

NCG-järjestelmien turvallisuusauditointi, syntyvät hajukaasumäärät ja koostumukset, tyypilliset onnettomuuteen johtavat syyt – prosessikonseptitarkastelut, LUT – loppuraportti 22.8.2018



PROJEKTIRAPORTTI

**NCG-järjestelmien turvallisuusauditointi, (syntyvät
hajukaasumäärät ja koostumukset), tyypilliset onnettomuuteen
johtavat syyt - prosessikonseptitarkastelut**

Soodakattilayhdistys ry

22.08.2018

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto
nuorempi tutkija Kirsi S. Hovikorpi
professori Esa Vakkilainen



SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	3
2	Tavoitteet	3
3	Perusteet hajukaasumäärien syntyyn, rikkipitoisuuksiin ja analyyseihin sellutehtaan eri prosessiosastoista	4
4	Tyypilliset hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmät	6
5	Kirjallisuudesta löytyneet erilaiset hajukaasuonnettomuudet	7
6	Hajukaasukattiloiden ja soihtujen toiminta	8
7	Hajukaasupäästöjen syitä	8
7.1	Keittämö	8
7.2	Avoin laimeiden keräily	9
7.3	Yli- ja alipainesuojat sekä lauhteenpoistot	9
7.4	Haihduuttamon tyhjökaivo	10
7.5	Likaislauhteiden käsittely	10
7.6	Haihduuttamon likaislahdesäiliö	10
7.7	Lipeän paisunta haihduuttamoalueella	11
7.8	Polttolipeäsäiliö ja vahvamustalipeäsäiliö	11
7.9	Sellutehtaan jätevedenpuhdistamo	12
7.10	Soodakattilan liuottajan höngät	12
7.11	Laimeat hajukaasut soodakattilan eri ilmatasoille	12
7.12	Hajukaasujen esilämmittimien lämmönsiirtopintojen likaantuminen	12
7.13	Lauhteiden pääsy soodakattilaan	13
7.14	Hajukaasupesurin lämmönsiirtimen likaantuminen	13
7.15	Kaustistamon laimeat hajukaasut	14
7.16	Kuitulinjan laimeat hajukaasut	14
7.17	Mäntyöljykeittämön höngät	14
7.18	Hakesiilon höngät	14
7.19	Tärpätti	15
7.20	Laimeiden hajukaasupesureiden lauhteet	15
7.21	Haihduuttamon käyntiinajo	16
7.22	Soodakattilan väkevien polttimen ongelmat	16
7.23	Varapolttopaikkojen häiriöt	16
8	Haastatteltavien toiveita	17
	LIITE 1: ENV9281 Burgess Tom and Young Randy, 1992, Explosive Nature of Noncondensable Gases	18
	LIITE 2: 10APR06 LAUTKASKI, RISTO, REAPPRAISAL OF ROLE OF TURPENTINE VAPOR IN NONCONDENSIBLE GAS EXPLOSIONS, APRIL 2010 TAPPI JOURNAL	18
	LIITE 3: 2017 ICRC Estimation of Amounts and Collection Degrees of Modern Pulp Mill NCG Flows presentation	18
	LIITE 4: 2017 ICRC Estimation of Amounts and Collection Degrees of Modern Pulp Mill NCG Flows Final	18
	LIITE 5: SKY päivät LUT Hovikorpi 02112017	18
	LIITE 6: Finnish Recovery Boiler committee days LUT Hovikorpi 02112017 in English	18



1 JOHDANTO

Suomen Soodakattilayhdistys on aiemmin laatinut ohjeen ”Hajukaasujen polttosuositus, revisio B 29.10.2013”. Ohjeen tarkoitus on ollut edistää väkevien ja laimeiden hajukaasujen turvallista polttoa ja käsittelyä soodakattiloilla.

Raportin laatimisen jälkeen on eri tehtaissa tullut ilmi vakavia tilanteita mm.

- ”Stora Enson Kemin tehtaalla hajukaasuräjähdyks – kuului kilometrien päähän.” Kaleva 29.6.2016
- ”Stora Enson Veitsiluodon tehtaalla rikkivetyvuoto, viisi kaasulle altistunutta sairaalaan”. Kaleva 07.11.2016

On selvää, että nykyiset pelkät poltto-ohjeet, jotka käsittelevät vain normaalikäyttöä eivät ole riittäviä estämään poikkeustilanteista tai toimintahäiriöistä johtuvia vaaratekijöitä.

Lappeenrannan Teknillisen Yliopiston Energiatekniikan osasto on tässä projektissa avustanut Soodakattilayhdistystä hajukaasujärjestelmien turvallisuuden parantamiseen tähtäävässä työssä. Projektin johtoryhmänä on toiminut yhdistyksen Ympäristötyöryhmä jota kiitämme kommentteista ja tuesta.

2 TAVOITTEET

Tämän työn tarkoituksena oli luoda pohja tulevaisuudessa tehtävälle suositusraportille. Suositus tähtää koko sellutehtaan hajukaasujärjestelmien mahdollisten vaaratilanteiden tunnistamiseen ja sen laatii Soodakattilayhdistyksen valitsema, tehtaiden edustajista ja alan toimijoista koostuva ryhmä. Suosituksen osana tehtävässä turvallisuusauditoinnissa oli samalla tarkoitus selvittää mistä, miten paljon ja millä pitoisuuksilla moderneilla tehtailla hajukaasuja syntyy ja miten eri osastoilla hajukaasuja käsitellään ennen polttoon johtamista. Lisäksi oli tarkoituksena miettiä onko erilaisilla keräilytavoilla keräilyprosessista syntyviä, niille tyypillisiä vaaratyyppejä.

Tässä loppuraportissa luodaan yhteenveto työssä tehdyistä hajukaasutarkasteluista. Erityisesti tarkoituksena oli selvittää tarvittavin osin seuraavaa

1. (Esitetään perusteet hajukaasumäärien syntyyn, rikkipitoisuuksiin ja analyysihin sellutehtaan eri prosessiosastoista.)
2. Kartoitetaan tyypilliset hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmät.
3. Dokumentoidaan kirjallisuudesta erilaisia hajukaasuonnettomuuksia.
4. Selvitetään hajukaasukattiloiden ja soihtujen toimintaa.
5. Dokumentoidaan syitä miksi ja mistä hajuja on päässyt ”karkuun” tehtailta.

Suomen Soodakattilayhdistyksen hajukaasujen polttosuosituksessa 29.10.2013, rev B sanotaan:



”Tämä suositus ei yritä yhtenäistää hajukaasujärjestelmien rakennetta tai pakottaa käyttäjiä tai valmistajia samanlaisiin laitteisiin tai prosessiratkaisuihin. Suosituksessa esitetään perustietoutta, jota voidaan käyttää suunnittelun, valmistuksen ja käytön apuna.

Tarkoituksena on kehittää suositusta edelleen ja tästä syystä mahdolliset huomiot virheistä, parannusehdotuksista ja kokemuksista pyydetään lähettämään Soodakattilayhdistyksen sihteeristölle.”

Myös tämän raportin selvityksissä pyrittiin katsomaan tehtaita ja toteutettuja prosessiratkaisuita avoimin mielin. Haasteeksi sellutehtaiden hajukaasujen käsittelyssä ja polttojärjestelmissä osoittautui tehtaiden mahdollisesti eri vuosikymmenien aikana toteutetut hajukaasukeräilyjärjestelmien suunnittelut ja toteuttaminen. Etenkin, kun modifioidaan olemassa olevaa hajukaasujärjestelmää, oli se sitten vanhaa tai uudempaa suunnittelua, esim. tehtaan kapasiteetin nousun tarpeesta tai ympäristövaatimusten tuomien suljetumpaan keräilyyn tarvittavien vaatimusten mukaan.

3 PERUSTEET HAJUKAASUMÄÄRIEN SYNTYYN, RIKKIPITOISUUKSIIN JA ANALYYSIIN SELLUTEHTAAN ERI PROSESSIOSASTOISTA

Uusia laajamittaisia keräilykohteiden mittauksia ei suomalaisilla sellutehtailla ole juurikaan 1990-luvun huippuvuosien jälkeen tehty. Myöskään julkaistua dataa ei uusista korkean polttoliipeän kuiva-ainepitoisuuden omaavista 2000-luvun tehtaista ole saatavilla. Kirjallisuustietous perustuu pääosin 1960-80-luvulla suoritettuihin mittauksiin ja osalta tehtaista löytyy 1990-luvulla suoritettuja mittaus tuloksia, jolloin polttoliipeän kuiva-ainepitoisuudet ovat olleet 65 ... 75%. Ainoastaan yhdeltä tehtaalta on saatavana mittausdataa 2010-luvulla toteutettuna, mutta sitäkin on vain rajalliselta osalta tehtaan hajukaasujen keräilykohteista.

Tehtailla suoritettujen vanhojen mittaus tulosten perusteella on alettu työstämään järjestelmällistä listaa hajukaasujen mittauskohteista tulevaisuudessa mahdollisesti tehtäviä hajukaasumittauksia varten. Näin saadaan mittausdataa ja analyysijä tutkimuksia varten samoista suhteellisen vertailukelpoisista prosessikohdista. Yhdelle projektiin osallistuvalla tehtaalla käytiin merkitsemässä laimeiden hajukaasujen mahdollisia keräilykohteita eri tehdasosastoilta, tarkoituksena suorittaa mittauksia vuoden 2018 ... 2019 aikana.

Soodakattilayhdistyksen hajukaasujen ohjeistukseen tulee korjata väärä tärpätin liekin etenemisnopeus $154 \text{ m/s} \rightarrow 0.62 \text{ m/s}$. Täpätistä on tehty selvitys (LIITE 2), jossa selvityksen tekijä löysi virheellisesti ilmoitetun täpätin liekin etenemisnopeuden lähteen (LIITE 1) juurisyyt.

Parametrit, joita hajukaasumittauksien lisäksi suositellaan kerättävän mittaus tilanteissa:

- mittausajankohdan keittämön sellutuotanto
- puulaji(t) ja suhde
- kappa
- sulfiditeetti



- metanolisaanto
- tärpättisaanto
- mitattavien lipeäsäiliöiden lipeän analyysit ja prosessi-arvot
- likaislauhteista analyysit
- metanolista analyysi
- mustalipeän kuiva-ainepitoisuus

Prosessista tarvittavat tiedot, joita yleensä toivotaan tarkentavina lähtötietoina:

- keitintyyppi
- hakesiilon tyyppi, hakesiilon hönkien käsittely ja selvitys, onko hakesiilo laimeiden hajukaasujen keräilyssä
- paisunnan höyryjen johtaminen ja käsittely
- paisunnan/pasutuksen höyryjen lauhduttimen tyyppi ja toiminta
- tärpätindekantointi ja sen toimivuus, tärpätindekantoinnin likaislauhteiden keräily ja johtaminen eri tilanteissa, prosessilämpötilat
- muuta keittoon liittyvää, jolla merkitystä TRS-jakeiden syntyyn, tärpätin irtoamiseen, metanolin muodostumiseen
- onko likaislauhteiden käsittelyä
- onko metanolin nesteytyslaitosta
- minne hyödynnetään eri lauhdejakeita (A-, B- ja C- eli likaislauhde) eri osastoilla, kytkennät
- onko tarvetta lipeän lämpökäsittelylle korkeamman kuiva-aineen omaavan mustalipeän viskositeetin laskemiseksi?
- onko paineellinen vai vapaasti hengittävä polttolipeäsäiliö
- onko happivaiheen puskusäiliö kuitulinjan laimeiden hajukaasujen keräilyssä

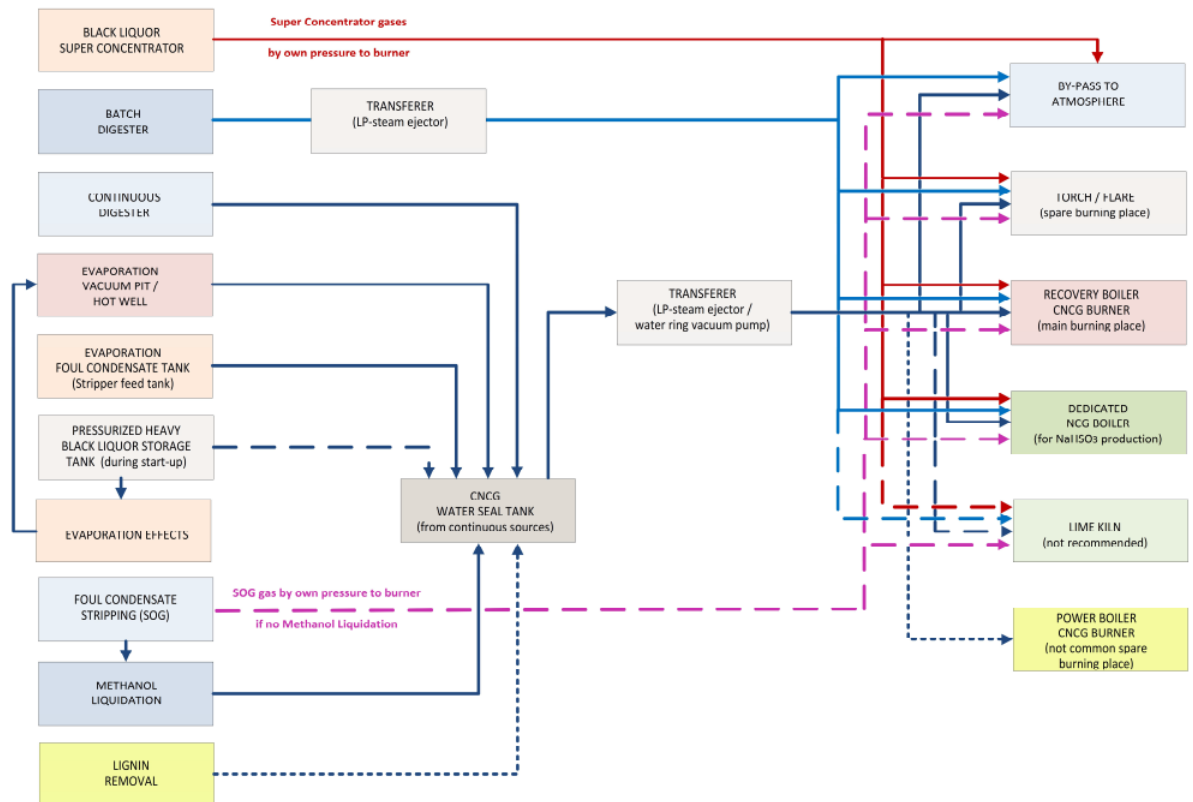


4 TYYPILLISET HAJUKAASUJEN KERÄILY- JA KÄSITTELYJÄRJESTELMÄT

Projektissa tehtyjen tehdaskäyntien myötä kartoitettiin tehtaiden nykyisiä hajukaasunkeräily- ja käsittelyjärjestelmiä. Joidenkin tehtaiden nykyiset tekniset ratkaisut käytiin useamman kerran läpi, minkä lisäksi paneuduttiin myös operointi- ja seurantatapoihin.

Projektiin liittyen pidettiin kansainvälisessä ICRC2017 konferenssissa esitys nykyaikaisen sellutehtaan hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmästä, joka toimii myös runkona tarkemmille ja syvällisemmille hajukaasuihin liittyville tutkimuksille Kirsi Hovikorven jatko-opintoihin liittyen. Tämän raportin liitteenä on seminaariesitys (LIITE3) ja siihen tehty englanninkielinen julkaisu (LIITE4).

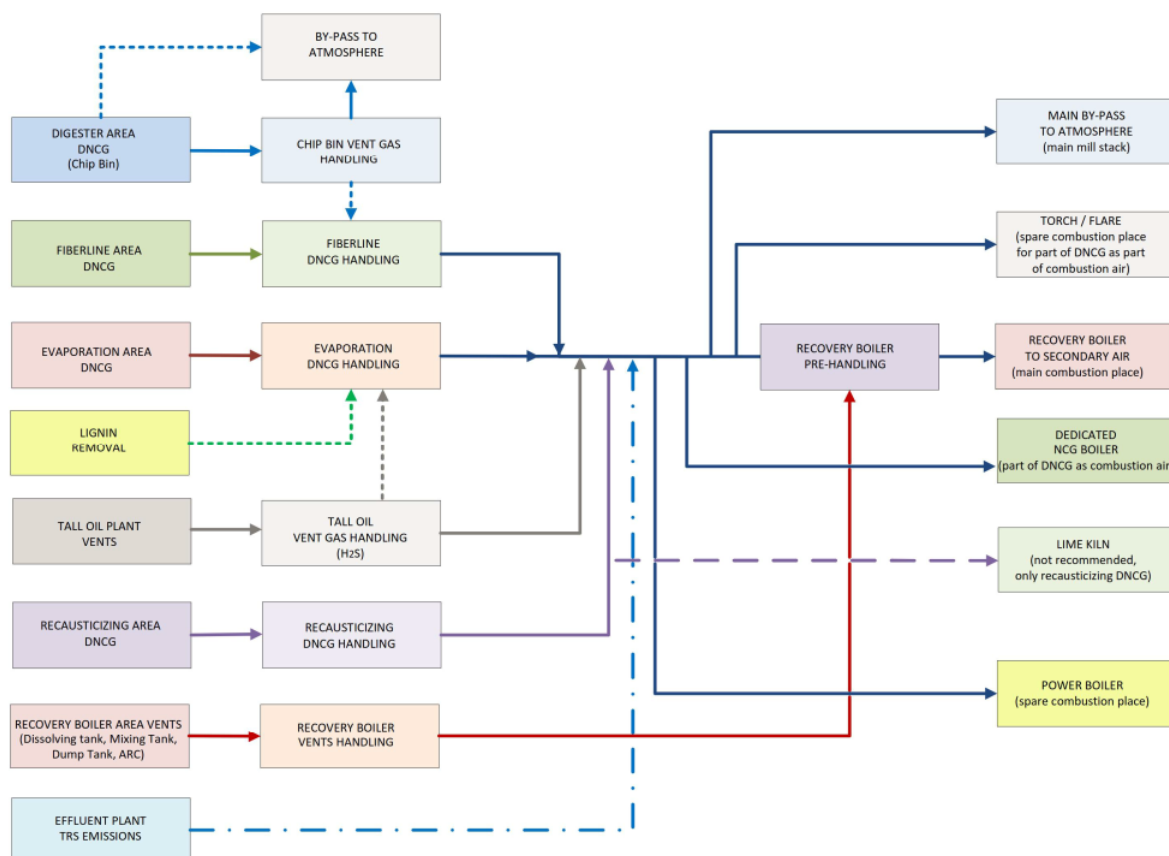
Kuvassa 1 on esitetty nykyaikaisen sellutehtaan väkevien hajukaasujen keräilykohteita, keräilylaitteita ja eri polttopaikkamahdollisuuksia.



