	0.0005	mg/kg TS	Samarium, Sm	0.0005	mg/kg TS
Gallium, Ga	0.054	mg/kg TS	Selen, Se	<3	mg/kg TS
Germanium, Ge	<0,05	mg/kg TS	Silver, Ag	0.027	mg/kg TS
Guld, Au	0.022	mg/kg TS	Skandium, Sc	0.001	mg/kg TS
Hafnium, Hf	<0,005	mg/kg TS	Strontium, Sr	0.7	mg/kg TS
Holmium, Ho	0.0005	mg/kg TS	Svavel, S	48000	mg/kg TS
Iridium, Ir	<0,0005	mg/kg TS	Tantal, Ta	<0,03	mg/kg TS
Jod, I	<0,5	mg/kg TS	Tellur, Te	<0,3	mg/kg TS
Järn, Fe	21	mg/kg TS	Tallium, Tl	0.011	mg/kg TS
Kadmium, Cd	0.032	mg/kg TS	Tenn, Sn	0.07	mg/kg TS
Kalcium, Ca	97	mg/kg TS	Terbium, Tb	0.002	mg/kg TS
Kalium, K	10000	mg/kg TS	Titan, Ti	0.32	mg/kg TS
Kisel, Si	190	mg/kg TS	Thorium, Th	0.002	mg/kg TS
Kobolt, Co	0.027	mg/kg TS	Tulium, Tm	<0,0005	mg/kg TS
Koppar, Cu	1.4	mg/kg TS	Uran, U	0.016	mg/kg TS
Krom, Cr	0.081	mg/kg TS	Vanadin, V	28	mg/kg TS
Kviksilver, Hg	0.022	mg/kg TS	Vismut, Bi	0.004	mg/kg TS
Lantan, La	0.011	mg/kg TS	Volfram, W	0.081	mg/kg TS
Litium, Li	0.49	mg/kg TS	Ytterbium, Yb	0.0005	mg/kg TS
Lutetium, Lu	<0,0005	mg/kg TS	Yttrium, Y	0.003	mg/kg TS
Magnesium, Mg	76	mg/kg TS	Zink, Zn	5.4	mg/kg TS
			Zirkonium, Zr	0.11	mg/kg TS

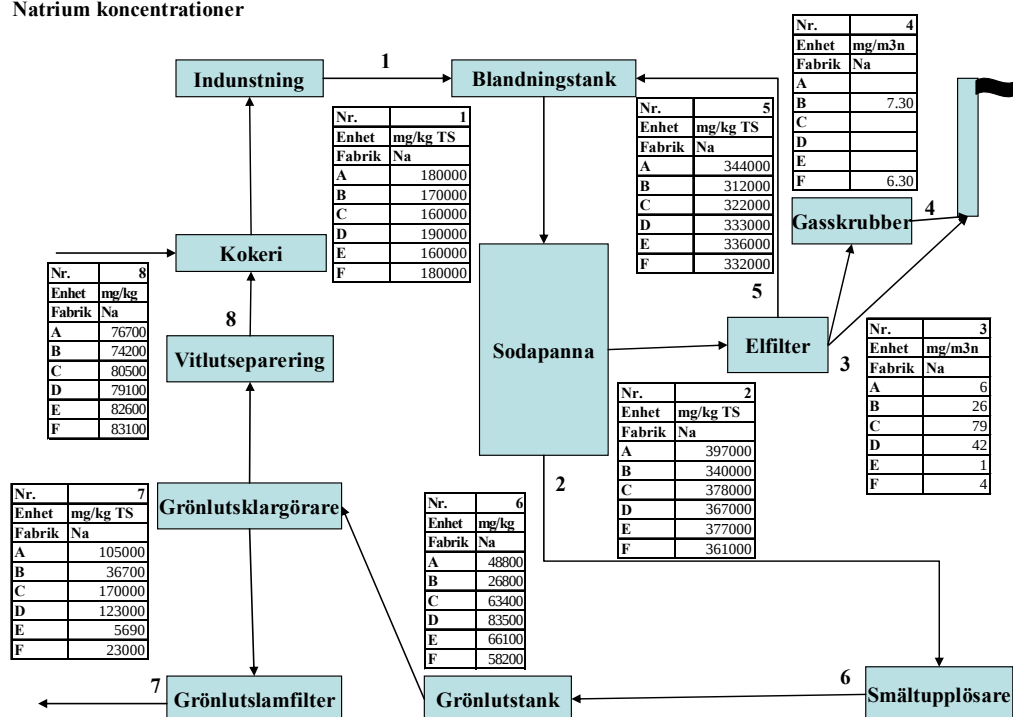
Kommentar

Analysen är utförd med ICP-AES och HR-ICP-MS.

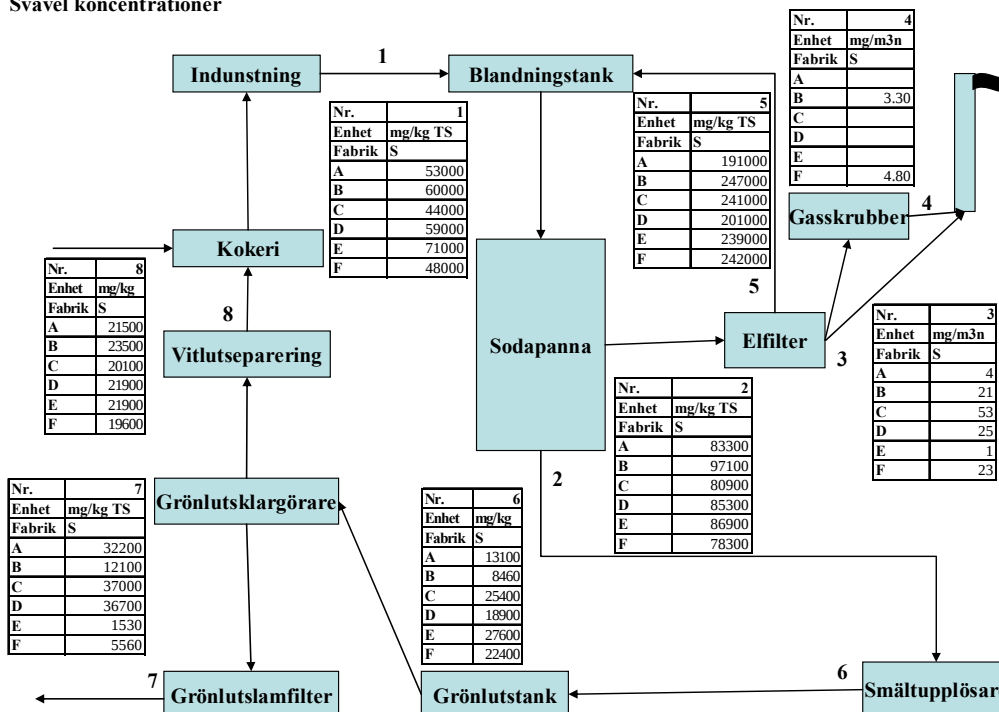
Alla halter ligger inom ± 50 % från det redovisade värdet med reservation för Br och I.