Kuva 1 Väkevien hajukaasujen keräily ja kaasujen käsittely nykyaikaisessa sellutehtaassa.



Kuvassa 2 on esitetty nykyaikaisen sellutehtaan laimeiden hajukaasujen keräilykohteita osastoittain, kaasujen käsittelyvaiheita ja eri polttopaikkamahdollisuuksia.



Kuva 2 Laimeiden hajukaasujen keräily ja kaasujen käsittely nykyaikaisessa sellutehtaassa.

5 KIRJALLISUUDESTA LÖYTyneet ERILAISET HAJUKAASUONNETTOMUUKSET

Varsinaisesti tieteellisestä kirjallisuudesta ei ole vielä löytynyt hajukaasujen onnettomuuksista kerrottua aineistoa. Onnettomuustietoa on löytynyt Soodakattilayhdistyksen Hajukaasujen polttosuosituksista, eri yhdistyksien seminaarien esiintymisaineistoista sekä TUKES:n julkisista onnettomuusraporteista. Onnettomuustiedoista pidettiin esitys yhdistyksen soodakattilapäivillä 02.11.2017 (LIITE 5). Englanninkielinen esitys lähetettiin myös Sweden Norway Recovery boiler committéen sihteeri Kajsa Fougnerille (LIITE 6).



6 HAJUKAASUKATTILOIDEN JA SOIHTUJEN TOIMINTA

Tehdaskäynneillä käytiin läpi lyhyesti olemassa olevien hajukaasukattiloiden ja soihtujen toimintaa. Tehtaiden hajukaasujärjestelmille oli useita eri laitetoimittajia. Haastatteluissa tuli esille, että jotkut tehtaat eivät välttämättä halua omista prosesseistaan kertoa syvällisesti.

Soihtujen osalta tehtailla, joilla on soihtu, toimii soihtu joko pelkille väkeville hajukaasuille varapolttopaikkana tai väkevien lisäksi myös tehtaan laimeille hajukaasuille varapolttopaikkana.

Soihdut eivät ole millään tehtaalla koko ajan päällä. Joissakin tehtaissa on minimoitu soihdun käynnistyksen ja hajukaasujen käynnön välistä aikaa pitämällä soihdun palamisilmapuhallin koko ajan päällä ja minimikierroksilla. Tällä toiminnolla pitkäkestoinen tuuletussekvenssiosio voidaan hypätä yli soihdun käynnistyksessä (automatisoitu) ja nopeuttaa näin soihdun polttimen käynnistysaikaa jolla saadaan minimoitua hajukaasujen mahdollista ulosajoaikaa. Lisäksi jatkuva palamisilmalla tuuletus pitää soihdun sisuskalut kuivana.

Joillakin tehtailla väkeviä hajukaasuja voidaan myös pantata putkistossa tietyn aikaa, kun kääntö soihdulle on mahdollista. Tämä edellyttää koko väkevien keräilyn suunnittelua siten, että kaasun panttaus on koko keräily- ja siirtoputkiston ja laitteiston mahdollisena paineen nousuna huomioitu.

Soihtutoimittajia on haastatelluilla tehtailla ollut pääsääntöisesti kahta eri toimijaa. Joillakin tehtailla on kokemusta historian saatossa molemmista toimijoista. Tehtailla on myös erityyppisiä soihtuja käytössä: ulkovaipan jäähdytys on hoidettu joko pakkojäähdytyksellä tai luonnonvetojäähdytyksellä. Jos soihdun poltin sijaitsee rakennuksen sisätiloissa, on kyseessä pakkojäähdytteinen, ja jos soihtu sijaitsee täysin ulkona, on kyseessä yleensä luonnonvetojäähdytteinen ulkovaippa.

Hajukaasukattiloiden toimintaa ei tässä raportissa käydä läpi, vaikka useammalla haastatelluista tehtaista erillinen väkevien hajukaasujen kattila olikin.

7 HAJUKAASUPÄÄSTÖJEN SYITÄ

Tehdaskäyntien yhteydessä keskusteltiin hajukaasupäästöistä, päästöjen taajuudesta, mahdollista syistä ja pyrittiin myös kartoittamaan ja tekemään ajotapaan sekä asetusarvoihin muutoksia tehdaskäyntien aikana tilanteen parantamiseksi.

7.1 Keittäminen

Keittämön väkevien hajukaasujen keräilystä tulevat painepiikit pääsääntöisesti nousi muutamalla tehtaalla selkeäksi päästöjen juurisyyn aiheuttajaksi. Painepiikkejä syntyy mm. keittimen paisunta/pasutushöyryjen lauhdutuksen riittämättömyydestä, säätöpiirin hitaudesta, lauhduttimen lauhdelastiin joutumisesta ja riittämättömän lauhteenpoiston vuoksi. Tällainen painepiikki kumuloituu muihin väkevien hajukaasujen keräilyn prosesseihin. Etenkin, jos on vanhakantaista yli-/alipainesuojaratkaisua keittämön ja haihduttamon alueen väkevien hajukaasujen keräilyssä ja nämä on viety ensin yhteiseen vesilukkoastiaan, pääsee painepiikki purkautumaan näistä keittämön ja haihduttamon



tyhjökaivon vesitoimisista yli-/alipainesuojista taivaalle aiheuttaen ympäristöön merkittäviäkin hajuhaittoja.

7.2 Avoin laimeiden keräily

Joidenkin tehtaiden laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmät ovat ns. avoimella keräilyllä toteutettuja. Tällöin laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmää on alettu toteuttamaan olemassa olevaan tehtaaseen siten, että kaasujen keräily-yhteet on kytketty etenkin säiliöalueilla säiliöiden keskeltä kattoa lähtevän pystysuuntaisen huokausputken kyljestä. Keräilyyn lähtevään linjaan on asennettu käsiventtiili, jolla on käyntiinajon yhteydessä säädetty käsiventtiilin asento sopivaan asentoon riittävän alipaineen asettamiseksi kohteeseen niin, että säiliö ei höngi ulos ajon aikana. Tällöin vedetään tarkoituksella koko ajan hieman ilmaa huokauslinjan kautta keräilyyn.

Paljon on keskusteltu, onko suljettu laimeiden keräily etenkin haihduttamoalueen vahvamustalipeäsäiliöiltä ja tuhkan sekoitussäiliöltä aina alle LEL:n pitoisuuksissa. Tutkimuksissa haluttaisiin todentaa mittauksin niin keräilylähteenä olevan lipeäsäiliön kaasujakeen kuin siinä sillä hetkellä olevan lipeän analyysit. Tällä hetkellä ei ole vielä tietoa, onko Suomessa tehtaita, joissa olisi samanaikaisesti tehty kaasujakeiden ja lipeän analyysit.

7.3 Yli- ja alipainesuojat sekä lauhteenpoistot

Yli-/alipainesuojien nestetäyttyiset suojaukset perustuvat tiettyyn hydrostaattisen paineen muodostamaan painesuojaan yli- ja alipainetta varten, joka aikaansaadaan vesipatsaan korkeudella. Tehtaiden välillä ja tehtaan osastojen välillä vesipatsaiden korkeudet voivat vaihdella suurestikin eri yli-/alipainesuojissa.

Esimerkiksi yhden haastatellun tehtaan alkuperäinen väkevien hajukaasujen keräily on suunniteltu alkujaan ilman mitään yli-/alipainesuojia. Väkevien hajukaasujen keräilyjärjestelmään on kuitenkin lisätty jossain vaiheessa yli-/alipainesuojia toisen laitetoimittajan toimesta. Tarkkaa syytä ei selvinnyt mutta syynä on voinut olla, että joku aiemmin paineastiaksi luokiteltu astia on haluttu muuttaa uusinnan yhteydessä ei-paineastia luokitteiseksi.

Jos tehtaan olemassa oleva väkevien hajukaasujen keräily (perustuen 1980 ja 2000 luvun alun välisiin tavanomaisiin suunnittelun perusteisiin) halutaan modifioida nykyaikaista, täysin suljettua suunnittelua mukaillen (täysin suljettu ilman yli-/alipainesuojia, paineastialuokitukset kaikille laitteille) ja poistaa yli-/alipainesuojia mahdollisina päästölähteiden kohteena, tulee koko väkevien hajukaasujen keräilyprosessi ja laitteiden paineenkestot (yli-/alipaineet) käydä kauttaaltaan tarkasti läpi, jotta ei tahtomatta aiheuteta prosessiin ongelmia, laiterikkoja ja vaaratilanteita.

Sama koskee laimeiden hajukaasujen keräilyä, joka uusimmissa sellutehdasratkaisuihin pyritään suunnittelemaan ja toteuttamaan täysin suljettuna, minimoimaan turhat kanavisto- ja laitekokoja kasvattavat vuotoilmat ja myös hajuhaittoja aiheuttavat hönkimiset taivaalle. Jos sellutehtaat haluavat modifioida olemassa olevaa avointa laimeiden hajukaasujen keräilyä suljetummaksi/suljetuksi, tulee etenkin olemassa



olevien säiliöiden yli-/alipaineenkestot tarkistaa huolella, onko keräilyä mahdollista toteuttaa suljetummaksi, ettei aiheuteta säiliöiden lommahtamista.

7.4 Haihduttamon tyhjökaivo

Joillakin tehtailla on vanhempaa suunnittelutapaa olevia tyhjökaivoja, joissa on ns. putkivesilukko ylikaa-dolle. Riippuen ylikaa-don putkivesilukon vesilukkokorkeudesta ja ajettavasta väkevien hajukaasujen alipaineesta tyhjökaivon kaasuille, on syytä tarkastaa tällaisissa tyhjökaivoissa vesilukon pinnankorkeus ja kaasunkeräilyn alipaine, jotta ei vedetä ilmaa väkevien hajukaasujen järjestelmään ja aiheuteta mahdollisuutta hajukaasuräjähdyksille. Alipaineensäädön säätöparametrit on myös syytä tarkistaa.

7.5 Likaislauhteiden käsittely

Pääsääntöisesti sellutehtailla kerättiin ja käsiteltiin syntyneet likaislauhteet likaislauhteiden stripperillä. Osalla tehtaista stripperiltä tulevat metanolipitoiset kaasut johdettiin metanolinnesteytyslaitokselle, osalla stripperikaasut johdettiin omana kaasulinjanaan polttoon. Eri puhtausasteella omaavia lauhteita hyödynnetään kuitulinjalla ja kaustistamalla pesuvesinä. Yhdellä tehtaalla ei käsitellä haihduttamon likaislauhteita vielä ollenkaan, vaan osa syntyneistä likaislauhteista johdetaan tehtaan jätevesien käsittelyyn ilman metanolin ja mahdollisen tärpätin talteenottoa.

7.6 Haihduttamon likaislahdesäiliö

Vielä 1980...1990 –luvun suunnittelussa etenkin haihduttamoalueen likaislahdesäiliö on joillain tehtailla ollut laimeiden hajukaasujen keräilyssä, vapaasti hengittävänä, avoimena keräilylähteenä.

Jos tämän tyyppinen olemassa oleva vapaasti hengittävä likaislahdesäiliö halutaan ottaa laimeiden keräilystä väkevien hajukaasujen keräilyyn, tulee säiliö modifioida täysin suljetuksi ja varustaa tarvittavilla yli-/alipaineenkestoilla. Tällöin säiliö tulee vahvistaa tyhjörenkailla, varustaa yli-/alipainesuojalla, tiivistää miesluukut, modifioida säiliön ylikaato väkevien keräilyyn soveltuvaksi, toteuttaa ATEX-tilaluokitustarkastelu, jne.

Lisäksi tulee huomioida, oli uusi tai vanha tehdas, olemassa olevan likaislahdesäiliön tyyppi: onko varustettu mahdollisesti dekantoivalla väliseinällä, joka havupuuajossa on perusedellytys. Yhden tehtaan osalta oli jouduttu modifioimaan olemassa ollut likaislahdesäiliö väliseinälliseksi, koska likaislauhteen pinnalle kevyempänä jakeena noussut tärpätti pääsi tiettyssä säiliön ajotilanteessa sekundäärilauhteen joukkoon, ja edelleen kuitulinjalle massan pesuun. Tätä tärpätin kulkeutumista muilla tehdaskäynneillä ei ehditty käydä vielä läpi.

Yhdellä tehdaskäynnillä keskusteltiin likaislahdesäiliölle tulevista likaislauhteista (keittämöltä, haihduttamolta). Yhdessäkään likaislahdesäiliölle tulevassa linjassa ei ole suodattimia, joilla varmistettaisiin, ettei itse säiliöön kertyisi kiintoainetta, esim. mahdollista hienoainesta keittämöltä. Likaislahdesäiliöltä pois pumpattavassa likaislahdelinjassa on suodin, josta kyseisellä tehtaalla on löydetty mm. haketta.



Nykypäivän suunnittelussa haihduttamoalueen likaislahdesäiliö tulee olla aina väkevien hajukaasujen keräilyssä ja täysin suljettuna. Säiliön kaasunkeräily tulee olla varustettuna omalla kaasunkeräilylinjan alipaineensäädöllä, mahdollisesti omalla mekaanisella yli-/alipainesuojalla (jos ulkona, talviolosuhteet) ja lisäksi säiliön ylikaato tulisi varustaa joko mekaanisella läpällä tai nestetäyttöisellä vesilukolla (joko säiliön sisään rakennettuna tai säiliön ulkopuolella riittävällä nestekorkeudella varustettuna).

7.7 Lipeän paisunta haihduttamoalueella

Haihduttamoalueen lipeäsäiliöiden keräilyssä on joillakin tehtailla ilmennyt vahvamustalipeäsäiliöiden selkeää hönkimistä taivaalle. Tätä havaitaan helpoiten tapahtuvan avoimen keräilysystemin omaavilla tehtailla. Yhdeksi runsasta hönkimistä aiheuttavaksi syyksi on selvinnyt lipeän riittämätön paisunta haihduttamon sarjoilla. Lipeä ei pääse paisumaan syystä tai toisesta haihdutinsarjojen paisuntasäiliöillä jolloin lipeä tulee liika kuumana vahvalipeäsäiliölle. Kuuma lipeä paisuu säiliössä aiheuttaen ympäristölle tuntuja hajuhaittoja ja kohonneita TRS-pitoisuuksia haihduttamon laimeissa hajukaasuissa. Kohonneet TRS-pitoisuudet ovat aiheuttaneet joillakin tehtailla seisokkien jälkeisissä starteissa jopa toistuvia hajukaasuräjähdyksiä.

7.8 Polttolipeäsäiliö ja vahvamustalipeäsäiliö

Jossain vaiheessa hajukaasujärjestelmien suunnittelun historiaa 1990-luvulla, johtuen kohonneesta polttolipeän kuiva-ainepitoisuudesta ($>75\%DS$) ja sen tarvitsemasta lipeän lämpökäsittelystä viskositeetin alentamiseksi, on kytketty paineellisia polttolipeäsäiliöitä tehdasseisokin aikaisen kaasausmahdollisuuden takia laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Tämä kytkentämalli on aiheuttanut laimeiden hajukaasujen väkevoitymistä seisokin aikana putkistoihin ja laitteistoihin, ja tehtaan osastojen käynnistytksen yhteydessä pahimmillaan hajukaasuräjähdyksiä. Edelleen on tällaisia kytkentöjä joillakin tehtailla käytössä, vaikka vaaranpaikka olisikin tiedostettu. Tällainen kytkentämalli on aiheuttanut lisäksi mm. lipeän kulkeutumista haihduttamon laimeiden hajukaasujen keräilyn pesurille ja sitä myötä aiheuttanut ongelmia lauhdutuksen nestekierrossa.

Väkevät ja laimeat hajukaasut tulee aina pitää erillään niin kaasu- kuin likaislahdepuolilla. Paineellista polttolipeäsäiliötä ei tule koskaan kytkeä laimeiden hajukaasujen keräilyyn missään tilanteessa.

Vahvamustalipeäsäiliöt ovat paineettomia, vapaasti hengittäviä säiliöitä, jotka otetaan laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Kun puhutaan soodakattilaan polttoon menevän vahvamustalipeän varastosäiliöstä, on tärkeää tiedostaa hajukaasujen keräilyn osalta, onko tehtaalla kyse paineellisesta polttolipeäsäiliöstä vai vahvamustalipeäsäiliöstä josta polttoon menevä lipeä pumpataan.

Normaali kytkentä hajukaasuille paineellisesta polttolipeäsäiliöstä on haihduttamon 3. tai 4. yksikköön, ja tehtaan ylös- ja alasajotilanteita varten kytkentä väkevien hajukaasujen keräilyn vesilukkoastialle lauhdutuksen kautta.



7.9 Sellutehtaan jätevedenpuhdistamo

Harvemmin toteutettua suunnitteluratkaisua väkevien hajukaasujen käsittelyssä on johtaa väkevät hajukaasut sellutehtaan biologisen jätevedenpuhdistamon ilmastusaltaaseen ilmastusilman joukkoon. Tämä ei välttämättä sido kaikkea TRS- ja VOC-pitoista kaasujaetta, vaan hajupäästö laimenee suureen ilmamäärään. Häiriötilanteissa väkevät hajukaasut käännetään esimerkkitehtaalla olemassa olevalle vanhalle soihdulle jonka hapetusaste ei ole välttämättä riittävällä nykyaikaisella tasolla.

Nykyaikaisissa moderneissa sellutehtaissa pyritään täysin suljettuun hajukaasujen keräilyyn (hajukaasut, haisevat likaislauhteet) ja mahdollisimman tehokkaaseen rikin talteenottoasteeseen. Hajukaasujen sisältämän rikin talteenotto tapahtuu joko soodakattilassa tai erillisessä hajukaasukattilassa rikkiyhdisteitä hapettaen ja rikkiä alkaliin sitoen. Joissakin tehtaissa väkevät hajukaasut alkalipestäjän ns. TRS-pesurissa ennen polttoon johtamista, jossa pyritään sitomaan alkaliin osa TRS-jakeiden sisältämästä rikistä ja vähentämään näin polttopaikassa hapetusreaktiossa syntyvän rikkidioksidin (SO_2) määrää.

7.10 Soodakattilan liuottajan höngät

Liuottajan hönkäpesurit ovat hajuhaittojen lähteenä silloin, kun tehtaan hönkäpesurin hönkiä ei ole kytketty soodakattilan palamisilmasysteemiin. Joillakin tehtailla liuottajan höngät ainoastaan johdetaan pölypesurin kautta taivaalle tai soodakattilan savukaasupesurin kautta taivaalle.

Nykyaikaisissa tehtaissa liuottajan, sekoitus- ja vuotosäiliön höngät käsitellään erityyppisillä lauhduttavilla pesureilla ja johdetaan soodakattilan sekundääri-ilmasysteemiin.

7.11 Laimeat hajukaasut soodakattilan eri ilmatasoille

Eräillä tehtailla laimeita hajukaasuja johdetaan edelleen tertiääri-ilmatasoille. Tilanteissa, joissa soodakattilan kuormaa joudutaan laskemaan, vähenee myös tertiääri-ilman kokonaismäärää. Laimeat hajukaasut joudutaan tällöin kääntämään jo aiemmin pois taivaalle tai varapolttopaikkaan (jos on) kuin jos laimeiden hajukaasujen kytkentä olisi sekundääri-ilman joukkoon.

Nykyaikaisessa soodakattilassa laimeat hajukaasut tuodaan aina sekundääri-ilmatasolle.

7.12 Hajukaasujen esilämmittimien lämmönsiirtopintojen likaantuminen

Joillain tehtailla on ajoittain ongelmana hajukaasujen esilämmittimen (höyrypatteri) tukkeutuminen, jolloin laimeat hajukaasut joudutaan johtamaan ohiajolinjan kautta taivaalle. Näillä tehtailla tukkeutuville esilämmittimille tulee mm. soodakattilan liuottajan ja sekoitussäiliön hönkiä tehtaan laimeiden hajukaasujen lisäksi.

Hajukaasupesureiden ja lauhduttimien jälkeisellä kaasun lämpötilalla on merkitystä kosteuspitoisuuteen. Ei ole tietoa, onko koskaan tutkittu paljonko pesureiden ja lauhduttimien jälkeiset kosteat, kylläiset kaasut sisältävät esim. kosteuteen liuenneita



suoloja, jotka mahdollisesti kuivaavat kiinni matalapainehöyrypattereiden otsapintaan ja näin tukkivat patterin.

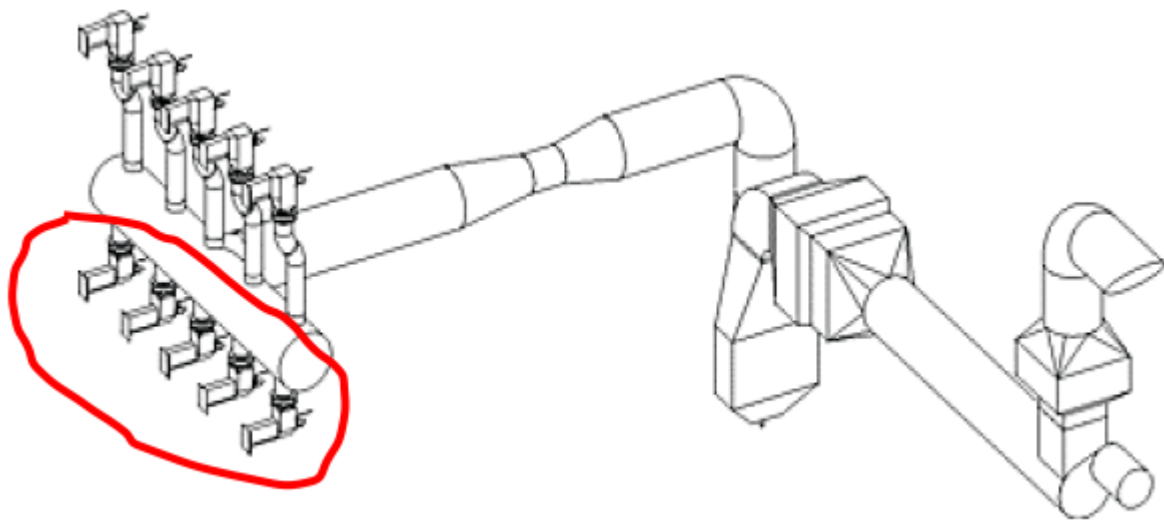
7.13 Lauhteiden pääsy soodakattilaan

Lauhteiden (hajukaasuista, käyttöhöyrystä) pääsystä hajukaasujärjestelmien kautta soodakattilaan ei käyty tarkemmin läpi tehdaskäynneillä. Ainoastaan kiinnitettiin aina huomiota ilmarenkasiin ja putkistosijoitteluun, joissa joillain tehtailla on hieman arveluttavia vientejä soodakattilaan.

Ohessa kuva, joka on otettu Suomen soodakattilayhdistyksen Hajukaasujen polttosuosituskirjasta, jossa on esimerkki laimeiden hajukaasujen kanavistosta.

Kuvan systeemissä ilmarenkaasta otetaan niin yläpuolelta kuin alapuolelta ilma-aukkoihin palamisilmaa/laimeita hajukaasuja. Jos kanavistoon pääsee lauhdetta/vettä, jonka puhallin kuljettaa eteenpäin, niin kaikki vesitys tapahtuu ilmarenkaan alaosan alimmasta kohdasta eli ilma-aukoille johtavista ostoista.

Suosittelavaa olisi, että ilmarenkaasta otetaan lähdöt ilma-aukoille joko päältä ja/tai sivuilta, ja toteutetaan vesitykset ilmarenkaiden molemmista päistä pohjilta esim. ylikatavaan vesilukkoastiaan.



Kuva 5-1. Esimerkki laimeiden hajukaasujen kanavistosta

7.14 Hajukaasupesurin lämmönsiirtimen likaantumisen

Hajukaasupesureiden niin pesukierron kuin jäähdytysvesikierron puolilla ollut joillakin tehtailla likaantumisongelmia.

Jäähdytysveden puolella likaantumista on aiheuttanut mm. kesällä raakaveden lämpötilan nousun aikaansaama limoittuminen.

Pesurin pesukierron puolella tukkeentumista ovat aiheuttaneet mahdolliset kiintoainepartikkelit, joiden kulkeutumisreittejä ei ole välttämättä saatu selvitettyä.



Tehdaskäynneillä ei käyty tarkemmin läpi ajotapoja ja asetusarvoja, esim. onko liuottajan ja sekoitussäiliön hönkien keräilyn alipaineasetukset liika suurelle alipaineelle, jolloin turhaan vedetään tuhkaa ja liuottajalta roiskepisaroita hönkien lauhdutusjärjestelmiin.

7.15 Kaustistamon laimeat hajukaasut

On vielä tehtaita, joissa laimeiden hajukaasujen keräilylähteet eivät ole 100% keräilyssä. Esim. kaustistamon alueilla voi olla kohteita joita ei ole otettu keräilyyn tai alueen hajukaasut on keräilty osittain mutta johdettu esim. lämmöntalteenoton jälkeen vain taivaalle.

Nykyaikaisilla moderneilla tehtailla kaustistamon laimeiden hajukaasujen keräily on täysin suljettu ja hajukaasut johdetaan joko muiden tehtaan laimeiden hajukaasujen kanssa soodakattilalle palamisilmaksi tai meesauunille sekundääri-ilman joukkoon.

7.16 Kuitulinjan laimeat hajukaasut

Jollain tehtaalla kuitulinjan laimeat hajukaasut eivät ole vielä keräilyssä ollenkaan, vaan aiheuttava hajukaasupäästöjä ympäristöön.

On tavanomaista käyttää eri puhdistusasteen omaavia lauhteita (A- ja B-lauhteet) kuitulinjalla ja kaustistamolla.

Tehdaskäynneillä ei ehditty käydä läpi näiden osastojen lauhneiden käyttökohteita ja mahdollisia hajukaasupäästökeräilykohteita.

7.17 Mäntyöljykeittämön höngät

Joillakin tehtailla on mäntyöljylaitos, jossa osalla on itse mäntyöljylaitoksella sijaitseva H₂S pesuri ja osalla tehtaista taas johdetaan mäntyöljykeittämön rikkivetytöiset kaasut laimeiden hajukaasujen pesurille esim. haihduttamon laimeiden pesurille, joka on varustettu pH:n säädöllä H₂S:n pesua varten.

Yhdellä tehtaalla ei aiemmin ollut H₂S pesuria, ja kun kytkentäkohta muiden laimeiden hajukaasujen kanssa on soodakattilarakennuksen sisällä laippaliitoksella, niin kyseisellä alueella haisi aina selkeästi. On syytä huomioda, että mäntyöljykeittämön suovan rikkihappopalstoituksessa syntyvä rikkivety (H₂S) ei ole räjähtävällä pitoisuudella vaan ainoastaan tappavalla tuhansia ppm:ia sisältävällä pitoisuudella, mm. tästä syystä mäntyöljykeittämön höngät on hyvä alkalipestä ennen kytkentää muiden laimeiden hajukaasujen joukkoon.

Myös putkiston materiaalivalinta mäntyöljykeittämön hönkälinjojen osalta on syytä tarkistaa, ettei kaasuputkisto pääse syöpymään ja aiheuttamaan etenkin sisätiloihin vuotovaaroja ennen kaasujen alkalipesua.

7.18 Hakesiilon höngät

On tehtaita joissa hakesiilon höngät johdetaan täysin käsittelemättömänä taivaalle ilman mitään esikäsittelyä (pölyn/hakkeen poistoa) ja mahdollista tärpättilauhdutinta (alentaa tärpättisaantoa). Prosessiratkaisussa jossa hakesiilolla hyödynnetään hakkeen



pasutuksessa keittimen mustalipeän paisunnan TRS-pitoisia höyryjä aiheuttavat hakesiilon ulos vapaasti johdettavat höngät hajuhaittoja ympäristöön.

Nykyaikaisissa tehtaissa käytetään keittimeltä poistuvan mustalipeän lämpöenergiaa hakkeen pasutuksessa käytettävän puhtaan tuorehöyryn valmistamiseen. Tämä on toteutettu erityyppisillä (höyry-neste, neste-neste) höyryn kiehuttimillä eli ns. reboilereilla sen sijaan, että johdettaisiin paisunnan TRS-jakeita sisältäviä höyryjä suoraan hakesiilon.

Hakesiilolle hakkeen pasutusta varten johdettavat paisunnan höyryt ovat olleet pääsiallisina tekijöinä laimeissa hajukaasuissa tapahtuneisiin hajukaasuräjähdyksiin niin Suomessa kuin maailmallakin. Laimeiden hajukaasujen pitoisuudet ovat päässeet nousemaan yli alemman räjähdysrajan (LEL) mm. hakesiilon häiriötilanteissa.

7.19 Tärpätti

Ainakin muutamalla tehtaalla on havaittu tärpättijaetta kuitulinjan massan pesussa, ja ainakin yhdellä tehtaalla oli tullut vastaan tärpättijakeen pääsy sekundäärilauhteiden joukkoon ja sitä kautta muualle tehtaalle sekundäärilauhdetta hyödyntäviin prosesseihin.

Tärpätin kulkeutumista likaislauhteiden käsittelyn kautta puhtaampien lauhteiden joukkoon tulisi tarkastella niin säiliökuviin (soveltuuko säiliö havupuutehtaille, onko väliseinää tärpätin dekantoimiselle) kuin putkistokytcentöjen osalta (mahdollisia kääntöventtiileitä).

Ei ole tarkempaa tietoa, onko tärpättisaantojen vaihteluita eri tehtailla tutkittu ja mistä faaseista (neste, kaasu) tärpättiä hajukaasujärjestelmissä on todennettu. Tärpättijaetta ei pysty seuraamaan likaislauhteista esim. johtokytymittauksella.

7.20 Laimeiden hajukaasupesureiden lauhteet

Pääsääntöisesti laimeiden hajukaasujen pesureilta poistuvat lauhteet johdetaan haihduttamon likaislahdesäiliölle. Lauhteiden tarkempaa johtamista ei ehditty käydä läpi. Jollakin tehtaalla laimeiden hajukaasupesurin lauhteet johdetaan pääosin kanaaliin aiheuttaen hajuhaittaa.

Nykyaikaisissa tehtaissa kunkin osaston (kuitulinja, haihduttamo, kaustistamo, soodakattilan liuottaja) lauhdutusjärjestelmien lauhteet johdetaan kullakin osastolla takaisin prosessikiertoon. Kuitulinjan mahdolliset kuitupitoiset lauhteet palaavat takaisin kuitulinjan prosessiin, kaustistamon meesapitoiset lauhteet takaisin kaustistamon prosessiin. Ainoastaan haihduttamon laimeiden hajukaasujen pesurin lauhteet johdetaan laimeiden hajukaasujen pesureilta haihduttamon likaislahdesäiliöön. Tämä vähentää stripperille tulevaa laimeiden hajukaasujen likaislahdemäärää ja vähentää myös likaantumista, joka on aiemmin johtunut esim. kulkeutuneista kuiduista tai meesasta.



7.21 Haihduttamon käyntiinajo

Kun haihduttamoa ajetaan käyntiin, on lipeän kuiva-ainevahvuuksilla merkitystä etenkin havupuutehtailla haihduttamon peräpään kuohaamiselle ja sitä myötä väkevien hajukaasujen keräilylle haihduttamon tyhjöpumpun kautta. Havupuuajossa suopaa on päässyt jollain tehtaalla väkevien hajukaasujen keräilyyn ja polttoon asti.

Lisäksi käyntiinajon yhteydessä on tullut tehtailla vastaan suuret keräilyyn tulevat väkevien hajukaasujen kaasumäärät. Tehtailla on pohdittu ovatko käyntiinajotilanteiden suuret väkevien hajukaasujen kaasumäärät (etenkin haihduttamon tyhjöjärjestelmästä) pitoisuuksiltaan väkevien hajukaasujen määritelmän eli yli ylemmän räjähdysrajan alueella vai räjähtävällä alueella. Näistäkin ajotilanteista olisi hyvä tehdä edes jollain tehtailla kaasuanalyysijä todentamaan kaasupitoisuudet, ja löytämään turvalliset ajomallit käyntiinajon ajaksi.

7.22 Soodakattilan väkevien polttimen ongelmat

Yhdellä tehtaalla on ollut soodakattilan väkevien hajukaasujen polttimella tukkeentumisongelmia liekinestinelementin otsapinnalla ja itse väkevien hajukaasujen polttimessa olevien hajukaasuaukkojen osalta tietyllä osaa aukkoja. Tukoksista on löytynyt jonkinlaista kiintoainetta, jota ei ole vielä tarkemmin analysoitu. Tehtaalla on epäilyksenä haihduttamon tyhjökaivon kautta tuleva suopa tai keittämöltä asti tuleva hienonhieno kiintoaines.

7.23 Varapolttopaikkojen häiriöt

Useammalla tehtaalla on etenkin väkevien hajukaasujen poltossa soodakattilan väkevien hajukaasujen polttimen lisäksi varapolttopaikkana erityyppisiä varapolttimia, esim. soihtuja (luonnonvetojäähdytteinen tai pakkojäähdytteinen ulkovaippa, riippuen soihtun polttimen sijoittumisesta ulos tai rakennuksen sisälle), erillispolttokattiloita ja joillakin tehtailla väkevien hajukaasujen ja likaislauhteiden stripperikaasujen (SOG) varapolttopaikkana toimii meesauuni. Joillakin tehtailla väkevien hajukaasujen pääpolttopaikkana toimii erillispolttokattila(t) ja varapolttopaikkana soihtu.

Varapolttopaikkojen hajukaasupäästöihin liittyviä syitä ehdittiin tehdaskäynneillä käydä vain pintapuolisesti. Yhdellä tehtaalla soihtulle polttoon käynnön yhteydessä olleet kaasunvirtaamattomuusongelmat johtuivat käytettävän matalapainehöyrylinjan lauhteenpoiston riittämättömyydestä ja höyrynlauhteenpoistimen toimimattomuudesta. Kaasulinjaan johdettu höyrynlauhde esti polttimelle menevän kaasuvirtauksen. Lisäksi polttimen vesityslinjan koko oli kyseiselle lauhdemäärän poistamiselle liian pieni (DN25). Soodakattilayhdistyksen suosituksissa minimi nimelliskoko hajukaasujärjestelmien (DNCG, CNCG) lauhteenpoistolinjoille on DN50, koskien niin putkistoa kuin laitteitakin (polttimet, puhaltimet, jne.).

Lisäksi itse soihtupolttimelta lähtevien vesityksien keräilylle ja lauhteiden johtamiselle erilliseen pumppausastiaan on erilaisia putkivetomalleja. Tärkeää olisi tiedostaa, missä prosessin ajopaineissa polttimelle tulevat eri väkevien hajukaasujen (jatkuvatoinen prosessi, eräkeitto, erillinen väkevöitin, likaislauhteiden strippauksen kaasut SOG) linjat ovat ja onko niiden vesitykset kytketty samaan lauhteenkeräilytুক্কിin, onko



tukissa aina riittävä nestepinta erottamaan eri ajopaineessa olevat kaasut ja palamisilmat (ettei paineta väkeviä esim. alhaisempipaineiseen palamisilmalinjastoon tai päinvastoin palamisilmaa laimentamaan väkevien tulolinjaa, jolloin kaasun palaminen voi tapahtua jo siirtoputkessa).