Bilaga 2: Koncentrationen av de undersökta grundämnena på de åtta provställena

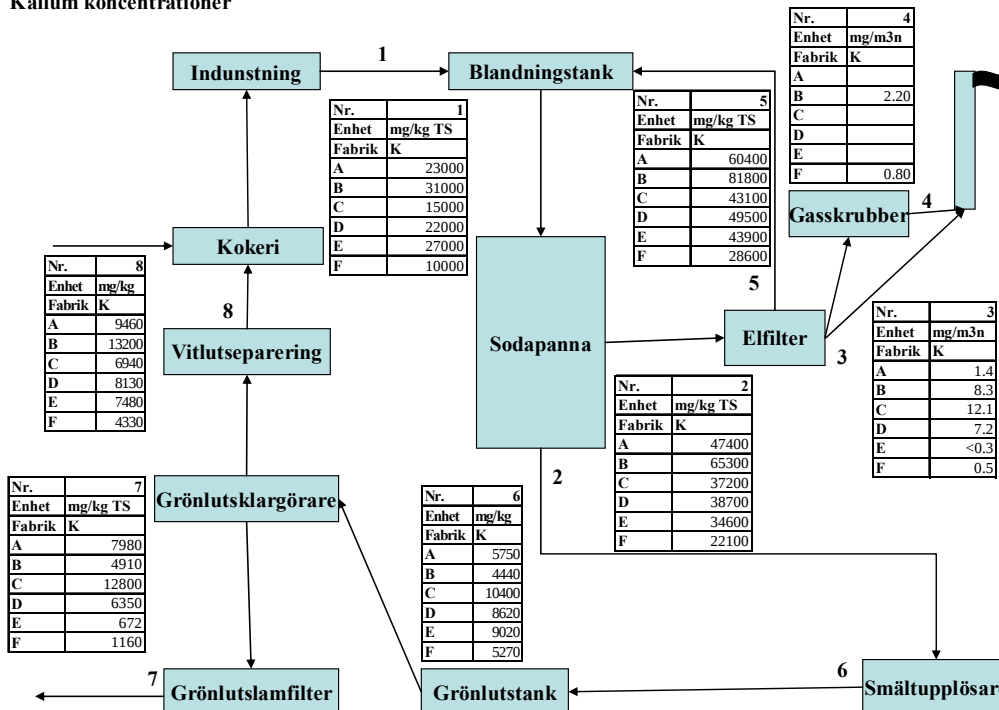
Natrium koncentrationer



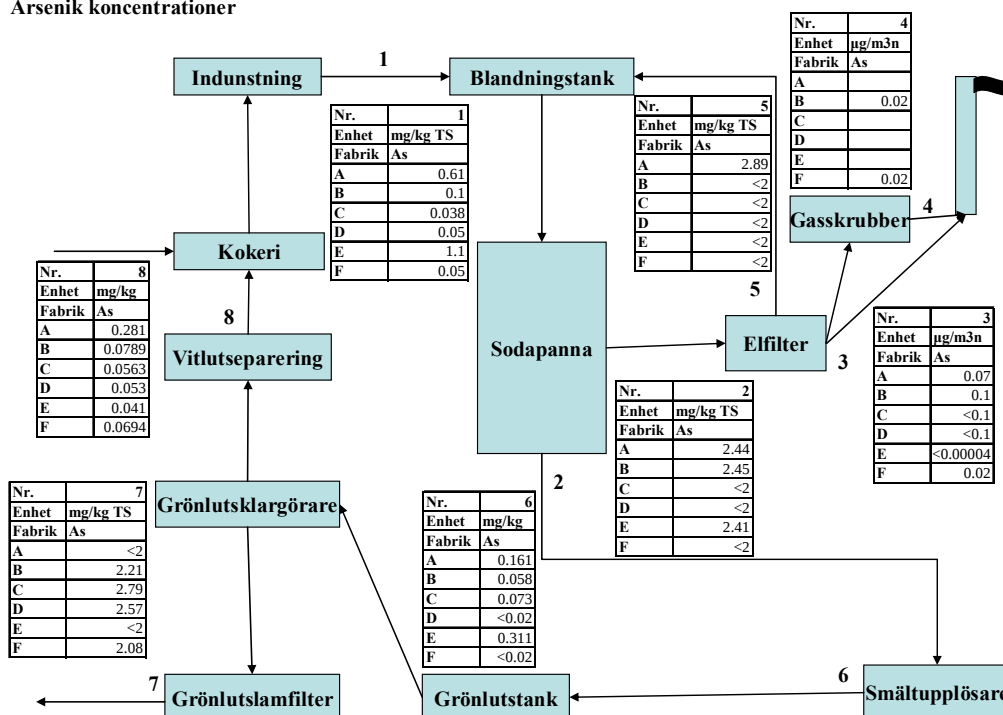
Svavel koncentrationer



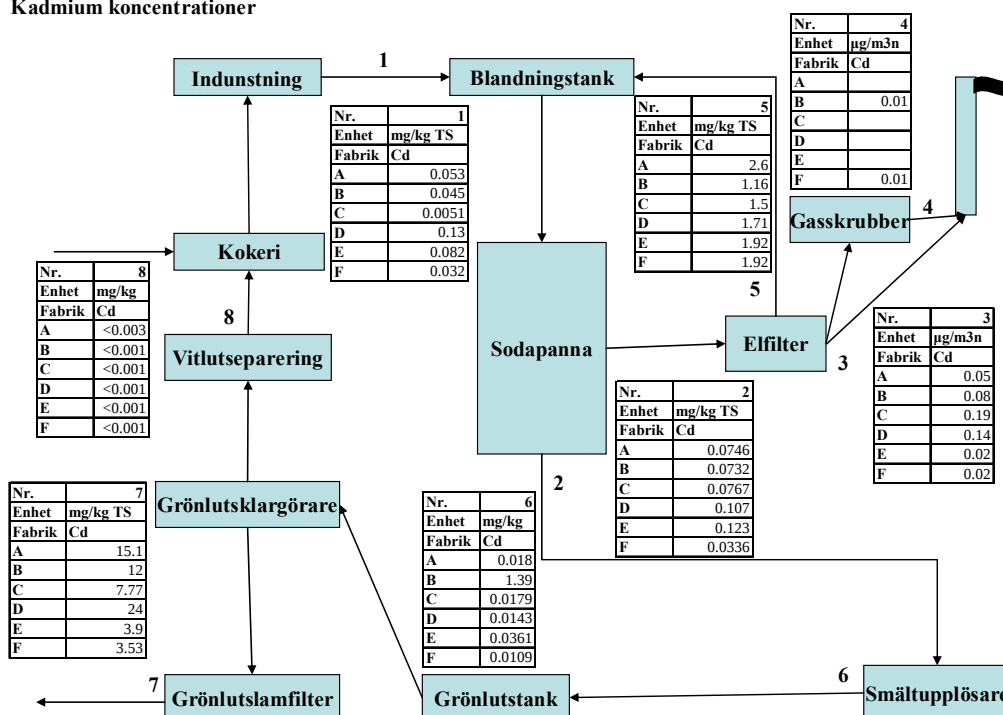
Kalium koncentrationer



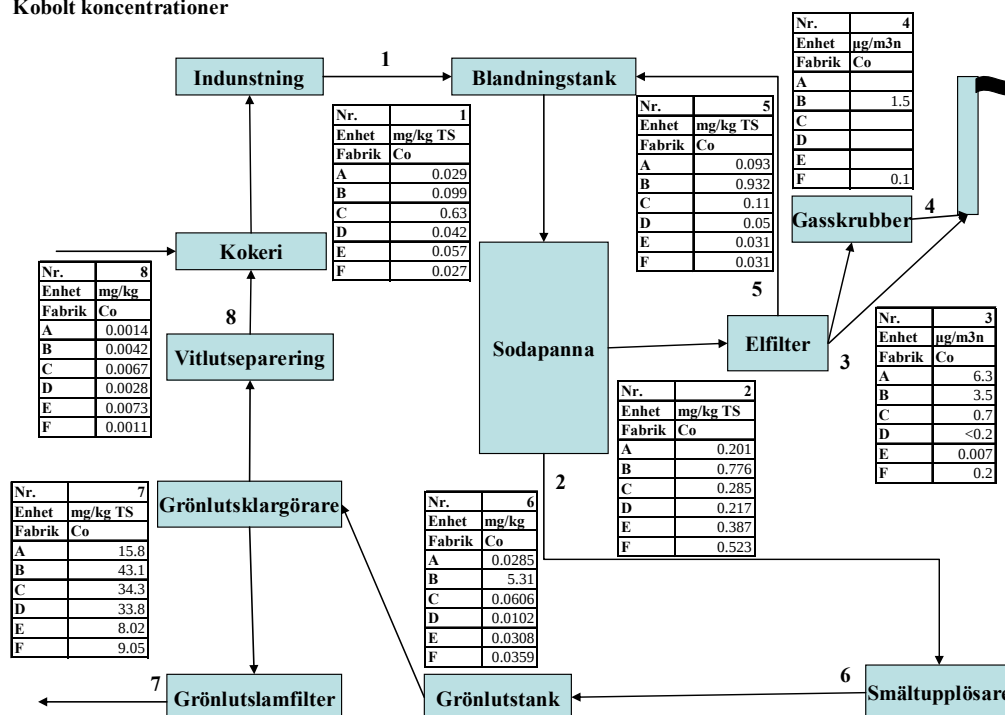
Arsenik koncentrationer



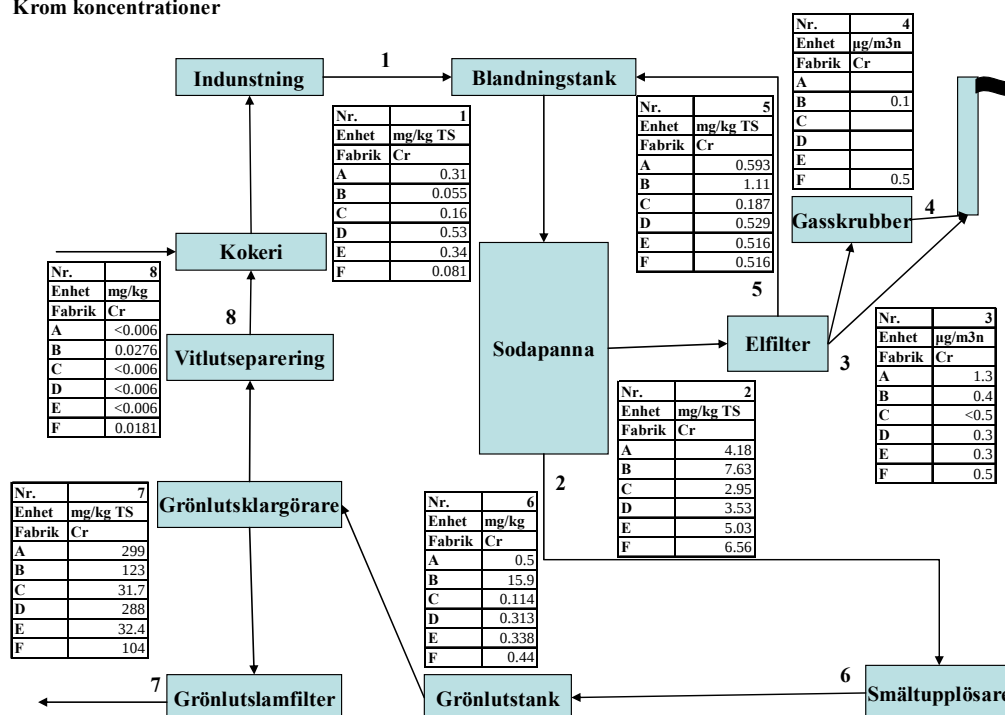
Kadmium koncentrationer



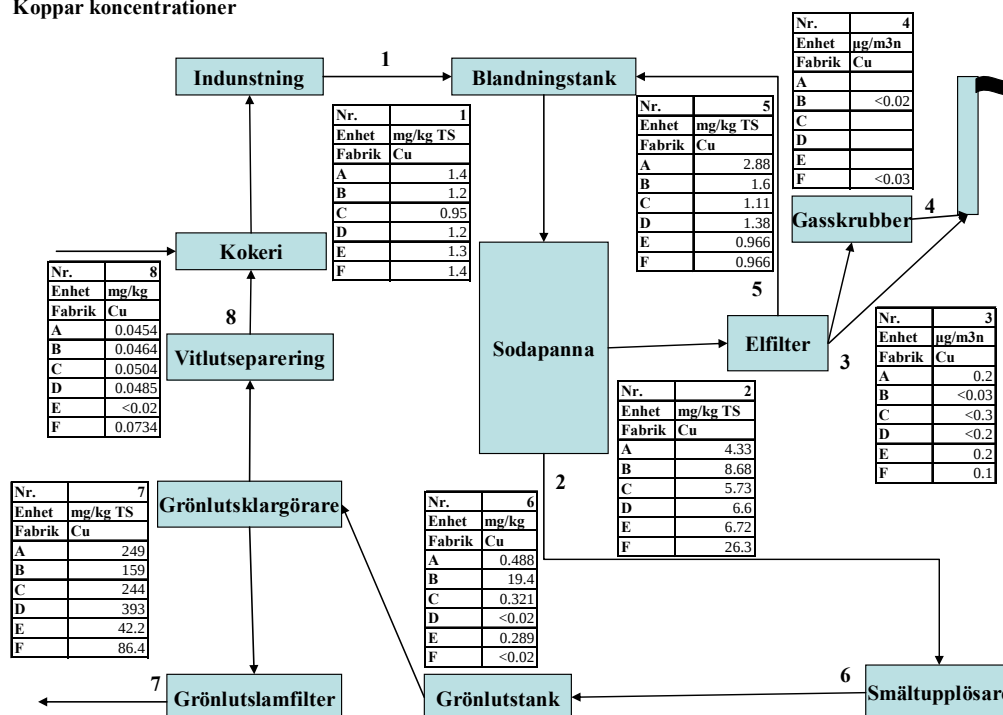
Kobolt koncentrationer



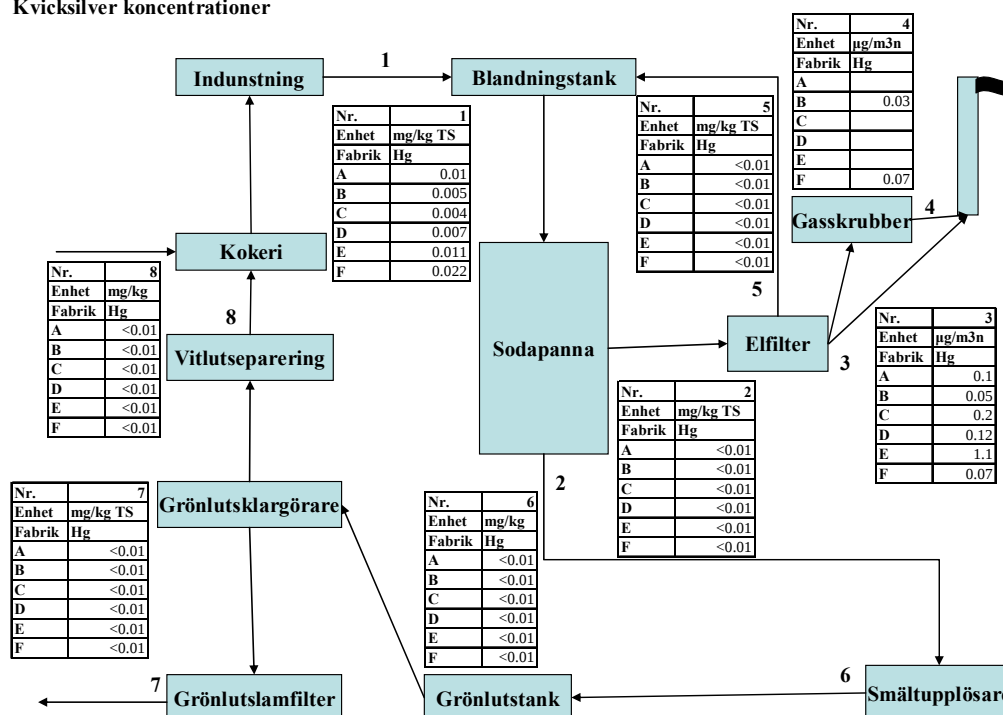
Krom koncentrationer



Koppar koncentrationer



Kviksilver koncentrationer



Mangan koncentration

The diagram illustrates the manganese concentration process in a steel plant. It shows the flow of materials through various stages, with associated manganese concentration data for different materials (A-F).

Stages and Associated Data:

- Grönlutsklargörare (7):**

Nr.	Enhet	mg/kg TS
A	24500	
B	20000	
C	17200	
D	33100	
E	2520	
F	7210	
- Vitlutseparering (8):**

Nr.	Enhet	mg/kg
A	1.07	
B	2.14	
C	1.82	
D	3.68	
E	2.21	
F	2.38	
- Kokeri:**

Nr.	Enhet	mg/kg TS
A	110	
B	65	
C	58	
D	60	
E	67	
F	54	
- Indunstning (1):**

Nr.	Enhet	mg/kg TS
A	110	
B	65	
C	58	
D	60	
E	67	
F	54	
- Blandningstank:**

Nr.	Enhet	mg/kg TS
A	59.6	
B	37.4	
C	34.5	
D	37.7	
E	35.1	
F	35.1	
- Sodapanna (2):**

Nr.	Enhet	mg/kg TS
A	243	
B	188	
C	128	
D	127	
E	156	
F	166	
- Elfilter (3):**

Nr.	Enhet	mg/kg TS
A	0.9	
B	3.5	
C	9.1	
D	5.2	
E	<0.3	
F	0.8	
- Gasskrubber (4):**

Nr.	Enhet	µg/m3n
A	2	
B	2	
C		
D		
E		
F	2.2	
- Smältupplösare (6):**

Nr.	Enhet	µg/m3n
A	0.9	
B	3.5	
C	9.1	
D	5.2	
E	<0.3	
F	0.8	
- Grönlutstank:**

Nr.	Enhet	mg/kg
A	42.5	
B	2060	