8 HAASTATTELTAVIEN TOIVEITA

Projektin aikana tuotiin tehtailla esiin jatkotoiveita joita voitaisiin yhdistyksen piirissä miettiä, mm.:

- BAT- ja BREF- vertailu, miten kohtaa tänä päivänä tehtaalla
- Tärpättidekantterin toiminta ja oikeat lämpötilat
- kaikkien TRS –jakeiden tarkastelua turvallisuusmielessä
- Tärpätin kulkeutuminen
- Metanolin analyysit ja typpipitoisuudet
- LEL-pitoisuudet ja mittaukset
- Miten hallita haihduttamon käynnistyksessä tyhjökaivon kaasujen määrää väkevien hajukaasujen keräilyyn, että ei aiheuteta valtavaa kaasumäärää ja turvallisuusriskiä väkevien hajukaasujen polttopäässä



LIITE 1: ENV9281 BURGESS TOM AND YOUNG RANDY, 1992, EXPLOSIVE NATURE OF NONCONDENSIBLE GASES

LIITE 2: 10APR06 LAUTKASKI, RISTO, REAPPRAISAL OF ROLE OF TURPENTINE VAPOR IN NONCONDENSIBLE GAS EXPLOSIONS, APRIL 2010 TAPPI JOURNAL

LIITE 3: 2017 ICRC ESTIMATION OF AMOUNTS AND COLLECTION DEGREES OF MODERN PULP MILL NCG FLOWS PRESENTATION

LIITE 4: 2017 ICRC ESTIMATION OF AMOUNTS AND COLLECTION DEGREES OF MODERN PULP MILL NCG FLOWS FINAL

LIITE 5: SKY PÄIVÄT LUT HOVIKORPI 02112017

LIITE 6: FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE DAYS LUT HOVIKORPI 02112017 IN ENGLISH

**Soodakattilan päästömittausten menetelmät,
Pöyry Finland – loppuraportti 16.7.2018**

101005313-001-E0001

12.7.2018

Esipuhe

Soodakattilayhdistys on vuonna 2007 laatinut raportin soodakattiloiden päästömittausten parhaista menetelmistä. Tuon jälkeen kansainväliset ilmansuojelutavoitteet ja Euroopan unionin päästötavoitteet ovat päivittyneet. Euroopan teollisuuden päästöjä koskeva direktiivi (IE-direktiivi) on astunut voimaan ja parhaan käyttökelpoisen tekniikan (BAT) vertailuasiakirjojen BAT päätelmiin sisältyvät päästötasot ovat tulleet sitoviksi. IE-direktiivi on muuttanut myös kansallista lainsäädäntöä. Tavoitteiden saavuttamiseksi päästöraja-arvot ovat tiukentuneet ja päästöjen seurantaa on yhtenäistetty. Näiden muutosten seurauksena Soodakattilayhdistys on teettänyt soodakattilan ilmapäästötarkkailua koskevan yhteenvedon.

Tähän yhteenvetoon on koottu taustaa päästörajoille. Paperi- ja massateollisuuden BAT-päätelmien soodakattiloita koskevat ilmapäästöt on koottu selvitykseen. Myönnettyistä luvista on koottu tietoa siitä, miten muutokset ovat näkyneet BAT päätelmien jälkeen päivitettyjen ympäristölupien raja-arvoissa ja tarkkailun vaateissa paikallisella tasolla. Osana selvitystä on tarkasteltu sitä, miten tarkkailua tulee parhaan käytännön mukaan toteuttaa ja mitä sen toteutuksessa on huomioitava. Tausta-aineisto on koottu julkisista lähteistä. Arviot ja käytäntöön liittyvät kommentit perustuvat yhteenvedon laatijan pitkään käytännön kokemukseen päästö- ja vertailumittauksista, mittausten laaduntarkkailusta, menetelmien seurannasta ja käyttöön-otosta sekä kenttähavaintoihin.

Soodakattilayhdistyksen ympäristöryhmä on tarkistanut ja kommentoinut sekä esittänyt liitteisiin lisättäväksi yhteenvetoja eri tehtaiden luparajoista, ylösajo-, alasajo- ja häiriöjaksojen määrittelyehdotuksia sekä koontia yleisimmistä käytössä olevista mittaustekniikoista.

Yhteenveto

Euroopan teollisuuspäästöjen direktiivin (2010/75/EU) voimaantulon jälkeen BAT vertailuasiakirjat ja BAT päätelmät ovat ohjanneet paikallista päätöksentekoa esim. ympäristölupien käsittelyä. Tavoitteena on yhtenäistää päästöjen tarkkailua ja raportointia sekä päästä entistä pienempiin päästöihin.

Tähän selvitykseen on koottu muutoksia vuoden 2007 jälkeen niin ympäristölainsäädännössä ja -luvissa kuin ilmapäästöjen tarkkailun tavoitteissa unohtamatta päästömittausten toteutusta, laadunvarmennusta ja tulosten käsittelyä. BREF dokumenttien laadinta on kuvattu, jotta toiminnanharjoittajat välittäisivät toimialan edunvalvontaa toteuttaville tietoa myös BAT tavoitteisiin pääsemisen haasteista. BAT-päätelmiin on esitetty raja-arvoja, joiden todentamiseen ei välttämättä ole virallisia menetelmiä tai käytössä olevien menetelmien herkkyyks ei riitä todennukseen.

Selkeyttäminen, yhtenäistäminen ja ohjeistaminen lienevät hyvästä. Tavoitteita ja raja-arvoja asetettaessa olisi hyvä huomioida käytettävissä olevat tarkkailumenetelmät ja realistiset mahdollisuudet todentaa asetettuja raja-arvoja käytännön toimintaympäristössä. Mittausjärjestelmille on asetettu laatuvaateita ja niiden tulosten luotettavuuden on täytettävä hyvinkin tiukat vaatimukset.

Muun muassa hiukkasten pitoisuusraja-arvot ovat uusille laitoksille hyvinkin haasteellisia huomioiden käytettävissä olevien jatkuvatoimisten mittalaitteiden ja niiden kalibrointiin käytettävän manuaalisen menetelmän mahdollisuudet. Savukaasupesuri hankaloittaa tilannetta entisestään. Referenssimenetelmän määrittämisraja pesurin jälkeen toteutetuissa mittauksissa ylittää 20 % raja-arvosta, mikä on ko. menetelmälle sallittu kokonaisuvarmuus.

Rikkidioksidin ja hajurikkijyhdisteiden mittauksille ei ole olemassa virallista 'on-line' menetelmästandardia, vaikka kiinteät järjestelmät ovat olleet useiden soodakattiloiden savukaasuja mittaamassa 1990-luvulta alkaen. Hajurikkijyhdisteiden kokonaispitoisuuden (TRS) raja-arvot vuorokausi- ja vuositasolla on asetettu niin alas, että menetelmällisiä haasteita on niin kiinteästi asennetuille järjestelmille teknisesti kuin järjestelmien toimintaa todentaville vertailumenetelmille. Tulosten luotettavuudelle asetetut tavoitteet ympäristöluvuissa ovat vaikeasti saavutettavissa.

Mitattavien yhdisteiden määrä on laajentunut ja tähän selvitykseen on koottu myös jaksottaisesti toteutettavien mittausten menetelmiä lähinnä luettelon muotoon avuksi mittauksia tarvitsevalle.

Kiinteille mittausjärjestelmille on asetettu laadunvarmennusmenettelyitä, joihin kuuluvat tyyppi hyväksynnit. Uusien järjestelmien toimittajan on annettava tilaajalle QAL-1 dokumentit, joista käy ilmi mittausjärjestelmän tuloksille laskettu kokonaisuvarmuus. Testauksia on tehty lähinnä LCP ja jätteenpolton mittausvaateiden täyttymisestä em. prosessien tyypillisissä olosuhteissa. Soodakattilalla testauksia ei välttämättä ole tehty. Mittaustulosten keräilyä, käsittelyä ja raportointia yhtenäistävä standardointi on ollut vireillä vuosia. Mahdollisesti standardointi tuo tullessaan raportoinnin tarkastus-/sertifiointitoiminnan.

Sisältö

Yhteenveto

1	YLEISTÄ	3
1.1	Euroopan unionin tavoitteet	3
1.2	Teollisuuspäästöjen direktiivi (IED)	3
1.3	Paras käyttökelpoinen tekniikka	4
1.4	Kansallinen lainsäädäntö	5
2	PARAS KÄYTETTÄVISSÄ OLEVA TEKNIikka (SOODAKATTILAN ILMAPÄÄSTÖJEN BAT)	6
2.1	Soodakattilan savukaasupäästöt ja niihin vaikuttaminen	6
2.2	Sulfaattitehtaan soodakattilan BAT päästötasot	8
2.3	Sulfiittitehtaan soodakattilan BAT päästötasot	9
2.4	Prosessimuuttujien ja ilmapäästöjen tarkkailun BAT-päätelmät	10
2.5	Tarkkailun yleiset periaatteet	11
2.6	Tarkkailun laadunvarmennus	13
2.7	Ympäristölupamääräysten päivittyminen	14
3	TARKKAILUN TOTEUTUS	16
3.1	Mittauspaikka	17
3.2	Mittausmenetelmät ja -järjestelmät	19
3.2.1	Näytteenkäsittely	20
3.2.2	Jatkuvatoimiset mittalaitteet ja menetelmät	21
3.2.3	Jaksottaiset mittaukset	25
3.3	Laadunvarmennus	26
3.3.1	Laitehankinta	27
3.3.2	Vertailumittausten sisältö	27
3.3.3	Mittausjärjestelmän ylläpito	29
3.3.4	Vertailumittaukset käytännössä	30
3.4	Mittausepävarmuus	31
4	MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA RAPORTOINTI	32
4.1	Tiedon keräyksen ja käsittelyn standardointi	32
4.2	Mittautulosten käsittely ja muunnokset	32
4.3	Raportointi	35

Liitteet

1. Sellutehtaiden soodakattiloiden päästöraja-arvot uusissa lupapäätöksissä BAT päätelmien voimaan tulon jälkeen vuodesta 2015 alkaen (1 s.)
2. Soodakattilan ylösajo-, alasajo- ja häiriöjaksojen määrittelyehdotuksia (5 s.)
3. TÜV sertifioituja mittausjärjestelmiä EN 15267 mukaan ja järjestelmien toimittajia (1 s.)
4. Yleisimmät analysointilaitteiden mittausperiaatteet (1 s.)
5. Standardiehdotuksessa EN 17255:1 esitetyt päivä-, viikko-, kuukausi- ja vuosiraportteihin sisällytettävät asiat (1 s.)

1 YLEISTÄ

Ilmastonmuutos on puhuttanut jo vuosikymmeniä. Pikkuhiljaa epäilijöiden määrä on vähentynyt ja/tai ääni vaimennut. Maapallon ilmaston lämpenemisen hidastamiseksi on laadittu erilaisia suunnitelmia ja tavoitteita niin kansainvälisesti kuin kansallisesti. Kansainvälisesti kattavin on YK:n ilmastonmuutosta koskeva puitesopimus, jota ovat täydentäneet Kioton pöytäkirja (2005) sekä Pariisin sopimus (2015). Suomi noudattaa YK:n ilmastopoliittista ja on Euroopan unionin mukana neuvotteluissa. Unionin asettamat ilmastopoliittiset tavoitteet koskevat Suomea, minkä lisäksi Suomi tekee omaa kansallista ilmastopoliittikkaansa.

1.1 Euroopan unionin tavoitteet

Euroopan unioni päivitti 2013 ohjelmansa ”Puhdasta ilmaa Euroopalle” CAFE, joka sisältää pitkän ajanjakson tavoitteet ja keinot ilmansaasteiden aiheuttamien haittojen ehkäisemiseksi. Tavoitteena on vähentää terveydelle haitallisia pienhiukkas- ja otsonipitoisuuksia, happamoitunutta ja rehevöitynyttä alaa sekä rakennuksille aiheutuvia haittoja. Tavoitteiden saavuttamiseksi EU:n päästöjä olisi vähennettävä vuoteen 2030 mennessä seuraavasti vuoteen 2005 verrattuna, Suomelle esitetyt vähennysprosentit omassa sarakkeessaan:

Yhdiste	Vähennys tavoite EU (%)	Vähennystavoite Suomi (%)
SO ₂	81	30
NO _x	69	51
VOC	50	46
NH ₃	27	20
Pienhiukkaset	51	39

Tavoitteiden saavuttamiseksi päästöjä täytyy vähentää kaikilla toimialoilla. Suuri osa tarvittavista toimista on huomioitu jo EU säädösten kautta mm. teollisuuspäästö-direktiivissä ja liikenteen pakokaasunormeissa.

1.2 Teollisuuspäästöjen direktiivi (IED)

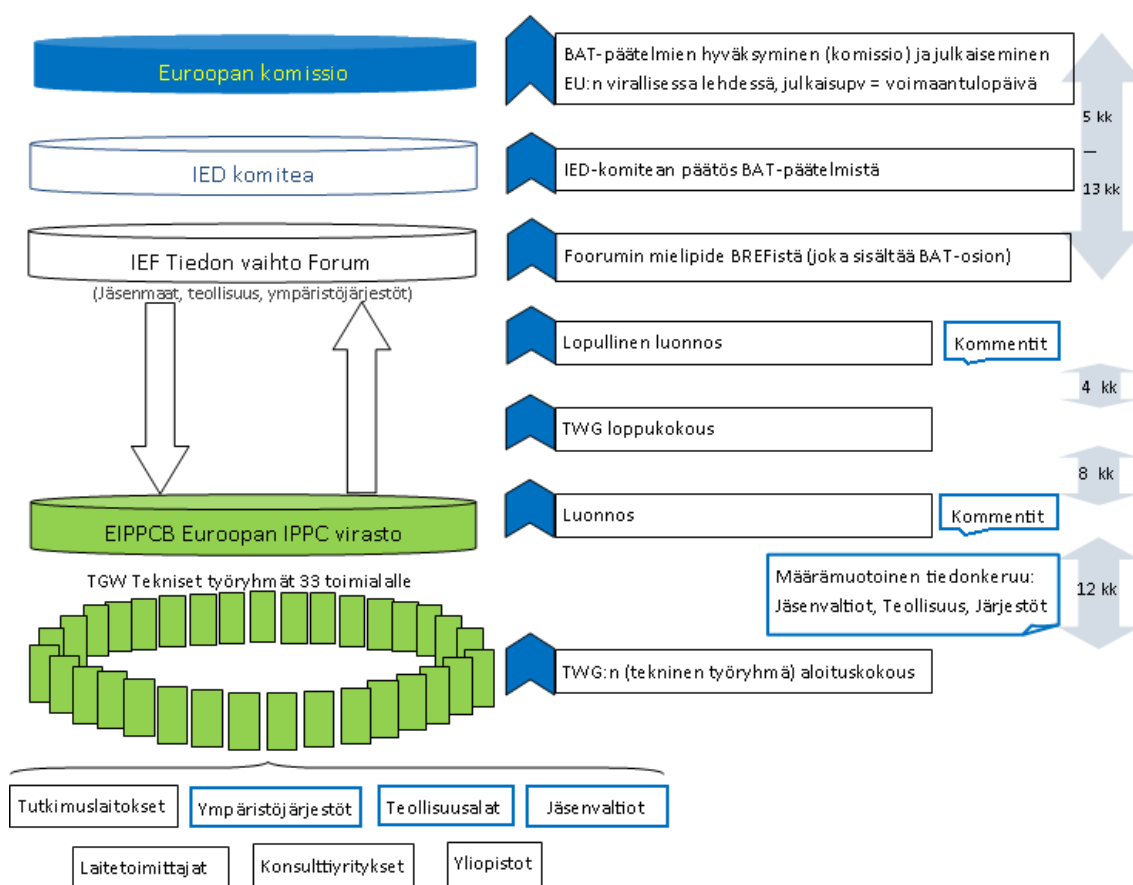
Teollisuuspäästöjen direktiivi (2010/75/EU) eli IE-direktiivi tuli voimaan 6.1.2011. Direktiivi koskee sen liitteessä 1 esitettyjä toimialoja mm. massaa puusta tai muista kuitumateriaaleista tuottavat laitokset. IE-direktiivi korvasi eräät teollisia toimintoja koskevat erityisvaatimukset, joista on aiemmin säädetty toimialakohtaisina direktiiveinä esim. LCP-direktiivi. Merkittävin muutos IE-direktiivissä aiempaan verrattuna on se, että BAT-vertailuasiakirjojen (BREF) BAT-päätelmiin sisältyvät päästötasot ovat sitovia. BAT-periaatetta on noudatettu aiemminkin ja mm. lupamääräysten on pitänyt perustua BAT:iin.



1.3 Paras käyttökelpoinen tekniikka

Parhaalla käyttökelpoisella tekniikalla (BAT Best Available Techniques) tarkoitetaan:

- mahdollisimman tehokasta ja kehittyntä, teknisesti ja taloudellisesti toteuttamiskelpoista
- tuotanto- ja puhdistusmenetelmää sekä toiminnan suunnittelu-, rakentamis- ylläpito-, käyttö- ja lopettamistapaa,
- joilla voidaan ehkäistä toiminnan aiheuttama ympäristön pilaantuminen tai tehokkaaimmin vähentää sitä, ja
- joka soveltuvat myös ympäristömääräysten perustaksi.



Kuva 1. BREF prosessi pähkinänkuoressa: toimijat, työjärjestys, tavoiteaikataulu

BAT määrittely on eri foorumien laaja prosessi. Euroopan IPPC-toimisto koordinoi teollisuuden ja viranomaisten välistä tietojen vaihtoa parhaasta käyttökelpoisesta tekniikasta Sevillassa ja se kokoaa tekniset työryhmät (TWG) kaikille toimialoille. Ryhmissä ovat edustettuna jäsenmaat, toiminnanharjoittajat, laitetoimittajat, tutkimuslaitokset, yliopistot, ympäristöjärjestöt, mahdollisesti alan konsultit. Kukin TWG on vastuussa oman toimialansa tarvittavien tietojen keräämisestä, BREF luonnosten ja eri dokumenttien kommentoinnista. IPPC toimisto ja TWG kerää kannat jäsenmailta BREF rakenteesta ja merkittävimmistä ympäristötekijöistä. Yhteenvedona laaditaan taustasiakirja aloituskokoukseen, jossa määritellään BREFin soveltamisala ja sen rakenne.

Kokouksen jälkeen kerätään tietoja referenssilaitoksilta (tekniikat, päästöt, energian ja materiaalin kulutus), minkä jälkeen BREF kirjoittajat laativat ensimmäisen luonnoksen TWG jäsenille kommentoitavaksi. Kommentit käsitellään loppukokouksessa, jonka perusteella päivitetty dokumentti välitetään vielä TWG jäsenille. Kommenttikierroksen jälkeen laaditaan Final Draft, joka menee Foorumin käsittelyyn. Foorumissa ovat edustettuina samat tahot kuin TWG:ssä.

Forum antaa lausunnon BREF luonnoksesta, minkä jälkeen BAT-päätelmät menevät komission käsittelyyn. Komissiossa ovat edustettuina vain jäsenmaiden edustajat, jotka äänestävät BAT-päätelmien hyväksymisestä tai hylkäämisestä. Menettelyyn liittyy edunvalvontaa ja politikointia. Vertailuasiakirjat ja BAT-päätelmät löytyvät Euroopan IPPC-toimiston (EIPPCB) kotisivuilta (<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/index.html>).

BREF lopputulokseen on mahdollista vaikuttaa TWG-prosessin aikana välittämällä tietoa referenssilaitoksena ja kommentoimalla aktiivisesti dokumentteja. BREF prosessi on tarkoitettu toistua 10 vuoden välein, jotta BREF pysyisi ajan tasalla ja jotta uudet tekniikat tulisivat mukaan. Prosessin kesto on pyritty nopeuttamaan (tavoite noin kolme vuotta) ja tehostamaan tiedonkeruuta ennen TWG-prosessia. Uusien kierrosten aikana on myös pyritty keskittymään tärkeimpään esim. BAT-päätelmiin, korostamaan datan laatua ennen määrää ja tehostamaan työtapoja.

Suomessa BAT-työn tiedonvaihtoa koordinoi SYKE. Kansalliset toimialaryhmät eri aloille on perustettu. Niiden puheenjohtajat tulevat ympäristöhallinnosta, keskeisimmille toimialoille keskushallinnosta kuten massan, paperin ja kartongin tuotantoryhmän (PP). Ko. toimialaryhmässä on edustajia metsäteollisuudesta.

Massan tuotantoon liittyvät toiminnot kuten soodakattilat, meesauunit ja hajukaasujen käsittely kuuluvat toimialan parhaan käytettävissä olevan tekniikan ja BAT-päätelmien piiriin. Päästöraja-arvot tulevat soodakattiloille ko. päätelmistä. Massan, paperin ja kartongin tuotannon viimeisin vertailuasiakirja on julkaistu 2015 ja BAT-päätelmät on vahvistettu syyskuussa 2014. SYKE on tiedottanut asiasta valtion ympäristölupa- ja valvontaviranomaisia, joiden tehtävänä on edelleen tiedottaa toiminnanharjoittajia.

1.4 Kansallinen lainsäädäntö

IE -direktiivin keskeiset muutokset on saatettu Suomessa voimaan osana uutta ympäristönsuojelulakia (YSL 527/2014). Se on tehty vastaamaan Euroopan unionin uudistunutta lainsäädäntöä ja perustuslain tulkintaa ja samalla ympäristönsuojelulain lupa- ja ilmoitusmenetelmiä päivitettiin. Luvanvaraiset toiminnot on ryhmitelty IE-direktiivin mukaisiin laitoksiin ja muihin laitoksiin.

Aiemmin toiminnanharjoittajan velvoitteisiin kuului olla selvillä toimintansa ympäristövaikutuksista, -riskeistä ja haitallisten vaikutusten vähentämismahdollisuuksista. Uuden lain mukaan toiminta on lisäksi järjestettävä niin, että ympäristön pilaantuminen voidaan ehkäistä ennalta. Ympäristölupaa vaativilla toiminnoilla on aiempaa enemmän velvoitteita:

- toiminnassa käytettävä parasta käyttökelpoista tekniikkaa (BAT)
- energian käyttö oltava tehokasta
- toiminnasta aiheutuvia päästöjä ja vaikutuksia tulee tarkkailla, mistä on oltava suunnitelma
- em. tarkkailun tiedoista, raaka-aineista, polttoaineista, kemikaaleista, syntyvistä ja käsitellyistä jätteistä on toimitettava tarpeelliset tiedot viranomaiselle
- käytettävä riittävää asiantuntemusta toiminnan laatuun ja laajuuteen nähden

- ennalta varautumista varten on laadittava riskinarviointiin perustuva suunnitelma ja toimintaohjeet onnettomuuksien ja poikkeuksellisten tilanteiden varalta
- käytettävä mahdollisuuksien mukaan kemikaaleja, joista aiheutuu vähiten ympäristön pilaantumisen vaaraa.

Kun komissio on julkaissut direktiivilaitoksen pääasiallista toimintaa koskevat päätelmät, laitoksen ympäristölupa on tarkistettava, jos se ei vastaa voimassa olevia päätelmiä ja lakia tai sen nojalla asetettuja säännöksiä. Toiminnanharjoittajan on toimitettava valvontaviranomaiselle selvitys luvan tarkistamistarpeesta perusteluineen kuuden kuukauden kuluessa päätelmien julkaisusta. Viranomaisen arvioi luvan tarkistamistarpeen ja aikataulun.

Lakiuudistuksen yhteydessä julkaistiin uusi ympäristönsuojeluasetus (YSA 713/2014), joka perustuu suurelta osin aikaisempaan asetukseen. Siihen on lisätty IE-direktiivin säännöksiä lupamenettelystä, parhaan käyttökelpoisen tekniikan noudattamisesta ja luvanvaraisten toimintojen valvonnasta. Valvontaviranomaisen on tiedotettava direktiivilaitoksen (ympäristöluvanvarainen) toiminnanharjoittajalle sen pääasiallista toimintaa koskevien uusien päätelmien voimaantulosta.

2 PARAS KÄYTETTÄVISSÄ OLEVA TEKNIikka (SOODAKATTILAN ILMAPÄÄSTÖJEN BAT)

Massan, paperin ja kartongin tuotannon viimeisimmät BAT-päätelmät on vahvistettu komissiossa syyskuussa 2014. Vertailuasiakirja (Best Available Technology (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board) julkaistiin v. 2015. Jälkimmäisessä on esitetty mm. soodakattilan savukaasupäästöt ja niiden muodostuminen ja parhaimmat menettelyt NO_x, SO₂, TRS ja hiukkaspäästöjen vähentämiseksi nykytiedon perusteella. Päätelmissä on esitetty päästötasot, joihin kuvatuilla tekniikoilla on mahdollista päästä.

2.1 Soodakattilan savukaasupäästöt ja niihin vaikuttaminen

Soodakattila ottaa talteen arvokkaita keittokemikaaleja ja tuottaa energiaa mustalipeään liuenneista orgaanisista yhdisteistä.

Soodakattilan tulipesä jaetaan pelkistys- ja hapetusvyöhykkeisiin. Polttoaine, vahvalipeä, syötetään pelkistysvyöhykkeeseen. Se kuivuu tulipesässä matkalla kattilan pohjalla olevaan kekoon. Kuivuessa kaasutilaan vapautuu vettä, typpeä, hiiltä, natriumia, kaliumia, ammoniakkia, rikkivetyä, jotka hapettuvat hapetusvyöhykkeessä.

Mustalipeässä olevien kemikaalien regeneroituminen tapahtuu keossa pelkistävässä olosuhteissa. Primääri-ilmaa syötetään niin, että keon lämpötila pysyy halutussa lämpötilassa; ko. ilman osuus on noin 20 – 30 % polton kokonaisilmamäärästä. Pelkistysvyöhykkeessä hiili palaa epätäydellisesti ja kaasuuntuu hiilimonoksidiksi. Osa pelkistyneestä rikkivedystä voi poistua savukaasujen mukana, jos ilmasyöttö ei ole sopiva tai sekoitus kattilassa on epätäydellinen tai seinämien kuiva-ainekertymien tipahtaessa sulaan.

Sekundääri-ilman osuus poltossa on noin 30 – 40 %. Sillä rajoitetaan keon kokoa ja vaikutetaan lämpötilaan. Hapetusvyöhykkeessä saatetaan loppuun pelkistysvyöhykkeessä alkanut palaminen. Täydellinen palaminen saadaan säätämällä tertiääri-ilmoja, joiden osuus on noin 30–40 %.

Soodakattilan rikkidioksidin (SO_2) päästöt muodostuvat pääosin H_2S ja COS hapettumisesta. Rikkiyhdisteiden lähteitä ovat itse polttoaine sekä lisäainepolttovirrat kuten hajukaasut ja öljy. Soodakattilan rikkipäästöt riippuvat eri vyöhykkeiden lämpötiloista, joihin vaikuttavat kuiva-aine pitoisuus (lämpöarvo), rikin ja natriumin suhde (S/Na_2) lipeässä (sulfiditeetti), primääri-ilman määrä ja lämpötila, palamisilmojen jako, mustalipeän syöttö ja kattilan kuorma. Korkean kuiva-ainepitoisuuden mustalipeää poltettaessa palamislämpötila nousee. Tällöin höyrystyy enemmän natriumia, joka voi sitoa SO_2 :ta muodostaen Na_2SO_4 :ää, mikä vähentää soodakattilan SO_2 päästöjä. SO_2 päästöjen hallitsemiseksi joissakin laitoksissa on savukaasupesurit, jotka toimivat alueella pH 6 – 7 ja joita säädetään lipeällä tai heikkovalkolipeällä.

Hajurikkiyhdisteiden (TRS) päästöihin vaikuttavat kuiva-ainepitoisuus, kattilan kuorma, lämpötilat ja ilmajaot, jotka vaikuttavat rikkikemiaan. Yleensä haisevien rikkiyhdisteiden päästöt ovat korkean kuiva-aineen kattiloilla hyvin pieniä vakaassa ajotilanteessa. Päästöt syntyvät lähinnä häiriötilanteissa.

Typen oksidien (NO_x) päästöihin vaikuttavat mustalipeän typpipitoisuus sekä ylimäärähappi tulipesässä. Mustalipeän typpipitoisuuteen vaikuttaa tuotannossa käytetyn puun laatu. Arvioiden mukaan 25 – 30 % lipeän tyyppistä muuntuu savukaasun typenoksideiksi. Termisen NO_x osuus on pieni, koska soodakattilan lämpötilat ovat alhaiset. Myöskään pelkistysvyöhykkeen alhaiset happipitoisuudet eivät edistä NO_x muodostumista. Typen oksidipäästöt hallitaan normaalisti ilmajaolla ja poltto-olosuhteiden optimoinnilla.

Savukaasujen pöly muodostuu ns. carry-over hiukkasista ja tulipesässä höyrystyneistä ja myöhemmin tiivistyneistä partikkeleista. Carry-over hiukkaset muodostuvat tulipesästä karanneiden lipeäpisaroiden jäännöksistä, jotka sisältävät natriumkarbonaattia ja sulfidia ja ovat kokoluokaltaan suurempia kuin tiivistynyt pöly. Tiivistynyt pöly on hienojakoista (0,5 – 1 μm) ja koostuu pääasiassa natriumsulfaatista. Soodakattilat on yleensä varustettu sähkösuotimilla, joilla pöly saadaan hyvin erotettua. Osa jäljelle jääneistä hiukkasista poistetaan savukaasusta sähkösuotimen jälkeen pesurissa.

Häkäpäästöt johtuvat orgaanisten yhdisteiden epätäydellisestä palamisesta. Useimmat tehtaات toimivat 3 – 6 % jäännöshappitasolla, jolloin CO pitoisuudet jäävät kohtuullisen pieniksi. Kun happitasoja on alennettu 1,5 %:iin typen oksidien vähentämiseksi, CO pitoisuudet ovat kohonneet. Turvallisuuden takia CO pitoisuudet on syytä pitää alhaisina. Korkeat CO pitoisuudet johtavat myös kattilan korroosioon. Tarkalla prosessin säädöllä saavutetaan optimi, jossa CO ja NO_x päästöt ovat tasapainossa.

Muista päästöyhdisteistä metallien pitoisuudet ovat olleet mittauksissa hyvin alhaisia. Myös vetykloridin (HCl) pitoisuudet ovat olleet alhaisia ja alittaneet käytettyjen menetelmien määritysrajat, ellei jopa toteamisrajat.

2.2

Sulfaattitehtaan soodakattilan BAT päästötasot

Massan, paperin ja kartongin tuotannon BAT-päätelmissä on **rikkidioksidin (SO₂) ja hajurikkiyhdisteiden (TRS)** päästöjen vähentämiseksi esitetty seuraavia tekniikoita (BAT 21).

Tekniikka	Kuvaus
a Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden nosto	Mustalipeä voidaan väkevöittää haihduttamalla ennen polttoa
b Optimoidut poltto-olosuhteet	Palamisolosuhteita voidaan parantaa esim. ilman ja polttoaineen huolellisella sekoittamisella tai uunin kuormituksen säätelemisellä
c Märkäpesuri	Kaasumaiset yhdisteet liuotetaan sopivaan nesteeseen (veteen tai emäksiseen liuokseen). Jopa kiinteiden ja kaasumaisten yhdisteiden samanaikainen poistaminen on mahdollista. Märkäpesuprosessin loppuvaiheessa savukaasuihin imeytyy vettä ja pisarat on erotettava ennen savukaasun käsittelyä. Tuloksena olevaa nestettä on käsiteltävä jätevedenkäsittelyprosessissa ja liukenemattomat aineet on kerättävä erottamalla tai suodattamalla.

Taulukko 1. PP BAT 21 tekniikoin päästötasot kaasumaisille rikkiyhdisteille **SO₂** ja **TRS**

Yhdiste	Kuiva-ainepitoisuus	Vrk keskiarvo ^{(1) (2)} mg/Nm ³ 6 % O ₂	Vuosikeskiarvo ⁽¹⁾ mg/Nm ³ 6 % O ₂	Vuosikeskiarvo ⁽¹⁾ kgS/ADt
SO ₂	< 75 %	10 – 70	5 – 50	-
	75 – 83 % ⁽³⁾	10 - 50	5 - 25	-
TRS		1 – 10 ⁽⁴⁾	1 - 5	-
Kokonais S (TRS + SO ₂) S:nä	< 75 %			0,03 – 0,17
	75 – 83 % ⁽³⁾			0,03 – 0,13

⁽¹⁾ Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden nosto vähentää SO₂ päästöjä ja lisää NO_x päästöjä. Tämän takia soodakattila, jolla SO₂ päästöt ovat pienet, saattaa tuottaa vaihteluvälin yläpäässä olevia NO_x-päästöjä ja päinvastoin

⁽²⁾ BAT päästötasot eivät kata ajanjaksoja, jolloin soodakattilaa käytetään tavanomaista kuiva-ainepitoisuutta huomattavasti alhaisemmalla kuiva-ainepitoisuudella haihduttamon alasajon tai huollon vuoksi

⁽³⁾ Jos soodakattilassa on tarkoitus polttaa mustalipeä, jonka kuiva-ainepitoisuus > 83 %, SO₂ päästöjen ja kaasumaisen S:n päästöt on tarkasteltava tapauskohtaisesti

⁽⁴⁾ Vaihteluväliä voidaan soveltaa ilman väkevien hajukaasujen polttamista

NO_x päästöjen vähentämiseksi paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT 22) on käyttää optimoitua polttojärjestelmää, jossa on kaikki seuraavat ominaisuudet:

- Tietokoneohjattu palamisen säätö
- Polttoaineen ja ilman hyvä sekoitus
- Vaiheistettu ilmansyöttöjärjestelmä, jossa käytetään esimerkiksi erilaisia ilmarekistereitä ja ilmantuloaukkoja. Tätä tekniikkaa voidaan soveltaa uusiin soodakattiloihin ja -kattilan perusparannuksiin, koska tekniikka edellyttää suuria muutoksia ilmansyöttöjärjestelmään ja kattilan rakenteeseen.

Taulukko 2. PP BAT 22 tekniikan mukaiset soodakattilan **NO_x** päästötasot

Yhdiste	Raaka-aine	Vuosikeskiarvo ⁽¹⁾ mg/Nm ³ 6 % O ₂	Vuosikeskiarvo ⁽¹⁾ kgNO _x /ADt
NO _x	Havupuu	120 – 200 ⁽²⁾	DS <75 %: 0,8 – 1,4 DS 75 – 83 % ⁽³⁾ : 1,0 – 1,6
	Lehtipuu	120 – 200 ⁽²⁾	DS <75 %: 0,8 – 1,4 DS 75 – 83 % ⁽³⁾ : 1,0 – 1,7

⁽¹⁾ Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden lisääminen vähentää SO₂, mutta lisää NO_x päästöjä. Tämän takia soodakattila, jonka SO₂ päästöt ovat pienet, saattaa tuottaa vaihteluvälin yläpäässä olevia NO_x päästöjä ja päinvastoin

⁽²⁾ Todellinen NO_x päästö riippuu kuiva-ainepitoisuudesta ja mustalipeän typpipitoisuudesta sekä poltettujen lauhtumattomien hajukaasujen ja muiden tyyppä sisältävien virtojen (esim. liuotussäiliön poistokaasujen, lauhteesta erotetun metanolin ja biolietteen) määrästä ja sekoittumissuhteista. Mitä suurempi kuiva-ainepitoisuus, mustalipeän typpipitoisuus ja poltettujen, lauhtumattomien hajukaasujen ja muiden tyyppä sisältävien virtojen määrä on, sitä lähempänä päästöt ovat BAT-päästötasojen vaihteluvälin yläpäättä.

⁽³⁾ Jos soodakattilassa on tarkoitus polttaa mustalipeää, jonka kuiva-aine on yli 83 %, NO_x päästöt tulee tarkastella tapauskohtaisesti

DS = mustalipeän kuiva-ainepitoisuus

Hiukkaspäästöjen vähentämiseksi paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT 23) on sähkösuodatin (ESP) tai sähkösuodattimen ja märkäpesurin yhdistelmä.