C	40.2	
D	21.5	
E	31.9	
F	32.7	
- Grönlutslamfilter (7):**

Nr.	Enhet	mg/kg TS
A	24500	
B	20000	
C	17200	
D	33100	
E	2520	
F	7210	

Nickel koncentrationer

The diagram illustrates the nickel concentration analysis process in a steel plant. The process flow is as follows:

- Indunstning** (Evaporation) feeds into **Blandningstank** (Mixing tank) at point 1.
- Blandningstank** feeds into **Sodapanna** (Soda boiler) at point 2.
- Sodapanna** feeds into **Elfilter** (Electrofilter) at point 3.
- Elfilter** feeds into **Gasskrubber** (Gas scrubber) at point 4.
- Gasskrubber** feeds into **Smältupplösare** (Melting dissolver) at point 6.
- Smältupplösare** feeds into **Grönlutstank** (Green liquor tank) at point 7.
- Grönlutstank** feeds into **Grönlutslamfilter** (Green liquor sludge filter) at point 8.
- Grönlutslamfilter** feeds into **Vitlutseparering** (White liquor separation) at point 8.
- Vitlutseparering** feeds into **Kokeri** (Coker) at point 8.
- Kokeri** feeds into **Indunstning** at point 8.

Each unit has associated analytical data tables for Nickel concentration:

- Indunstning**:

Nr.	Enhet	mg/kg TS
Fabrik	Ni	
A	0.92	
B	0.89	
C	1.3	
D	1.4	
E	0.57	
F	2.2	
- Blandningstank**:

Nr.	Enhet	mg/kg TS
Fabrik	Ni	
A	2.98	
B	2.56	
C	1.24	
D	1.13	
E	1.46	
F	1.46	
- Sodapanna**:

Nr.	Enhet	mg/kg TS
Fabrik	Ni	
A	4.34	
B	5.98	
C	4.37	
D	4.78	
E	3.02	
F	11.6	
- Elfilter**:

Nr.	Enhet	mg/kg TS
Fabrik	Ni	
A	0.1	
B	0.2	
C	0.2	
D	<0.1	
E	0.3	
F	0.2	
- Gasskrubber**:

Nr.	Enhet	µg/m ³ n
Fabrik	Ni	
A	0.6	
B		
C		
D		
E		
F	0.3	
- Smältupplösare**:

Nr.	Enhet	µg/m ³ n
Fabrik	Ni	
A	0.1	
B	0.2	
C	0.2	
D	<0.1	
E	0.3	
F	0.2	
- Grönlutstank**:

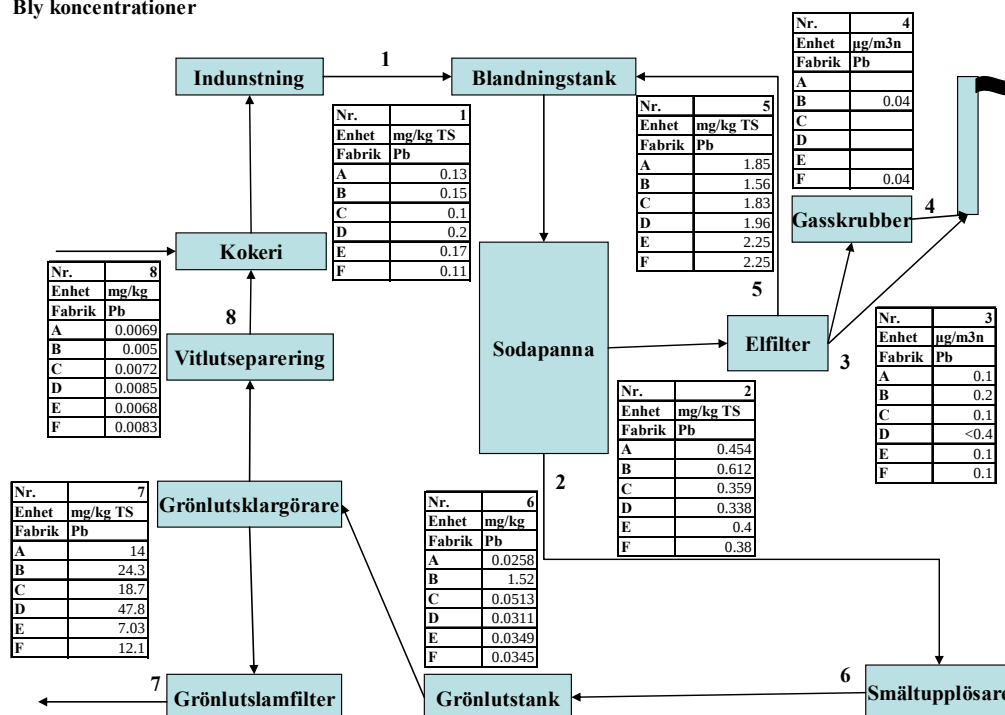
Nr.	Enhet	mg/kg
Fabrik	Ni	
A	0.507	
B	13.7	
C	0.71	
D	0.272	
E	0.3	
F	0.948	
- Grönlutslamfilter**:

Nr.	Enhet	mg/kg TS
Fabrik	Ni	
A	181	
B	124	
C	218	
D	483	
E	34.2	
F	184	
- Vitlutseparering**:

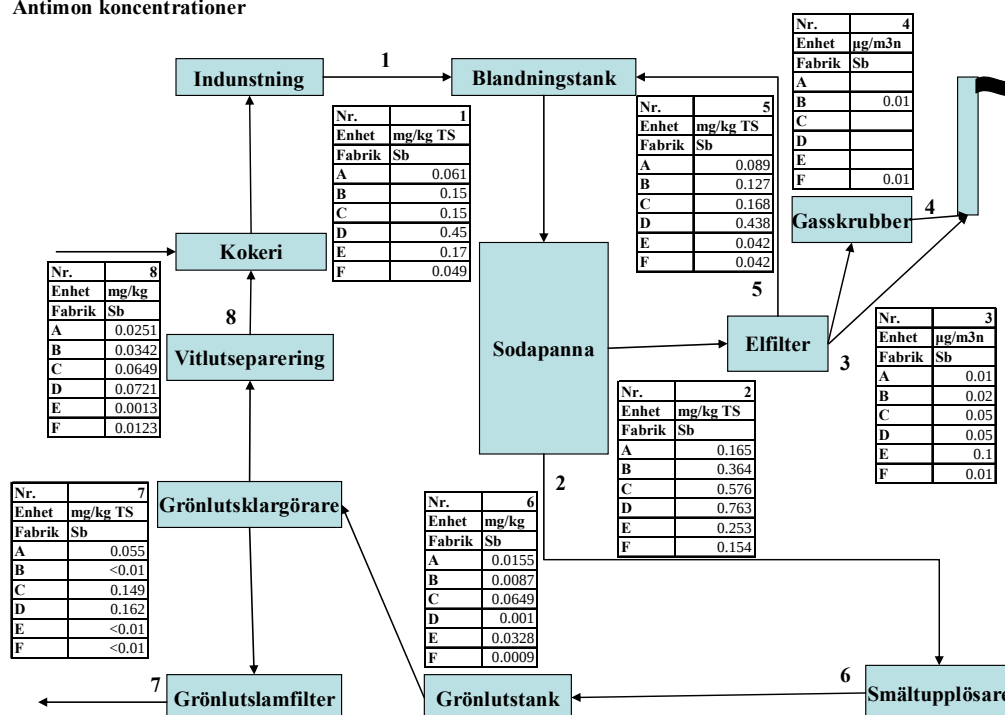
Nr.	Enhet	mg/kg
Fabrik	Ni	
A	0.34	
B	0.287	
C	0.579	
D	0.45	
E	0.131	
F	0.873	
- Kokeri**:

Nr.	Enhet	mg/kg
Fabrik	Ni	
A	0.34	
B	0.287	
C	0.579	
D	0.45	
E	0.131	
F	0.873	

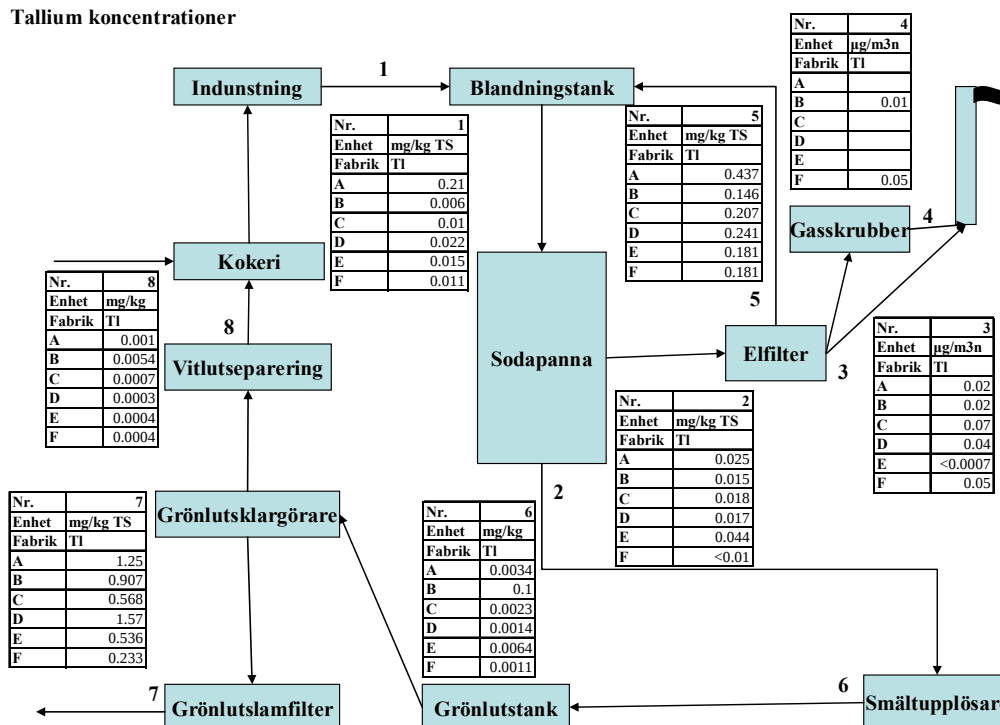
Bly koncentrationer



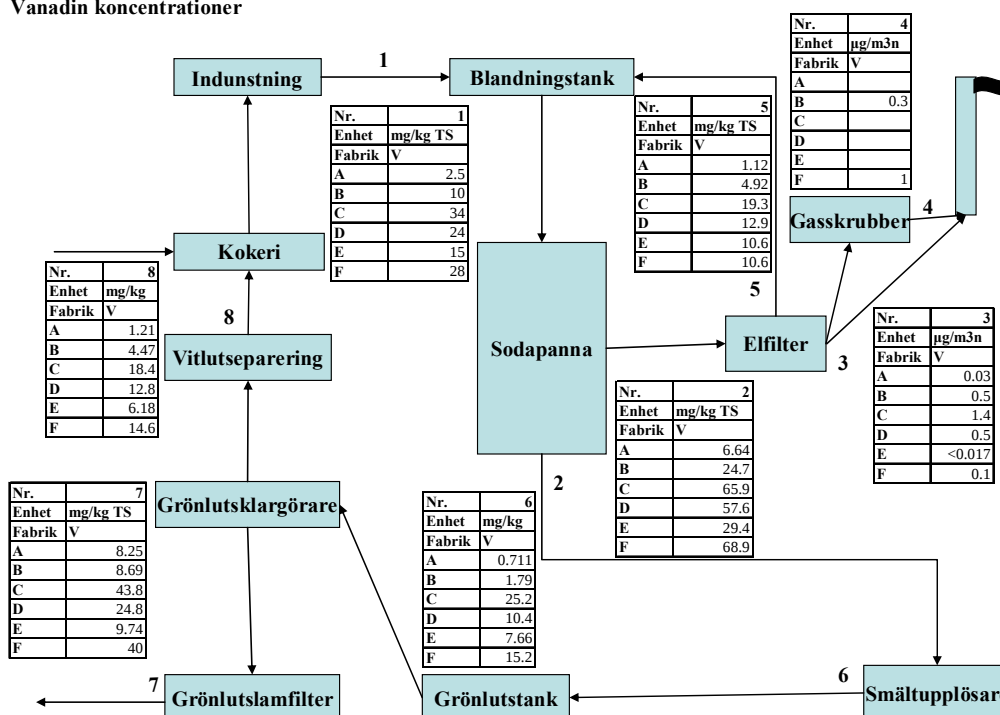
Antimon koncentrationer



Tallium koncentrationer

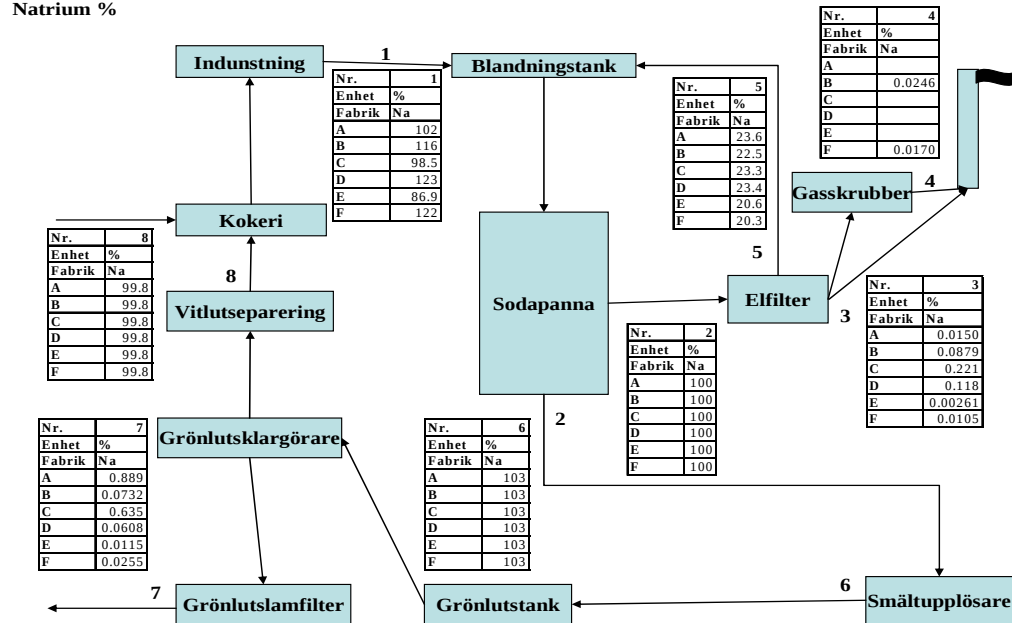


Vanadin koncentrationer

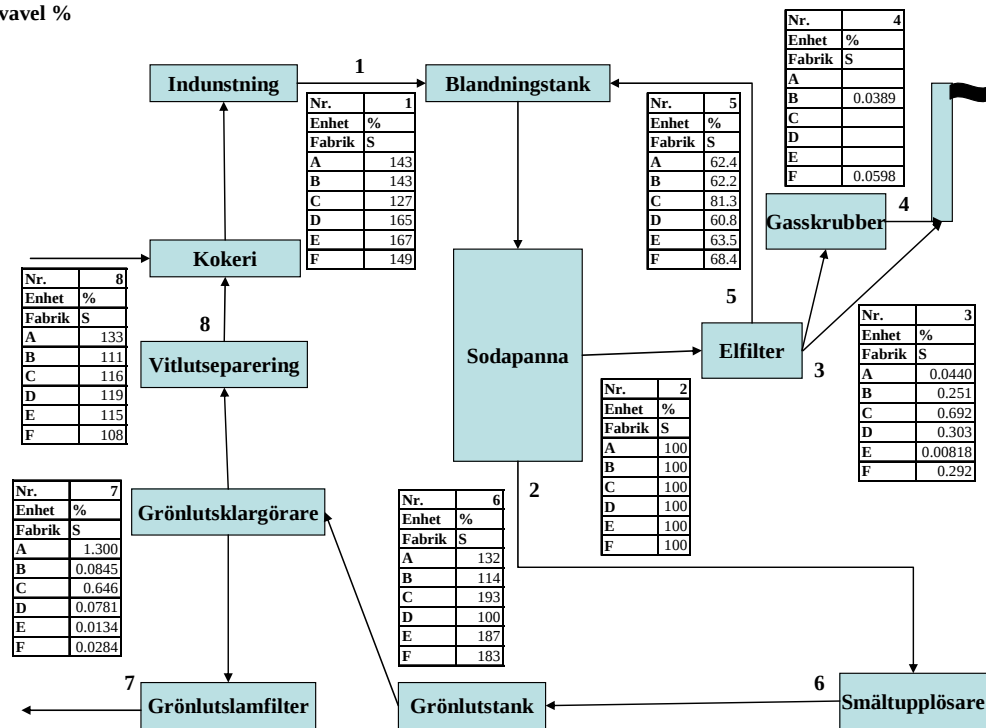


Bilaga 3: Procentuella fördelningen av de undersökta grundämnena i förhållande till smältaströmmarna på de åtta provställena