Taulukko 3. PP BAT 23 tekniikan mukaiset soodakattilan **hiukkasten** päästötaso

Yhdiste	Hiukkasten puhdistusjärjestelmä	Vuosikeskiarvo mg/Nm ³ 6 % O ₂	Vuosikeskiarvo kg/ADt
Hiukkaset	Uusi tai perusparannettu laitos	10 - 25	0,02 – 0,2
	Olemassa olevat	10 – 40 ⁽¹⁾	0,02 – 0,3 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Käyttöikänsä loppua lähestyvillä, sähkösuodattimilla varustettujen soodakattiloiden savukaasujen hiukkaspitoisuudet voivat olla 50 mg/Nm³ (vastaa 0,4 kg/ADt)

2.3

Sulfiittitehtaan soodakattilan BAT päästötasot

NO_x -päästöjen vähentämiseksi paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT 36) on optimoitu polttojärjestelmä mukaan lukien alla esitetyt tekniikat yksin tai yhdistelminä:

- kattilan toiminnan optimointi poltto-olosuhteita säätelämällä, jota voidaan soveltaa yleisesti
- jäteliemen vaiheistettu ruiskutus, jota voidaan soveltaa uusiin suurikokoisiin kattiloihin sekä suurikokoisten perusparannuksiin
- selektiivinen ei-katalyyttinen pelkistys (SNCR), joka ei sovellu natriumpohjaista prosessia käyttäviin tehtaisiin

Taulukko 4. PP BAT 36 tekniikan mukaiset sulfiittitehtaan soodakattilan NO_x- ja NH₃ päästötasot

Yhdiste	Vrk keskiarvo mg/Nm ³ (5 % O ₂)	Vuosikeskiarvo mg/Nm ³ (5 % O ₂)
NO _x	100 – 350 ⁽¹⁾	100 – 270 ⁽¹⁾
NH ₃ (SNCR-tekniikan päästöt)		< 5

⁽¹⁾ Ammoniumpohjaista prosessia käyttävissä tehtaissa NO_x-päästötasot voivat olla korkeampia; vuorokausikeskiarvot enimmillään 580 mg/Nm³ ja vuosikeskiarvo enimmillään 450 mg/Nm³

Hiukkas- ja SO₂-päästöjen vähentämiseksi paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT 37) on:

- sähkösuodatin tai multisyklonit, joissa on monivaiheiset venturipesurit
- sähkösuodatin tai multisyklonit, joissa on monivaiheiset kaksoissyöttöpesurit

Em. tekniikan mukaiset päästöt

Taulukko 5. PP BAT 37 tekniikan mukaiset soodakattilan hiukkas- ja SO₂-päästötasot

Yhdiste	Keskiarvo otantajakson aikana mg/Nm ³ (5 % O ₂)	
Hiukkaset	5 – 20 ^{(1) (2)}	
	Vrk keskiarvo mg/Nm ³ (5 % O ₂)	Vuosikeskiarvo mg/Nm ³ (5 % O ₂)
SO ₂	100 – 300 ^{(3) (4) (5)}	50 – 250 ^{(3) (4)}

⁽¹⁾ Soodakattiloissa, joita käyttävien tehtaiden raaka-aineista yli 25 % on kaliumpitoista lehti-puuta, hiukkaspäästöt voivat olla enimmillään 30 mg/Nm³

⁽²⁾ Hiukkasia koskevia BAT-päästötasoja ei voida soveltaa ammoniumpohjaista prosessia käytäviin tehtaisiin

⁽³⁾ Prosessikohtaisten suurempien päästöjen vuoksi SO₂:ta koskevia BAT-päästötasoja ei voida soveltaa soodakattiloihin, joita käytetään pysyvästi happamissa olosuhteissa eli joissa käytetään sulfiittilientä pesuaineena märkäpesurissa osana sulfiitin talteenottoa

⁽⁴⁾ Olemassa olevissa, monivaiheisissa venturipesureissa SO₂-päästöt voivat olla korkeampia; vrk keskiarvo enimmillään 400 mg/Nm³ ja vuosikeskiarvo enimmillään 350 mg/Nm³

⁽⁵⁾ Ei voida soveltaa happokäytön aikana eli pesuria puhdistettaessa enimmillään 300 – 500 mgSO₂/Nm³ (5 % O₂) ja loppupesulaitetta puhdistettaessa enimmillään 1200 mgSO₂/Nm³ (puolen tunnin keskiarvot, 5 % O₂)

Parhaan käytettävissä olevan tekniikan mukainen ympäristönsuojelun taso happokäytön kestossa on pesureille noin 240 h/vuosi ja viimeiselle monosulfiittipesurille < 24 h/kk.

2.4

Prosessimuuttujien ja ilmapäästöjen tarkkailun BAT-päätelmät

BAT- päätelmien mukaan keskeiset seurattavat prosessimuuttujat ilmaan johdettavien päästöjen (BAT 8) sekä päästöjen tarkkailun ja mittaamisen osalta (BAT 9) ovat tarkkailutiheyksineen seuraavat:

Tarkkailtavat suureet	Tarkkailun tiheys
Prosessimuuttujat	
- paine, lämpötila	jatkuvatoiminen
- happi	jatkuvatoiminen
- hiilimonoksidi	jatkuvatoiminen
- vesihöyrypitoisuus	jatkuvatoiminen
Päästösuureet	
- NO _x ja SO ₂	jatkuvatoiminen
- hiukkaset (sulfaatti)	jaksottainen tai jatkuvatoiminen
- hiukkaset (sulfiitti)	jaksottainen
- hajukaasut mukaan lukien H ₂ S	jatkuvatoiminen
- NH ₃ (SNCR-tekniikkaa käyttävät SK:t)	jaksottainen

Jaksottaiset mittaukset tulee tehdä säännöllisin väliajoin. Mittaukset on tehtävä EN-standardien mukaisesti. Jos CEN-standardeja ei ole käytettävissä, parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa on käyttää ISON, kansallisia tai muita kansainvälisiä standardeja, joilla varmistetaan toimitettavien tietojen vastaava tieteellinen laatu.

Prosessimuuttujista kanavan painetta, lämpötilaa, happi- ja vesihöyrypitoisuutta tarvitaan päästösuureiden mittaustulosten muuntamisessa vertailuolosuhteisiin. Ilmaan johdettavien päästöjen BAT-tasoilla viitataan normiolosuhteisiin: kuiva kaasu, $T=273,15\text{ K}$ (0 °C) ja $p=101,3\text{ kPa}$. Jos BAT-päästötasot on annettu pitoisuuksina, ilmaistaan myös standardin mukainen happipitoisuus tilavuusprosentteina. Laskenta vertailutilaan käsitellään omassa luvussaan.

Ilmaan johdettavien päästöjen keskiarvojen laskentajaksot määritellään seuraavasti:

Vuorokausikeskiarvo	24 h ajanjakson keskiarvo, joka perustuu jatkuvan mittauksen hyväksyttäviin tuntikeskiarvoihin
Keskiarvo otantajakson aikana	Kolmen vähintään 30 minuuttia kestävä peräkkäisen mittauksen keskiarvo
Vuosikeskiarvo	Jatkuvaa mittausta käytettäessä: kaikkien hyväksyttävien tuntikeskiarvojen keskiarvo Määräaikaismittauksia käytettäessä: kaikkien vuoden aikana saatujen otantajaksojen keskiarvojen keskiarvo

2.5

Tarkkailun yleiset periaatteet

IPPC viraston toimeksiannosta on laadittu päästöjen tarkkailusta IE-direktiivilaitoksilla vertailuasiakirja, jossa käsitellään ilma- ja vesipäästöjen tarkkailua. Muokattu Final Draft (CEN/TC 264 N 2647) on luovutettu Foorumin käsiteltäväksi kesäkuussa 2017. Dokumentti on luoteeltaan informatiivinen yleisistä päästötarkkailun periaatteista ja toimii lähteenä toimialakohtaisten BAT-päätelmien tarkkailuvelvoitteiden laatimiseen. Dokumenttia päivitetään tarvittaessa tarkkailumenetelmien kehittyessä kuten toimialakohtaisia BREF dokumentteja.

Miksi tarkkailua tehdään? Tarkkailun velvoite tulee IE-direktiivistä ja kansallisesta ympäristönsuojelulaista. Tarkkailun tavoitteita on useita:

- lupaehtojen noudattamisen arviointia varten
- teollisuuden päästöjä koskevaa ympäristöraportointia varten
- erityyppisten päästöjen syiden arvioimiseksi
- päästöjen käyttäytymisen arvioimiseksi erilaisissa prosessitilanteissa
- puhdistuslaitteiden toiminnan varmistamiseksi
- mittalaitteiden toimintakyvyn arviointiin
- eri lähteiden suhteellisen osuuden arvioimiseksi kokonaispäästöstä
- tuottaa tietoa turvallisuus arvioihin
- tuottaa tietoa ympäristövaikutusten arviointiin
- tuottaa tietoa mahdollista verotusta varten, siellä missä verotusta toteutetaan.

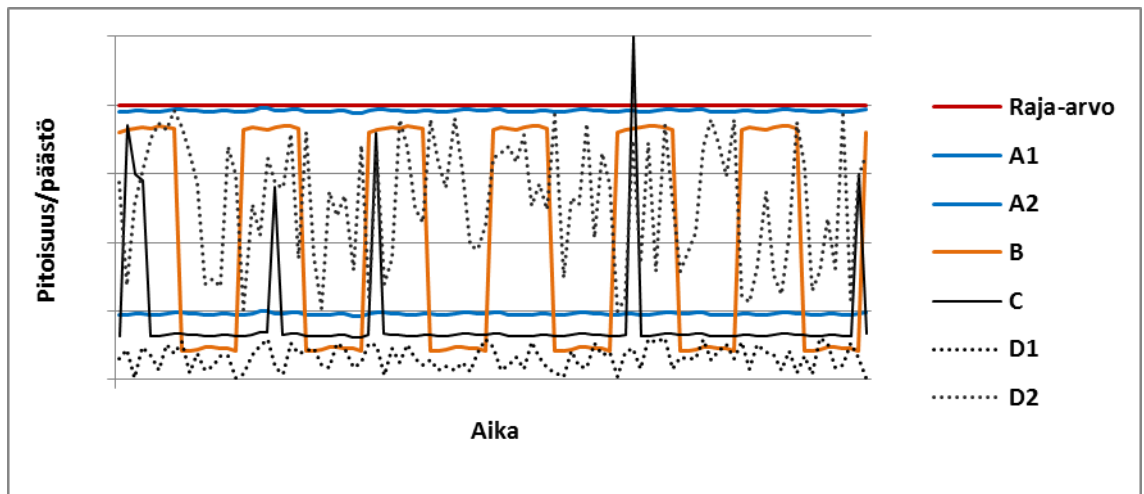
Tarkkailun tuloksia hyödynnetään entistä enemmän myös eri sidosryhmien välisessä viestinnässä.

Ketkä toteuttavat? Vastuu tarkkailusta jakautuu toiminnanharjoittajan ja viranomaisen kesken. Viranomainen tukeutuu usein toimijoiden itsetarkkailuun ja/tai kolmansilla osapuolilla teetetävään tarkkailuun. Tarkkailuvastuut on selvästi jaettu osapuolten kesken.

Mitä tarkkaillaan? Tarkkailtavat parametrit riippuvat tavoitteista, tuotantoprosessista, raaka-aineista ja kemikaaleista. Soodakattilan tarkkailtavat ilmapäästöt on esitetty edellä. Tarkkailuun on hyvä sisällyttää suureita, jota hyödyttävät omaa käyttötarkkailua esim. puhdistusjärjestelmien ja mittalaitteiden toimintaa kuvaavat suureet.

Mistä tarkkailua tehdään? Mittaus tulee toteuttaa sellaisesta kohtaa ja siten, että tulos on mahdollisimman edustava ja vertailukelpoinen. Edustavan mittauspaikan ja -tason vaatimuksia ja arviointia on ohjeistettu standardissa EN 15259.

Milloin ja **millä syklillä** tarkkailua tehdään? Tarkkailun ajoitus ja kesto riippuvat prosessin tyypistä ja mitattavan suureen tulosten vaihtelevuudesta. Tärkeintä ajoituksessa on se, että saadaan ajallisesti mahdollisimman edustava otos, mikä olisi myös vertailukelpoinen muiden laitosten tietojen kanssa.



Kuva 2. Mitattavan päästön luonne vaikuttaa mittausaajuuteen, mittauksen keston ja menetelmän valintaan

- A. Jos päästöyhdisteen pitoisuusvaihtelu on vähäistä, mittaus voidaan periaatteessa toteuttaa ajallisesti vapaasti ja tiheys voi olla harvempi (A1). Mikäli päästöpitoisuus ko. tapauksessa on kuitenkin lähellä raja-arvoa (A2), jatkuvatoiminen mittaus on suositeltava. Soodakattila savukaasuissa esim. pesurin jälkeen rikkidioksidi edustaa tyyppiä A1 ja typen oksidit tyyppiä A2.
- B. Panosprosessissa, jossa taso vaihtelee säännönmukaisesti, tarkkailu riippuu vaiheiden kestosta. Jatkuvin mittauksin päästön keskiarvo ja eri vaiheiden päästöt ovat helposti määritettävissä. Jaksottaisissa mittauksissa arvioidaan se, voidaanko mittaus toteuttaa jakson yli edustavan keskiarvon saamiseksi vai onko mitattava erikseen eri vaiheet.
- C. Suhteellisen stabiilissa prosessissa voi esiintyä pitoisuuspiikkejä esim. ylösajosta johtuen. Mittauksin on syytä selvittää se, kuuluvatko piikit normaaliin prosessiin vai eivät. Kohonneiden pitoisuuksien kestosta riippuen voi olla hyödyllistä mitata jaksottaisesti stabiileissa olosuhteissa ja ajoittain korkeampien pitoisuuksien aikana ns. häiriötilanteessa. Jatkuvat mittauksin saadaan hetkellisesti kohonneet pitoisuudet keskiarvoon edellyttäen, että ne ovat mittausalueella.
- D. Hyvin vaihtelevassa prosessissa voi olla mahdoton erottaa häiriötä normaalitilasta, minkä takia jatkuvalla tarkkailulla saadaan edustavin tulos. Jaksottaisia mittauksia voidaan käyttää, jos pitoisuudet alittavat selvästi päästöraja-arvon (D1). Mittausten toteutus ajoitetaan mielellään korkeimpien päästöjen oletettuun ajankohtaan.

Miten tarkkailu toteutetaan? Tarkkailujärjestelmän valintaan vaikuttavat tarkkailun tavoite ja kohde, pitoisuustaso tai esim. riski päästöraja-arvojen ylittymisen todennäköisyydestä. Käytettävissä olevat menetelmät vaikuttavat myös valintamahdollisuuksiin. Menetelmiä käsitellään myöhemmin kohdassa 3.2.

Mittaukset toteutetaan varmennetuin mittalaittein (sertifioidut) ja menetelmin joko CEN standardeja käyttäen tai näiden puuttuessa kansainvälisten standardien mukaisesti (ISO) tai kansallisin varmennetuin menetelmin.

Miten tulokset käsitellään? Mittaustulosten keräys, käsittely, raportointi ja taltiointi ovat oleellinen osa tarkkailua. CEN on laatimassa standardia datan keräily- ja käsittelyjärjestelmistä.

Tarkkailun tulokset ilmoitetaan yleensä keskiarvotettuna ja voidaan käyttää erilaisia yksiköjä, esim. pitoisuutta, kuormitusta tai ominaispäästöä, mikä riippuu tarkkailun tavoitteesta. Yksikköjen on oltava kansainvälisesti tunnettuja ja tarkoitukseensa soveltuvia. BAT päätelmissä soodakattiloiden on päästörajat esitetty massapitoisuuksina (mg/m^3) sekä ominaispäästöinä tuotettua ilmakeivää sellutonnin kohti (kg/ADt).

Vertailtavuuden vuoksi tulokset esitetään standardoiduissa olosuhteissa. Soodakattiloiden pitoisuudet ovat normitetut 273,15 K ja 101,3 kPa, kuivassa kaasussa, ilmoitetussa referenssihappipitoisuudessa.

Miten epävarmuus huomioidaan? Mittauksiin liittyy aina epävarmuuksia. Ne on arvioitava ja on raportoitava yhdessä tulosten kanssa niin, että arvio lupaehtojen toteutumisesta on mahdollista toteuttaa asiallisesti. Käytäntö epävarmuuden huomioimisessa vaihtelee Euroopan maiden välillä. Suomessa lupapäätöksissä on yleensä esitetty se, miten epävarmuus huomioidaan tulosten raja-arvovertailussa.

2.6

Tarkkailun laadunvarmennus

Miten varmistetaan laatu? Mittalaitteiden toimivuuden varmistamiseksi on luotu standardoituja laadunvarmennustapoja: a) uusien mittalaitteiden arviointiin sertifioinnit standardien EN 15267 1 – 3 mukaan ja b) hankinnan jälkeiseen ja käytön aikaiseen arviointiin standardin EN 14181 mukaan.

Mittalaitteita sertifioivat:

- Saksassa TÜV (<http://www.qal1.de/en/index.htm>) ja
- Britanniassa MCERTS (<http://www.csagroupuk.org/services/mcerts/mcerts-product-certification/mcerts-certified-products/>).

Ko. organisaatioiden nettisivuilta on löydettävissä QAL-1 dokumentteja eri yhdisteiden ja eri laitevalmistajien mittaajärjestelmille. Pelkkä sertifikaatti ei takaa laitteen toimivuutta esim. soodakattilaympäristössä. Testausselosteessa on esitetty se, missä ympäristössä ja millä kokonaiskokoontamolla testi on tehty.

Toistaiseksi mittalaitteita on sertifioitu pääasiassa suurten kattilalaitosten ja jätteenpolton laatuvaatimusten täyttymisen osoittamiseksi. Soodakattilan jatkuvatoimisesti mitattavista yhdisteistä typen oksidien päästörajat ja käytettävät mittaustekniikat ovat vertailukelpoisia em. toimialojen vaateisiin ja sertifioituja mittaajärjestelmiä on löydettävissä. Myös rikkidioksidin mittaajärjestelmiä on testattu em. kattilalaitosten olosuhteisiin ja raja-arvoihin verraten. Haisevien rikkidihydrokseenien mittaajärjestelmiä ei ole sertifioitu puuttuvien standardien takia. Hiukkasmittalaitteiden sertifiointitodistuksia ja soveltuvuutta soodakattilalle tarkasteltaessa on syytä huomioida se, minkälaista testimateriaalia on käytetty.

Euroopassa käytettäviä standardeja, jotka koskevat kiinteästi asennettuja mittausjärjestelmiä ja niiden laadunvarmennusta ovat:

EN ISO 9169:2006	Air quality – Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system (ISO 9169:2006)
EN 14181:2014	Stationary source emissions – Quality assurance of automated measuring systems
EN 15259:2007	Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and reports.
EN 15267–1:2009	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 1: General principles
EN 15267–2:2009	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 2: Initial assessment of the AMS manufacturer's quality management system and post certification surveillance for the manufacturing process
EN 15267–3:2007	Air quality – Certification of automated measuring systems – Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emission from stationary sources
EN 17255: ??	Stationary source Emissions – Data acquisition and handling systems – Part 1: Specification of requirements for the handling and reporting of data Part 2: Specification of requirements on data acquisition and handling systems Part 3: Specification of requirements for the performance test and certification of data acquisition and handling systems

Jaksottaisissa mittauksissa edellytetään käytettäväksi CEN standardeja tai kansainvälisiä ISO standardoituja menetelmiä. Näiden puuttuessa voidaan käyttää kansallisia, yleisesti tunnettuja standardeja. Kiinteiden järjestelmien laadunvarmennus asennuksen jälkeen toteutetaan EN 14181 mukaan käyttäen standardoituja menetelmiä. Lisäksi vertailumittauksen toteuttajalta edellytetään menetelmien akkreditointia. Standardit on esitetty taulukossa 6.