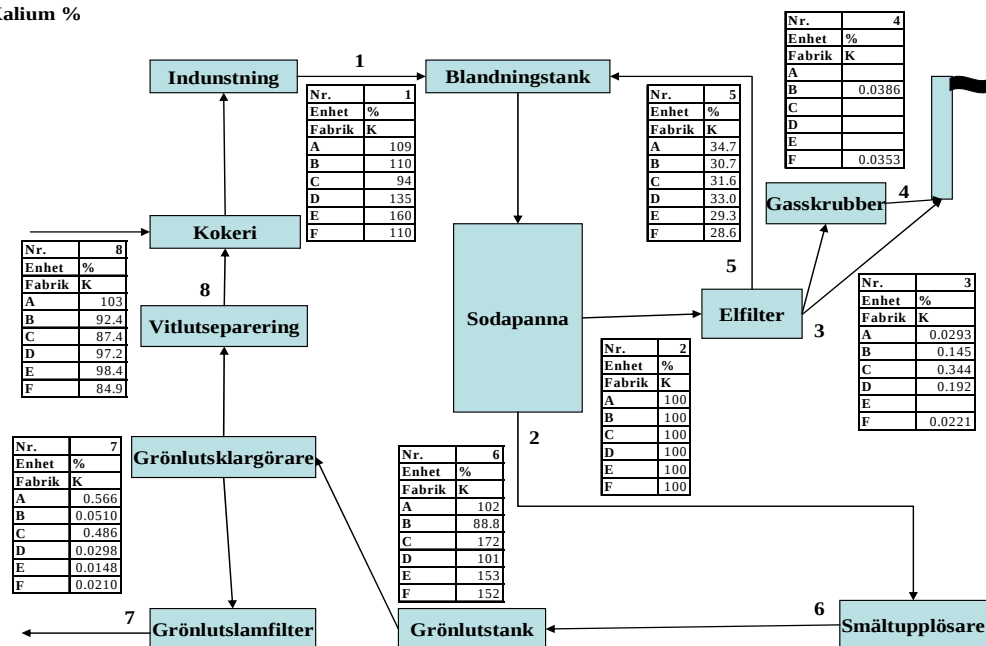
Natrium %



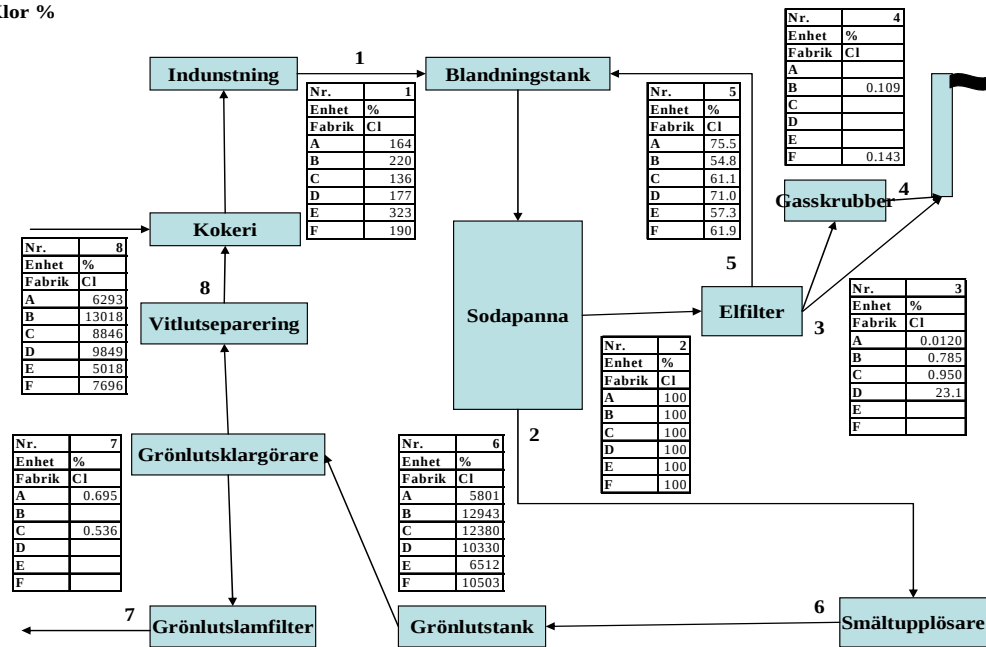
Svavel %



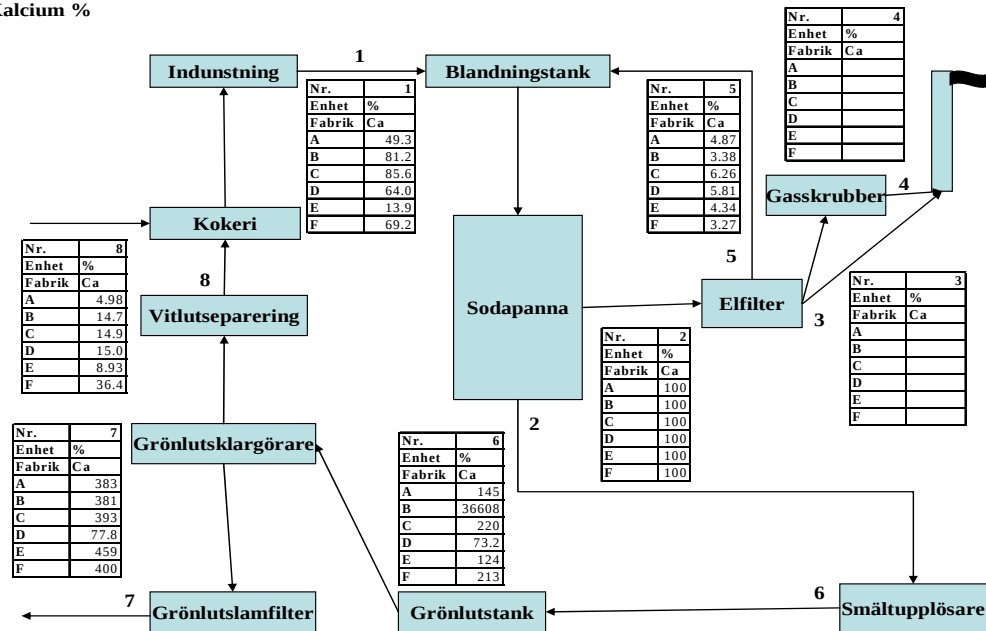
Kalium %



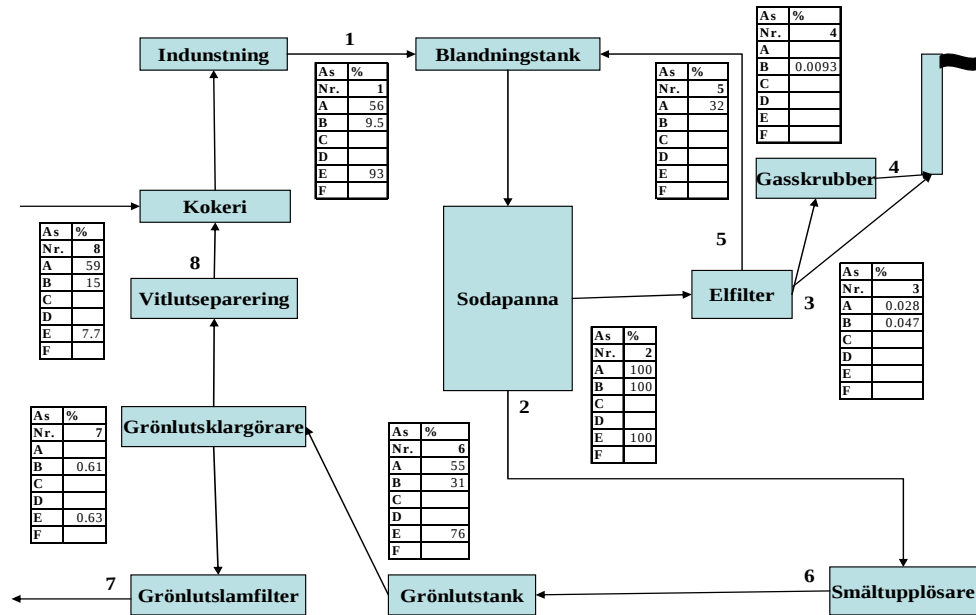
Klor %



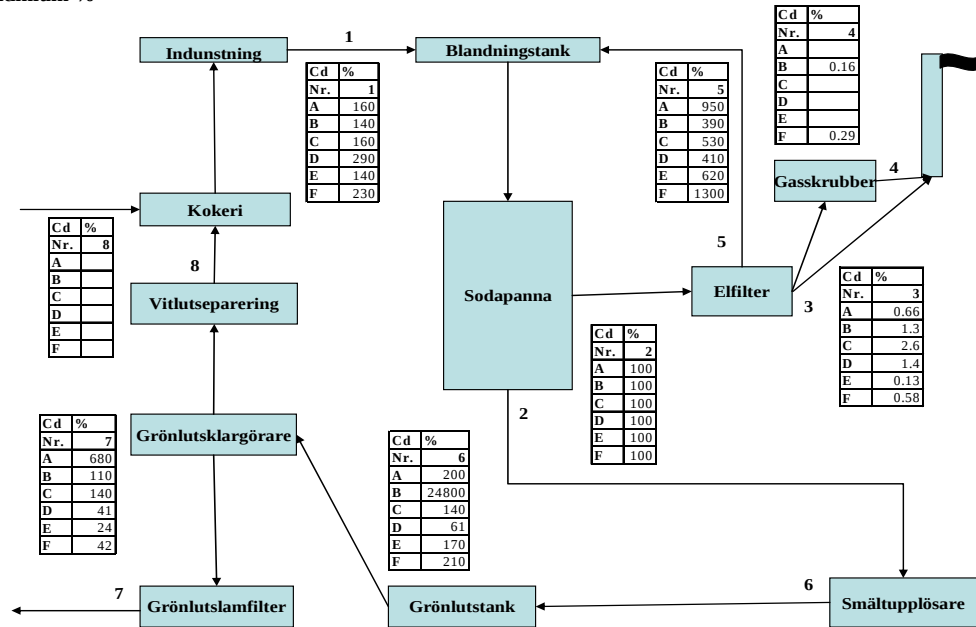
Kalcium %



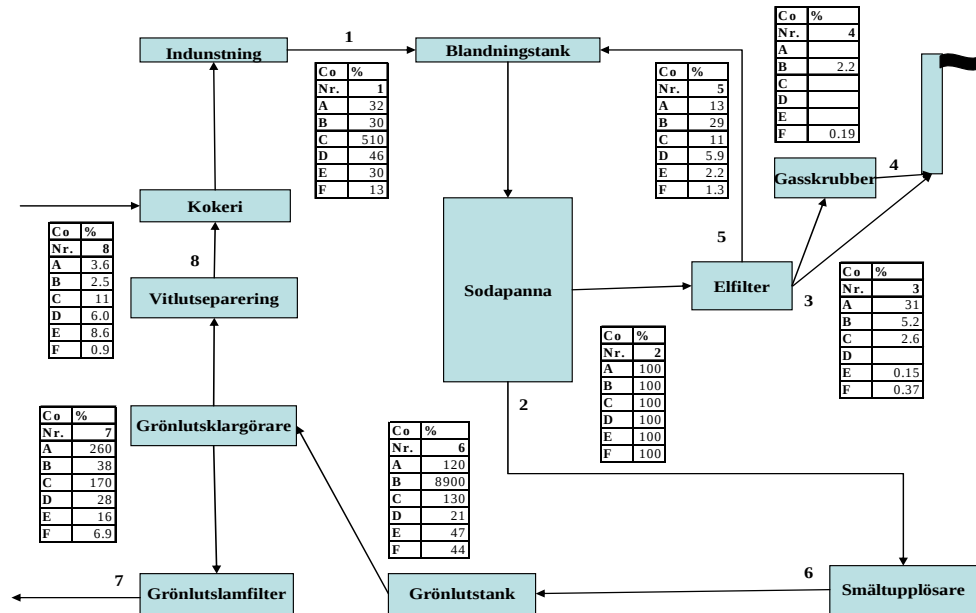
Arsenik %



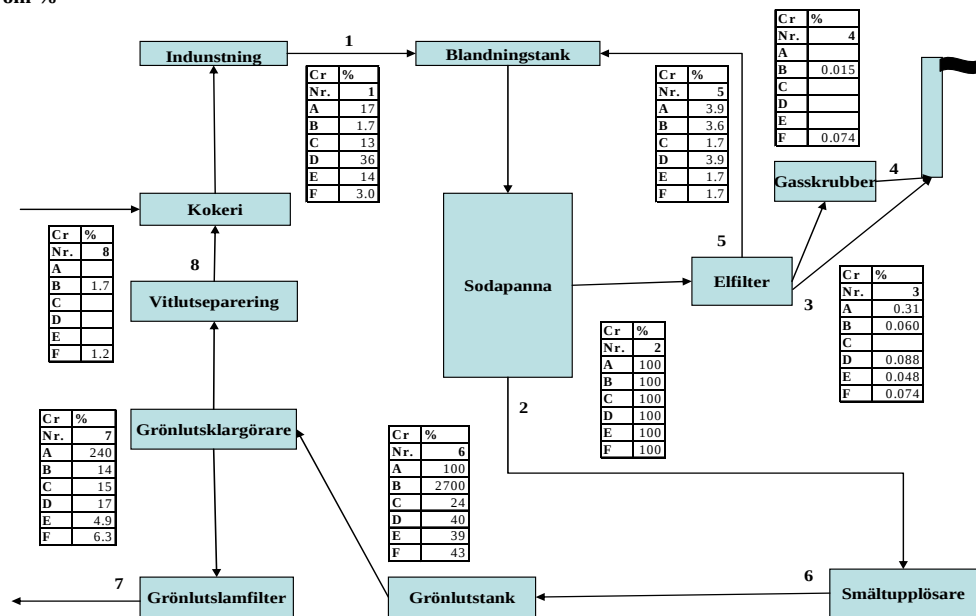
Kadmium %



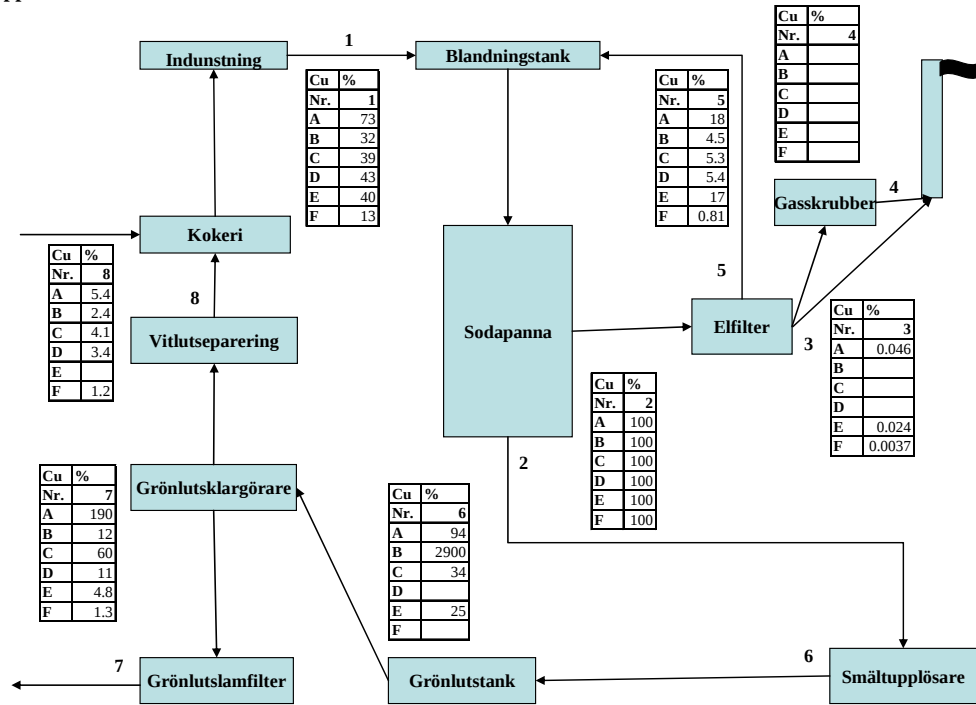
Kobolt %



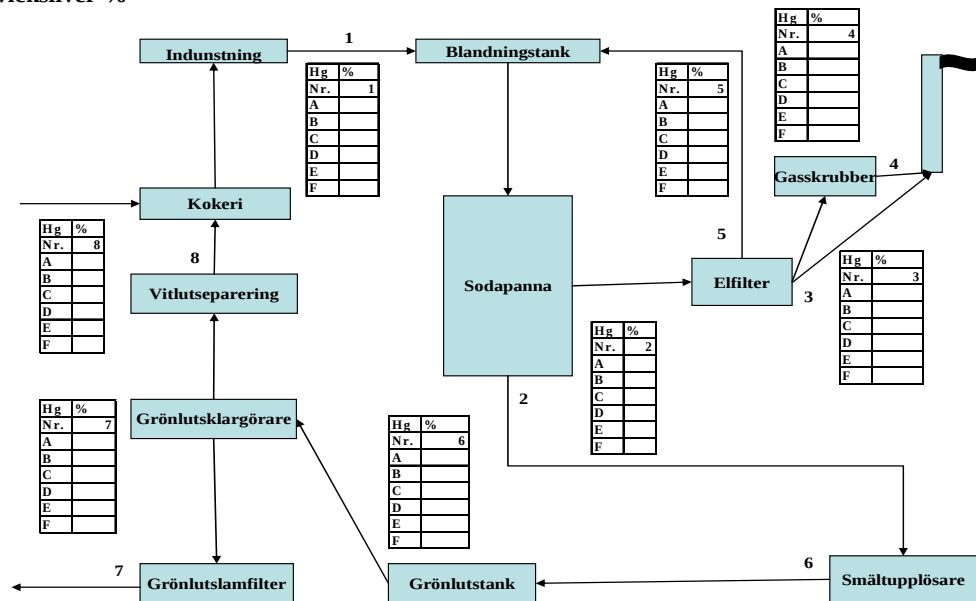
Krom %



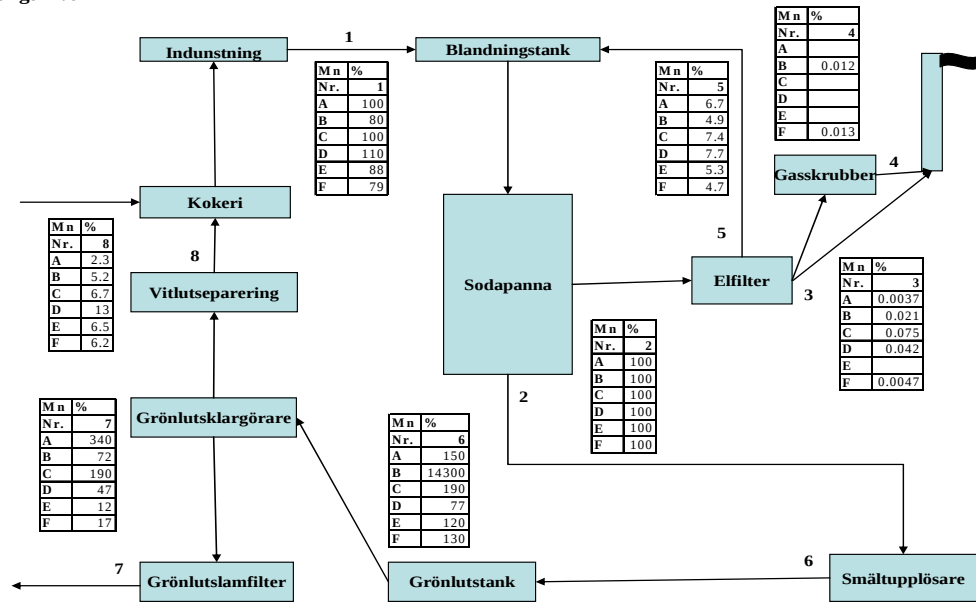
Koppar %



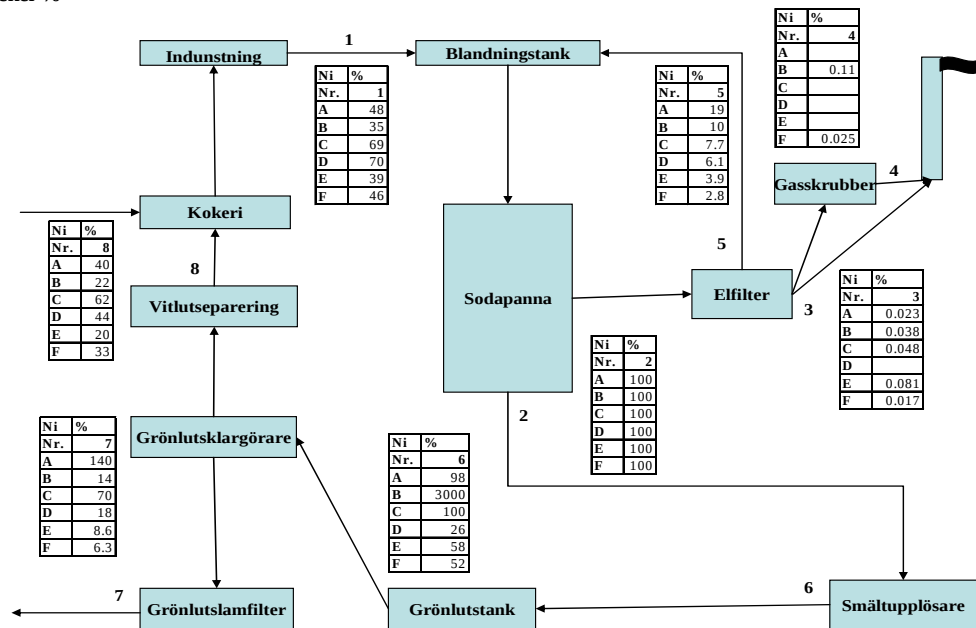
Kvicksilver %



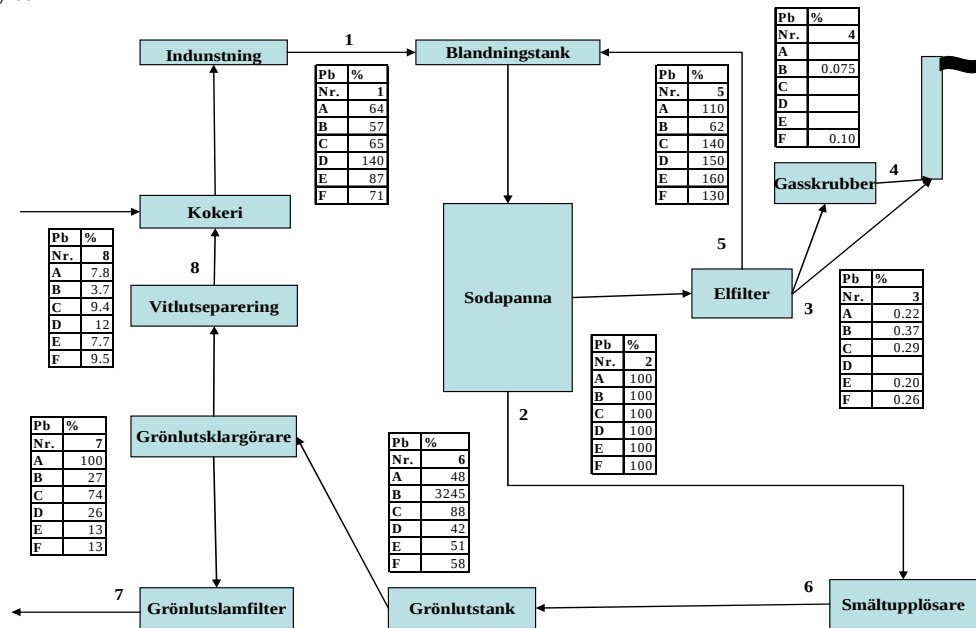
Mangan %



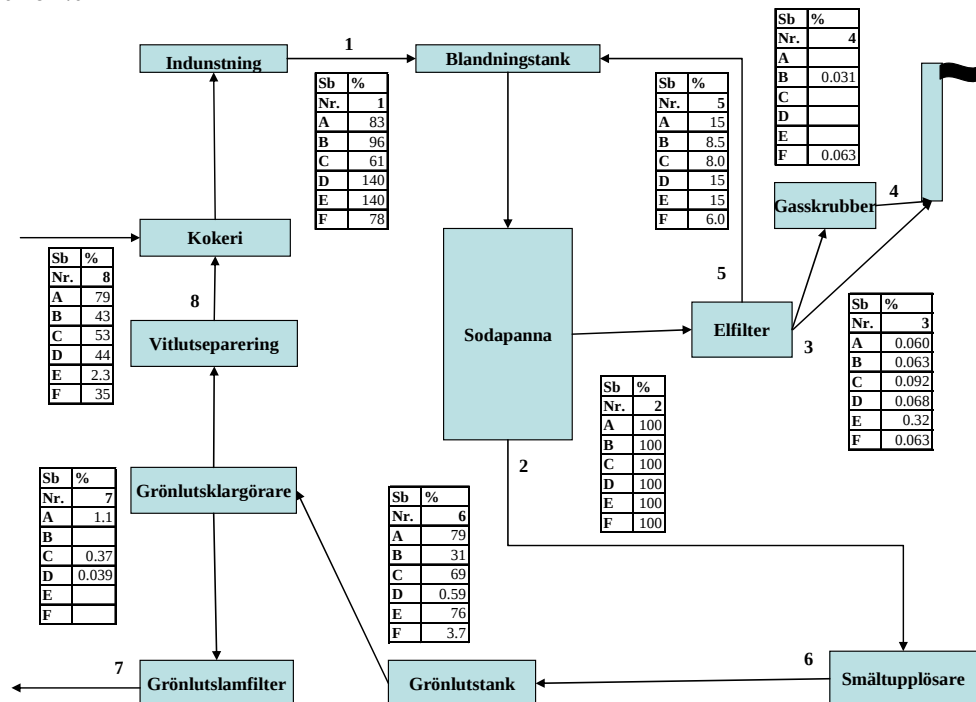
Nickel %



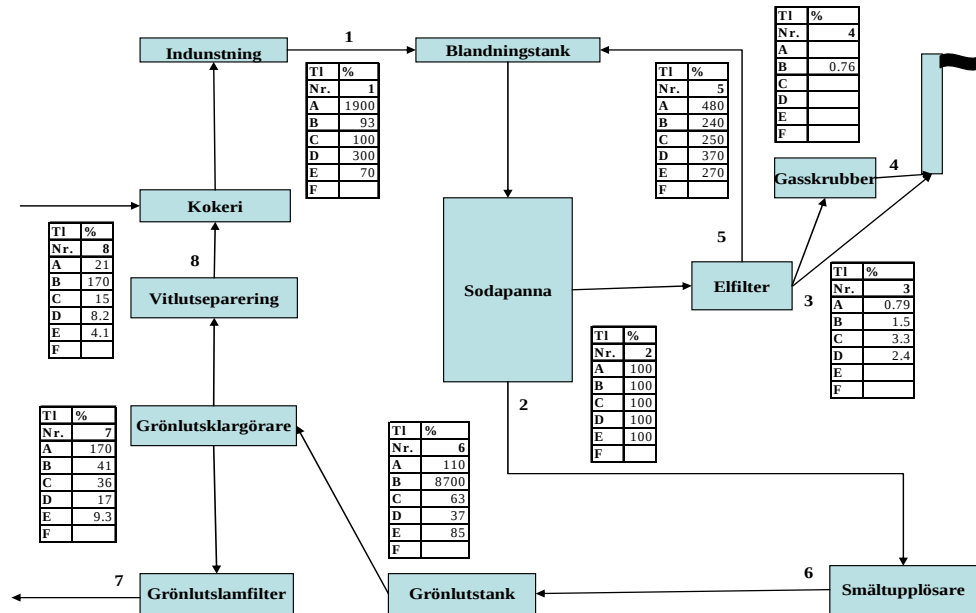
Bly %



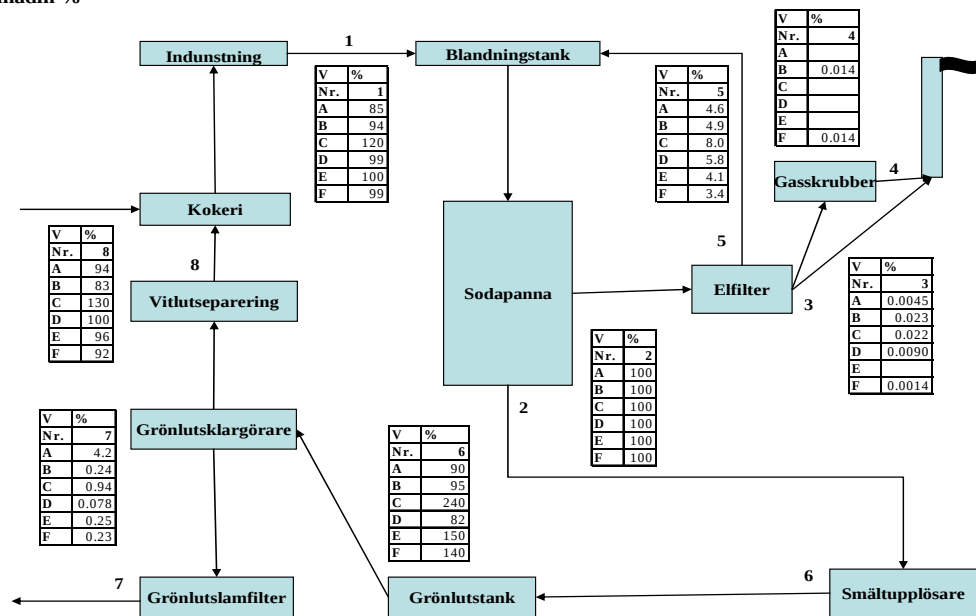
Antimon %



Tallium %



Vanadin %



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 26.1.2006, esitelmät
Sokos Hotelli Seurahuone/Laminating Papers Oy, Kotka
(16A0913-E0072) 18.1.2006