2.7

Ympäristölupamääräysten päivittyminen

Sellutehtaiden ympäristölupia päivitetään viimeisimpien BAT-päätelmien tultua voimaan. Liitteeseen 1 on koottu Aluehallintoviraston Lupa -tietopalveluun (AHTI, <https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/>) taltioituista ympäristöluvista kerättyjä savukaasupäästöjen luparajoja niin ominaispäästöinä kuin pitoisuusraja-arvoina. Jälkimmäisissä keskiarvotusajat vaihtelevat. Mikäli raja-arvoista on valittu, päätöksistä ei ole päivitettyä tietoa.

Vuoden 2014 jälkeen annetuissa selluteollisuuden ympäristöluvuissa on huomioitu massan, paperin ja kartongin tuotannon BAT-päätelmät raja-arvojen asettamisessa. Aikaisempiin lupapäätöksiin nähden useisiin päätöksiin on tullut muutamia tarkkailun laatua ja tulosten raja-arvoon vertaamiseen liittyviä tarkennuksia, joista on koottu alle kirjoittajan havaintoja niiden vaikutuksesta ja toteutushaasteista.

Jatkuvatoimisten mittausten laadunvarmennukseen on sovellettava standardia SFS-EN 14181 myös lipeälinjan kiinteille mittaussjärjestelmille, jos aiemmin velvoite on koskenut vain energiakattiloiden järjestelmiä.

- 1. Mittalaitteet ja mittaussjärjestelmät on kalibroitava sekä niiden toiminta, luotettavuus ja tulosten taso on tarkastettava ulkopuolisen asiantuntijan tekemällä QAL2-menettelyllä viiden vuoden välein sekä AST-menettelyllä vuosittain lukuun ottamatta niitä vuosia, jolloin QAL2-menettely suoritetaan. Päästölaskentaan käytettävien mittaustulosten tulee olla ulkopuolisen asiantuntijan laatimalla kalibroitifunktiolla korjattuja. Mittalaitteiden ja mittaussjärjestelmien luotettavuutta on ylläpidettävä QAL3 -menettelyn mukaisesti.*

QAL-2 ja AST menettelyin kalibroitaisuoraa laskettaessa tai sen pätevyyttä tarkasteltaessa on suurella oltava pitoisuusraja-arvo pätevyysarvioinnissa käytettävän vertailuarvon laskemiseksi. Koska useissa tapauksissa typenoksidoille on pitoisuusraja-arvon sijasta määrätty vain ominaispäästöraja-arvo, mitä arvoa käytetään kriteerin laskemiseen? Otetaanko se mahdollisesti BAT-päätelmistä vai lasketaanko ominaispäästöraja-arvosta jollakin perustein.

Kokonaisrikille on annettu ominaispäästö-rajat. Joissakin kohteissa rikkidioksidille ei ole asetettu pitoisuusraja-arvoa. Toimitaanko silloin kuten NO_x raja-arvomäärittelyssä. Kokonaishajurikin (TRS) pitoisuuksille on yleensä esitetty pitoisuusraja-arvo.

Rikkiyhdisteiden pitoisuudet voivat olla savukaasussa hyvin alhaisia, mikä tekee vertailumittauksista haasteellisia. Jos rikkidioksidin pitoisuudet ovat huomattavasti korkeammat kuin TRS pitoisuusraja-arvo, tämäkin voi vaikeuttaa luotettavaa mittausta. Haisevien rikkiyhdisteiden kokonaispitoisuuden (TRS) mittaamiselle ei ole olemassa standardoitua menetelmää. Mittauksissa yleisesti sovelletaan ISO 7935 jatkuvatoimista SO₂ mittaussmenetelmää, jossa TRS -pitoisuus määritetään termisen hapetuksen jälkeen SO₂:na.

- 2. Pitoisuusraja-arvoon verrattavat vuorokausikeskiarvot ja vuosi-arvot määritetään mitatuista raja-arvoon verrattavista tuntikeskiarvoista, jotka saadaan vähentämällä mitatusta arvosta raja-arvopitoisuudesta laskettu mittaustuloksen 95 prosentin luotettavuutta kuvaava osuus. Mittaustuloksen 95 prosentin luotettavuutta kuvaava osuus on rikkidioksidille ja typenoksidoille 20 prosenttia päästöraja-arvosta ja hiukkasille 30 prosenttia. TRS:lle arvo on 30 prosenttia, jos ei luotettavasti osoiteta muuta prosenttiosuutta.*

Edellä esitetyt rikkidioksidin, typen oksidien ja hiukkasten 95 % luotettavuutta kuvaavat %-osuudet ovat suoraan suurten kattila- ja jätteenpolttolaitosten mittaussjärjestelmiltä vaaditut osuudet. Edellä esitettyjä luotettavuustasoja käytetään QAL-2 ja AST menettelyiden mukaisissa laskelmissa. Soodakattiloiden BAT-päätelmien päästötasoista lasketut absoluuttisarvot typen oksidoille ovat kohtuulliset eivätkä välttämättä aiheuta vielä ongelmaa. BAT-päätelmien ja lupiin kirjattujen rikkiyhdisteiden päästötasot ovat olemassa olevaa jätteenpolton raja-arvoa alhaisemmat ja alhaisempia kuin biomassaa polttavien, olemassa olevien kattilalaitosten BAT-päätelmien arvot. Hajurikkiyhdisteiden ja hiukkasten BAT päästötasot ovat alhaiset ja haasteellisesti todennettavat käytettävissä olevin menetelmin. 95 % luotettavuutta kuvaaviin osuuksiin on käytännössä vaikea päästä kohtuullisin kustannuksin.

3. *Päästöraja-arvojen noudattamisen tarkastelussa ei oteta huomioon laitosten käynnistys- ja alasajojaksoja eikä lyhytkestoisia häiriötilanteita. Em. jaksot tulee olla määriteltynä yksityiskohtaisessa tarkkailusuunnitelmassa.*

BAT/BREF dokumentissa soodakattilalle ei ole määriteltä parametreja kyseisille jaksoille. Direktiivin 2010/75/EU III luvun soveltamisalaan kuuluvien polttolaitosten käynnistys- ja pysytysjaksot on määriteltä. Soodakattilayhdistys on koonnut soodakattilan käynnistys- ja pysäytysjaksojen määrittelyehtoja projektissaan vuonna 2015, joka on liitteessä 2.

4. *Päästöraja-arvoja katsotaan kertamittauksissa noudatetun, jos kunkin mittaussarjan tulokset eivät ylitä raja-arvoja.*

Tämä on Suomessa suurilla kattilalaitoksilla käytössä olleen tulkinnan mukainen selvennys epävarmuuksien käsittelyn osalta.

5. *Jaksottaismittauksissa vuosikeskiarvo on kaikkien vuoden aikana saatujen otantajaksojen keskiarvo. Keskiarvo otantajakson aikana on kolmen vähintään 30 minuuttia kestävän peräkkäisen mittauksen keskiarvo.*

Osassa lupia tähän ei ole otettu kantaa, mutta on hyvä periaate ja noudattaa edellä esitetyn tarkkailun vertailuasiakirjan periaatteita.

6. *Sellutehtaan ominaispäästöraja-arvoon verrattavien ominaispäästöjen laskennassa käytetään päästömittausten arvoja ja todellisia toteutuneita tuotantomääriä.*

Pitoisuusmittauksille on esitetty laadunvarmennusmenettelyt. Ominaispäästö-laskentaan kuuluu suureita, joiden mittaus voi olla epävarmaa (esim. virtaus). Myös tuotannon määrän vaati yhtenäistä määrittelyä, jotta tulokset todella olisivat keskenään vertailukelpoisia laitosten kesken.

7. *Jos jatkuvatoimisten mittausten tuloksista joudutaan hylkäämään jonain päivänä enemmän kuin 3 tuntikeskiarvoa käytettävän mittausjärjestelmän toimintahäiriön tai huollon vuoksi, mittaukset on mitätöitävä, Jos mittaukset joudutaan mitätöimään vuoden aikana yli kymmenenä päivänä, on ryhdyttävä toimiin mittausjärjestelmän luotettavuuden parantamiseksi.*

Kohtuullisen tasaisessa prosessissa em. on melko tiukka vaade. Mittausjärjestelmien ennalta määritellyt huollot on mielellään sovitettava kattilaseisokin ajalle, jotta käytönaikaisen laadunvarmennuksen ja testausten takia ei jouduta toimiin luotettavuuden parantamiseksi.

3

TARKKAILUN TOTEUTUS

Ympäristönsuojelulain 64 § mukaan ympäristöluvassa voidaan määrätä, että toiminnanharjoittajan on esitettävä seurannan ja tarkkailun sekä yhteistarkkailun järjestämisestä erillinen suunnitelma esim. lupa- tai valvontaviranomaisen hyväksyttäväksi. Tarkkailun kuvaus on olennainen osa lupahakemusta. Suunnitelma sisältää käyttö-, päästö- ja vaikutustarkkailun kuvaukset.

Hyvä suunnitelma on erillinen kokonaisuus, joka palvelee useita tahoja mukaan lukien tarkkailua toteuttavat kolmannet tahot. Tarkkailusuunnitelmalle ei ole määrämuotoista ohjeistusta ja hyväksyvällä viranomaisella voi olla erilaisia mieltymyksiä.

Tarkkailusuunnitelmaan olisi hyvä sisällyttää mm.:

- Kuvaus prosessista ja puhdistusmenetelmistä
- Normaalin käyntitilan määrittely, ylösajojakson päättymisen, alasajojakson alkaminen
- Häiriötilanteiden määrittelyt
- Prosessisuureet, joilla käyntitilaa tarkkaillaan ja joiden tiedot voidaan kerätä jaksottaisten mittausten ajalta tulosten sitomiseksi prosessin tilaan
- Päästöraajat
- Mittauspaikat: sijoittuminen, saavutettavuus, kanavan mitat, mittausyhteiden määrä, koko ja sijoittuminen, kaasun olosuhteet, työskentelytilat ja varustelutaso
- Jatkuvatoimisten mittausjärjestelmien kuvaukset: periaate, mittausalueet
- Jatkuvatoimisten mittausten laadun varmennus: QAL-1 toteuma, huoltosuunnitelma, ylläpito-ohjelma (QAL-3), toiminnalliset testit, vertailumittausten aikataulutus
- Kiinteästi asennetun järjestelmän mittaustulosten käsittelyn ja raportoinnin kuvaus
- Jaksottaiset mittaukset mukaan lukien apusuureet ja harvemmin toteutettava tarkkailu esim. E-PRTR raportointia varten: mittaustiheys, menetelmät, raportointimuoto ja laatuvaatimukset
- Raportoinnit: keille, mitä, missä yksiköissä
- Vastuuhenkilöt

3.1

Mittauspaikka

Mittauspaikka on oleellinen niin kiinteästi asennettujen laitosmittausten kuin jaksottaisten mittausten ja ylläpidon toteutukselle. Vertailukelpoisten ja edustavien tulosten saamiseksi mittauspaikalle/-tasolle on mm. seuraavia vaateita:

Turvallisuus	•Saavutettavuus •Laitteistojen siirto ja nostot •Työskentelytila, olosuhteet, valaistus, puhtaus
Edustavuus	•Häiriötön mittaustaso •Pitoisuusjakauma •Virtausjakauma
Saatavuus	•Erilaisille näytteenotoille •Yhteiden määrä ja koko •Yhteiden sijoitus
Varustelu	•asialliset sijoituspaikat ja olosuhteet laitteille •sähköt, paineilma, vesi •läpiviennit

A. Työskentelyn **turvallisuuden takaamiseksi**:

- paikka on esteittä ja turvallisesti saavutettavissa
- mittauskalusto on siirrettävissä sijoituspaikalle ja työskentelytasolle turvallisesti:
 - portaissa on saatava ote käsijohteesta, jolloin kantamukset ovat vähäisiä
 - köyden varassa käsivaralla raskaiden taakkojen nostaminen riskialtista
 - nostolaitteet ovat asianmukaiset, kunnossa ja niiden käyttö turvallista

- työskentelytaso on riittävän siisti, että näytteet eivät kontaminoituisi ja työntekijät eivät altistu ärsyttävälle tai tautia aiheuttaville aineille aineista (pöly, kemikaalit, taudinaiheuttajamikrobit)
- työskentelytaso on riittävän iso, vakaa ja suojattu säätelijöiltä
- tasolla on turvallisuuden kannalta vaadittavat kaiteet
- työtasolla ei ole vaaraa ulkopuolelta putoavista esineistä, varoventtiileistä purkautuvista kaasuista, säteilystä, terveydelle haitallisista
- työskentelytason alapuolella on tarvittaessa turvallista työskennellä edellisen kohdan seikat huomioiden
- valaistus ja ilmanvaihto ovat riittävät,
- sähkökytkennät ovat kunnossa ja turvalliset
- mittaustasossa kanavassa mielellään ei suurta ylipainetta
- sisäpiipuista on suunnitelmat, välineistö ja/tai reitti hätäpoistumiselle
- vaarahälytykset kuuluvat myös korkealla mittaustasolla työskenteleville

B. Mittausten edustavuuden takaamiseksi mittaustason (poikkileikkauspinta-ala, jolta näytteet otetaan) on:

- sijaittava kanavan pystysuoralla osalla,
- häiriöttömät etäisyydet mittaustason ja virtauksen häiriölähteen välillä tulee olla riittävät:
 - yleensä ennen mittaustasoa ja piipun päätä noin viisi kertaa kanavan hydraulinen halkaisija. Jos ennen piipun päätä on häiriötekijä mittaustason jälkeen, on etäisyys tasosta häiriötekijään oltava kaksi kertaa hydraulinen halkaisija.
- savukaasun virtausprofiili mahdollisimman tasainen:
 - suunta-poikkeama kanavan akselin suunnasta on oltava alle 15°
 - paikallista negatiivista virtausta ei saa olla mittaustasossa
 - virtauksen dynaamisen paineen tulee olla yli 5 Pa
 - mittaustasossa kaasuvirran suurimman ja pienimmän nopeuden suhde on oltava pienempi kuin 3:1.

C. Edustavan näytteen saamiseksi kanavasta on huomioitava:

- Näytteenottoyhteitä on riittävästi samaan aikaan toteutettaviin mittauksiin
 - laitoksen omille mittalaitteille
 - vertailumittauksia ja
 - jaksottaisia ajoittain tehtäviä mittauksia varten
- Näytteenottoyhteet ovat riittävän kokoisia,
 - mittalaitetoimittajan vaateet huomioiden
 - vertailu- ja jaksottaisiin mittauksiin 100 – 125 mm
 - suorakaiteen muotoiset mahdollisia
 - näytteenottomenetelmä vaikuttaa
- Yhteiden pituudessa on huomioitava, että kiinnityspulttien asentaminen on helppoa eristeet huomioiden.

- Yhteet on sijoitettu siten, että sondit on mahdollista saada kanavaan. Vapaata tilaa yhteiden edessä tarvitaan sondin mitan ja 0,5 m työskentelyvaran verran
 - hiukkasmittauksissa käyttävät sondit ovat pituudeltaan joko kanava läpi yltäviä, yleensä maksimissaan 2,5 m käsiteltävissä oleva
 - kaasumaisten yhdisteiden näytteenottosondit pituudeltaan lyhyempiä, vapaata työskentelytilaa oltava kuitenkin n. 1,5 m.
- Hiukkasmittaus on mahdollista tehdä kahdelta 90° toisiinsa nähden olevalta akselilta.
- Kaasumaisten yhdisteiden kiinteästi asennetun järjestelmän ja vertailumittausjärjestelmää varten yhteiden on hyvä olla lähekkäin
- Yhteet voivat sijaita rinnakkain ja työskentelytasoon nähden eri korkeuksilla kanavassa, mutta ei mielellään päällekkäin pystysuorassa kanavassa.
- Yhteiden asennuksissa huomioidaan materiaalien korroosiomahdollisuus ja sen minimoiminen ja yhteiden kunto tarkistetaan ajoissa ennen mittausten toteutusta laitoksen toimesta.

D. Mittalaitteiden häiriöttömän toiminnan kannalta **varustelussa on huomioitu**

- siisti, tasalämpöinen sijoituspaikka kohtuullisen lähellä mittaustasoa
 - kiinteästi asennettaville järjestelmille sekä
 - vertailumittauksissa jaksottaisten mittausten kaasuanalysaattoreille,
- sähköä riittävästi saatavissa mittaustasolle ja analysaattoreiden sijoituspaikkaan,
 - kuorma voi olla huomattava linjojen ja sondien lämmitysten takia
- paine-/instrumentti-ilma saatavissa niin mittaustasolle kuin analysaattoreiden sijoituspaikkaan,
- tarvittaessa läpiviennit näytelinjoille, etteivät linjat litisty tai vahingoitu
- mittaustasolla tai läheisyydessä on vesipiste, josta mahdollista saada vettä jäähdytykseen.

Mittauspaikasta ja sen arvioimisesta on esitetty menettelyt standardissa EN 15259 *Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report*. Standardi sisältää em. lisäksi määrittelyn vastuiden jaosta toiminnanharjoittajan ja mittausten toteuttajan välillä sekä periaatteelliset menettelyt mittausten toteutuksen suunnittelulle ja raportoinnille. VTT on toimittanut ohjeistuksen päästömittauspaikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista 2008. (Tutkimusraportti Nro VTT-R-11101-08).

3.2 Mittausmenetelmät ja -järjestelmät

BAT-päätelmissä on esitetty päästötarkkailuun jatkuvatoimista typen oksidien ja rikkiyhdisteiden pitoisuuksien mittausta. Hiukkasten mittaus voi olla joko jatkuvatoiminen tai jaksottainen. Apusuureita tulosten laskentaan ovat happi- ja kosteus-pitoisuus, tilavuusvirtaus, lämpötila ja kanavan paine/paine-ero. Edellä mainituista kaikki on mitattava, jos käytössä on yksikään in-situ mittausmenetelmä. Näytettä ottavien mittausjärjestelmien tulokset yleensä ovat tilavuusosuuspitoisuuksia (ppm_v tai %), jolloin oleellisia apusuureita ovat happi- ja kosteus-pitoisuus, jos näytekaasu käsitetään analyysitilassa kosteaksi.