- 2/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2005
(16A0913-E0073) 30.3.2006

- 3/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 30.3.2006, If Vahinkovakuutusyhtiö Oy, Helsinki
Pöytäkirja (16A0913-E0074)

- 4/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1.-3.11.2006
Viking Line
(16A0913-E0075)

- 5/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan vastaanottokokeet
Materiaali- ja energiatase
Esa Vakkilainen, Pöyry Forest Industry Oy
(16A0913-E0078) 4.12.2006

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 25.1.2007, esitelmät
Kulttuurikeskus, Kemi / Oy Metsä-Botnia Ab, Kemin tehdas / Hotelli Cumulus Kemi
(16A0913-E0079) 12.1.2007
- 2/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuudet eri tehtailla
Paterson McKeough ja Eero Leppämäki, VTT (tutkimusraportti VTT-R-00513-07)
(16A0913-E0080) 22.1.2007
- 3/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Sähkösuodintuhkan puhdistus ja käsittely
Osa III, Kuljetusmuoto ja radioaktiivisuus
Kurt Sirén, 12.12.2006 (KCL työ 0522546)
(16A0913-E0081) 26.2.2007
- 4/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2006
(16A0913-E0082) 29.3.2007
- 5/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Ohje soodakattilan päästöjen laskentaan
(16A0913-E0084) 19.4.2007
- 6/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 29.3.2007, Alstom Finland Oy, Vantaa
Pöytäkirja (16A0913-E0085)
- 7/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan päästömittausten menetelmät
Pekka Jussila, Pöyry Forest Industry Oy
(16A0913-E0086), 14.6.2007
- 8A/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartläggning av tungmetallsfördelning i och omkring sex sodapannor
Freya Emilia Böök, diplomarbete, Åbo Akademi, 11.5.2007
(16A0913-E0087), 25.6.2007
- 8B/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattiloiden raskasmetallitaseet
Loppuraportti perustuen diplomityöhön,
Freya Böök, Jukka Konttinen, Mikko Hupa, Åbo Akademi, 5.12.2006
(16A0913-E0088), 25.6.2007