Jatkuvatoimiset järjestelmät jaetaan karkeasti näytettä ottaviin ja kanavassa mittaaviin 'in-situ' järjestelmiin. Näytettä ottavat järjestelmät ovat Suomessa yleisimmin käytössä kaasumaisten yhdisteiden mittauksissa. Hiukkasten mittaajajärjestelmät ovat yleensä "in-situ" tilassa mittaavia, jos sähkösuotimen lisäksi ei ole pesuria.

3.2.1 Näytteenkäsittely

Näytekaasun käsittelyssä ennen mittausta otettava huomioon mitattavien yhdisteiden käyttäytyminen, sillä käsittely ei saa vaikuttaa mitattavien yhdisteiden pitoisuuksiin. Haasteina ovat kaasukomponenttien ja hiukkas-/ kiintoaineen liukeneminen kondenssiin, hapokkeiden muodostuminen, materiaalien kestävyys, ympäristöolosuhteet sekä hyvin pienet pitoisuudet.

Ensimmäinen näytteenkäsittelyn osa on sondi, joka voi olla lämmittämätön tai lämmitetty ja jossa on syytä olla hiukkasten esierotus. Näytelinjastoon ei saa joutua hiukkasainesta, joka voisi tukkia linjan tai reagoida kaasujen kanssa. Sondiin on mahdollista saada suodattimen puhdistusta ja ylläpitoa varten paineilmahuuhtelu, jos savukaasun hiukkaspitoisuus ovat merkittävät. Näytelinja tiiveyden tarkistusta varten on sondiin mahdollista liittää testikaasun syöttömahdollisuus.

Laimennussondi -menetelmässä näytekaasu laimennetaan sondissa kaasun kosteuden pienentämiseksi niin, että näyte voidaan siirtää analysaattoreille ilman kondensoitumisvaaraa. Ko. näytteenkäsittely on käytössä Yhdysvalloissa ja ollut Suomessakin käytössä ensimmäisissä selluteollisuuden kiinteissä mittaajajärjestelmissä 1990-luvulla. Euroopassa järjestelmä ei ole kovin yleinen ja ko. näytteenkäsittelyä tuskin on toistaiseksi sertifioitu kovinkaan moneen mittaajajärjestelmään.

Jos kosteuspitoisuutta ei alenneta sondissa, näytekaasu on siirrettävä riittävän lämpimänä, yleensä vähintään 20 °C happokastepisteen yläpuolelle lämmitettynä, seuraavaan käsittelyvaiheeseen, kosteuden poistoon tai etälaimennukseen. Perusvaatimuksina näytelinjalle on linja tiiveys ja se, ettei materiaali reagoi mitattavan yhdisteen kanssa. Asennuksessa on huomioitava, ettei linjaan pääse muodostumaan kiintoaineesta johtuvia tukkeumia tai kylmäsiltojen takia pisaroita. Linjojen ylläpitohuoltojen on oltava mahdollisia säännöllisen puhdistamisen varmistamiseksi.

Ennen kuivausta tai ns. etälaimennusta järjestelmässä voi olla hienosuodattimia, joiden materiaalit eivät saa reagoida mitattavien yhdisteiden kanssa ja joiden lämpötilan tulee pysyä happokastepisteen yläpuolella. Suodattimia on tarkkailtava säännöllisesti ja vaihdettava riittävän usein.

Näytekaasun kuivaukseen suositellaan käytettäväksi menettelyä, jossa mitattava vesiliukoinen yhdiste ei pääse liukenemaan kaasusta erotettavaan kondenssiveteen. Kondenssiveden pH vaikuttaa yhdisteiden liukenevuuteen. Neutraali ja lievästi emäksinen liuos sitovat rikkidioksidia, hieman rikkivetyä ja typpidioksidia. Näytekaasun nopeaan jäähtymykseen perustuvien kuivainten käytössä on varmistettava kondenssin poiston riittävyys ja lämpötilan pysyminen riittävän alhaalla (<4 °C), jotta näyte analysaattorille johdettaessa on riittävän kuivaa.

Permeaatiokuivain koostuu ioninvaihtomembraaniputkista, jotka päästävät vesimolekyylit lävitseen. Ko. kuivaustekniikka on käytetty mitattaessa pieniä rikkiyhdisteiden pitoisuuksia, koska kuivaus tapahtuu kaasufaasissa ja veteen liukenevia yhdisteitä (SO₂, NO₂) ei menetetä kondenssiveteen. Ennen kuivainta näytteen on oltava hyvin suodatettu, jotta ohuet membraaniputket eivät tukkeudu. Membraani on säännöllisesti vaihdettava ja kohtuullisen arvokas, minkä takia kuivain on koettu kalliiksi ylläpitää. Kohteissa, joissa kaasun kosteus ylittää 40 til-%, putken kuivaus-

kapasiteetti ei välttämättä ole riittävä. Kapasiteettiin vaikuttaa myös näytevirtaus. Kaasussa oleva ammoniakki voi vaikuttaa putkeen ja häiritä typenoksidien mittausta.

Laimennus perustuu näytekaasun sekoittamiseen kriittisten aukkojen avulla puhtaaseen ja kuivaan instrumentti-ilmaan. Näytettä ei kuivata, vaan kosteuspitoisuus lasketaan tasolle, jolla ei ole kondensoitumisen vaaraa vallitsevissa ympäristölämpötiloissa. Laimennusta käytettäessä päästösuureen mittaustulos on aina kostea ja se on muunnettava kuivaksi mitatun tai epäsuorasti määritetyn kosteuden avulla. Mittausjärjestelmän viritys tapahtuu laimennusjärjestelmän kautta. Laimennusilma ei saa sisältää mitattavia yhdisteitä, joten sen puhdistusjärjestelmä voi olla tarpeen ja sitä on ylläpidettävä. Kriittiset aukot voivat myös tukkeutua, mikäli suodatus ei ole riittävä, jos kaasussa on kiteytyviä yhdisteitä tai näytekaasu pääsee kondensoitumaan ennen laimennusta. Säännöllinen järjestelmän tarkistus on välttämätön.

TRS yhdisteiden mittausjärjestelmissä pelkistyneet rikkiyhdisteet hapetetaan termisesti konvertterin avulla ennen SO₂:ta mittaavalle analysaattorille johtamista. Lämpötilat eri kokoonpanoissa vaihtelevat välillä 450 – 870 °C. Alin lämpötila pystyy hapettamaan vain rikkivetyä, korkea lämpötila mahdollistaa muiden haisevien rikkiyhdisteiden hapettamisen ainakin osittain.

Uudemmissa TRS-mittausjärjestelmissä voidaan ennen konvertteria asentaa rikkidioksidipesuri, joka koostuu kahdesta SO₂ adsorboivasta adsorbenttiputkesta. Näytekaasu ohjataan vuoroperään kulkemaan toisen putken läpi ajastimen avulla. Putket elvytetään kostutetun instrumentti-ilman avulla vuorojen välillä. Adsorbenttiputkien täytemateriaali on vaihdettava määräajoin ja laitteiston kostutusastian vesisäiliössä on oltava riittävästi puhdasta vettä.

Näytteen siirtämiseen järjestelmässä käytetään mekaanisia kaasu- tai ejektoripumppuja, jotka vaativat säännöllisen huollon ja tiiveystarkistuksen.

Mittaus on periaatteessa mahdollista myös kosteasta ja kuumasta näytteestä ilman laimennusta. Soodakattilan savukaasuille menetelmiä ei ole käytetty johtuen kaasun suolayhdisteistä, jotka voivat kuivuessaan kivettyä kuumille mittauskammion pinnoille. Niiden puhdistus ei välttämättä onnistu kunnossapidon toimin.

3.2.2 Jatkuvatoiniset mittalaitteet ja menetelmät

Jatkuvatoimisissa järjestelmissä käytettävien analysaattoreiden toimintaperiaatteita on useita jopa samalle päästökomponentille. Uusien mittalaitteiden hankintaa suunniteltaessa on hyvä selvittää se, onko mittalaitte sertifioitu päästömittauksiin ja minkälaisella näytteenkäsittelyllä. Tämä antaa viitteitä siitä, voiko laite soveltua kohteeseen. Testejä ei välttämättä ole toteutettu soodakattilalla, koska testeissä ensisijaisesti on keskitytty suurten kattilalaitosten ja jätteenpolton tarkkailuvaateiden täyttämiseen. Taulukkoon 6 on koottu soodakattilan savukaasuista määritettävien yhdisteiden eri analysaattoreiden mittausperiaatteita. Yleisimmin soodakattiloiden mittauksissa käytössä olevat on lihavoitu ja menetelmän periaatteet kuvattu lyhyesti liitteessä 4. Taulukossa on esitetty myös standardoitu vertailumenetelmä QAL-2 ja AST mittauksissa, joista osa perustuu samoihin menetelmiin.

Hajurikkien kokonaispitoisuus (TRS) määritetään rikkidioksidianalysaattorilla termisen hapetuksen jälkeen joko ennen hapetusta SO₂ pestystä näytekaasusta tai ennen hapetusta mittaavan SO₂ analysaattorin ja hapetuksen jälkeen mittaavan analysaattorin pitoisuuksien erotuksena. Termisen hapetuksen takia näyte on laimennettava puhtaalla ilmalla hapettumisen varmistamiseksi. Laimennusilmassa ei saa olla rikkiyhdisteitä. Mittausjärjestelmää ko. mittaukseen ei ole sertifioitu, koska ei ole olemassa virallista

standardia TRS mittaamiselle. Markkinat ko. mittaukselle ovat rajalliset, minkä takia kallis testaus ei ole ollut laitetoimittajien intressissä.

Rikkidioksidin (SO₂) mittauksessa on yleisimmin käytetty UV-fluoresenssiin perustuneita analysaattoreita, koska menetelmä on ollut riittävän herkkä ja spesifinen pienillä pitoisuuksilla. Mittaus on toteutettu laimennetusta näytekaasusta joko kosteana tai kuivauksen jälkeen. NDIR menetelmää on käytetty SO₂ mittaukseen, jos TRS yhdisteiden mittauksen näytteenkäsittelyssä SO₂ on voitu poistaa näytekaasusta erillisellä pesurilla.

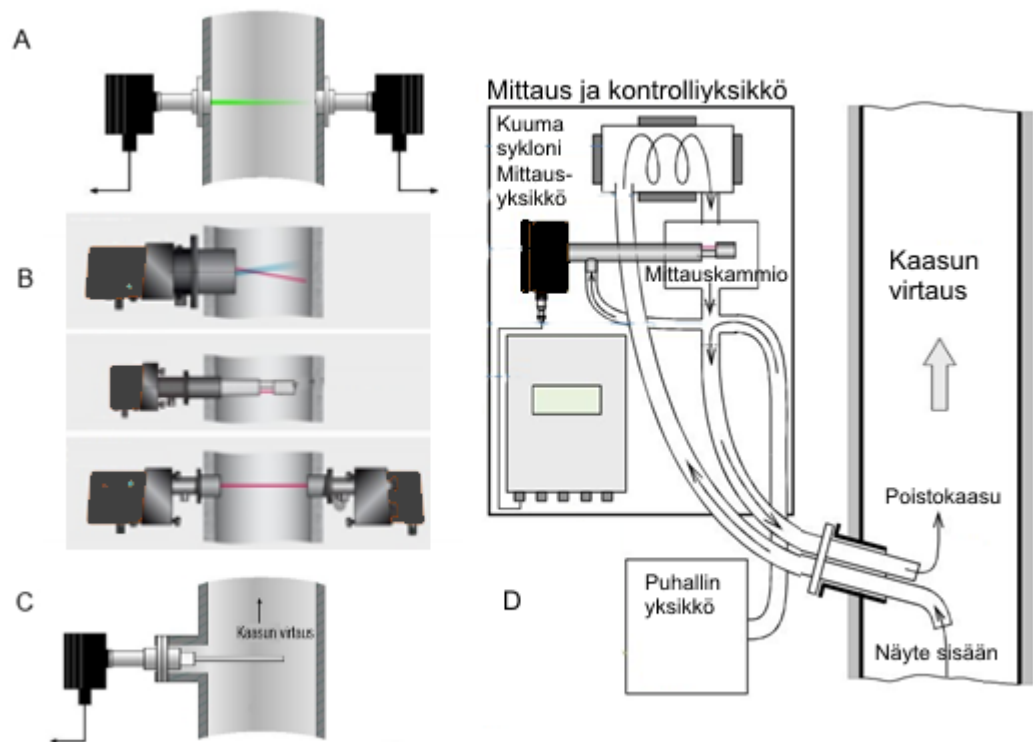
Typhen oksidien (NO_x) mittausjärjestelmissä yleisimmät mittausperiaatteet ovat kemiluminesenssi ja NDIR. IR sovelluksissa näytekaasun kuivauksen laatu oltava hyvä veden häiriövaikutuksen minimoimiseksi.

Vaikka FTIR menetelmällä voidaan määrittää useimmat määritettävät yhdisteet, se ei ole Suomessa soodakattiloilla käytössä. Menetelmässä on omat riskinsä, joista on mainittu edellisessä luvussa kuumien ja kosteiden kaasujen käyttäytymisessä mittauskyvetissä. Savukaasun kosteussisällön ja sen laaja-alaisen interferoinnin takia pienten rikkidioksidipitoisuuksien määrittäminen on haastavaa. Myös muissa yhdisteissä analyysimenetelmä voi vaatia kohdekohtaista hienosäätöä prosessikohtaisten, muiden analyysissä huomioitavien yhdisteiden osalta.

Kuvaan alla on koottu hiukkasmittauksen periaatteita. Kun savukaasun kosteus on savukaasussa varmasti kokonaan kaasumaisessa muodossa, **hiukkaset** mitataan yleensä kanavaan sijoitetulla mittalaitteella valon sirontaan (B) tai sähkövaraukseen (C) perustuen. Opasiteettiin perustuvia (A) mittalaitteita on ollut käytössä, mutta ne soveltuvat raja-arvopitoisuuksia suuremmille pitoisuuksille.

Savukaasupesureiden jälkeen hiukkasten mittalaitetta ei voida asentaa kanavaan, vaan hiukkasmittaus on toteutettava kanavan ulkopuolella mittakammiossa. Näytekaasu otetaan isokineettisesti virtausmittauksen ohjaamana, minkä jälkeen kaasu joko kuumennetaan pisarakosteuden kuivattamiseksi ennen mittakammiota tai näytekaasu laimennetaan lämmitetyllä, kuivalla ilmalla pisarakosteuden poistamiseksi. Mittauksen jälkeen kaasu palautetaan kanavaan.

Suurille kattilalaitoksille (LCP) on asennettu näytettä ottavia laitteita. Vertailumittauksissa on havaittu, että järjestelmällä mitatut pitoisuudet ovat yleensä pienempiä kuin manuaalimenetelmällä, sondidepositio huomioon ottaen on saatu. Kuumennettaessa osa kaasun suolamaisista yhdisteistä voi kuivua kertymiksi kammioon johtavaan linjaan tukkien sen tai kuivua mittauskyvetin pinnoille, mikä johtaa tiheään puhdistamiseen. Soodakattiloilla näytettä ottavista mittausjärjestelmistä on vielä vähän kokemusta. Tuotekehitystä näytekaasun käsittelyn osalta on tehty LCP kokemusten perusteella, mm. pintamateriaaleja muuttaen niin, etteivät hiukkaset tarttuisi pinnoille. Laimennukseen perustuvan järjestelmän herkkyyks on oltava todella hyvä pieniä pitoisuuksia mitattaessa. Savukaasupesuri jälkeen mittalaitteiden kalibroinnissakin ovat omat 'out-stack' vertailumenetelmän sondidepositiosta ja sen käsittelystä johtuvat haasteensa. Määrittäysraja on näytteen käsittelystä johtuen suurempi kuin in-stack menetelmällä.



Kuva 3. Hiukkasmittauksen periaatteita In-Situ A) valon läpäisy B) valon sironta, C) sähkövaraukseen perustuvat mittaus D) kostean savukaasun näytettä ottavan mittauksen periaate

Apusuureista laitoksilla on happimittauksessa käytössä joko paramagneettinen menetelmä kuivasta kaasusta ja/tai zirkonium kennoon perustuva menetelmä kosteasta kaasusta. Paramagneettinen mittaus usein antaa vertailumenetelmän kanssa yhteneviä tuloksia, mikäli säätöjen tarkistukset on toteutettu. Zirkoniumkennon mittaamat pitoisuustasot voivat jäädä pienemmiksi kennon kyllästymisen takia, jos savukaasussa on paljon palamattomia hiilivetyjä tai häkää.

Jos laitoksella on kostea ja kuiva happimittaus käytössä, savukaasun kosteuspitoisuus on mahdollista määrittää em. kuivan ja kostean happimittauksen tulosten perusteella. Pienissä kosteuspitoisuuksissa epävarmuus voi nousta, mikäli analysaattorien virituspisteissä on siirtymää tai epästabiiliutta. Pesurin jälkeen eristämättömissä kanavissa lämpötilaan perustuva vesihöyryn pitoisuusmäärittäminen on mahdollista. Ko. kosteuden määrittäminen ei ole sertifioituja. Päästöraportoinnissa on ollut käytössä vakiokosteus, mikä vakaassa prosessissa voi kohtuullisesti olla 30 % epävarmuuden sallimissa rajoissa.

Taulukko 6. Jatkuvatomisten mittausten sertifioituja analyysi/mittausmenetelmiä sekä kiinteästi asennettujen järjestelmien vertailumenetelmät että jaksotaisten mittausten menetelmät.

Yhdiste	Menetelmä	Vertailumenetelmä (R) / Jaksottainen menetelmä
NO_x	kemiluminesenssi, NDIR, FTIR, NDUV, DOAS	EN 14792:2017 Determination of mass concentration of nitrogen oxides – (R) - Chemiluminescence
SO₂	NDUV, NDIR, FTIR, DOAS	EN 14791:2017 Determination of mass concentration of sulphur dioxide – (R) manual CEN/TS 17021:2017 Determination of the mass concentration of sulphur dioxide by instrumental techniques ISO 7935:1992 Determination of the mass concen-

		tration of sulfur dioxide – performance characteristics of automated measuring methods
TRS*	Konvertteri+ UV-fluoresenssi/FTIR	CEN/TS 17021:2017 sovelletusti ISO 7935:1992 sovelletusti Pussinäytteistä kaasukromatografisesti
H₂S*	NDUV, sähkökemialliset kennot	ISO 7935:1992 sovelletusti SFS 5293 Ilmansuojelu. Päästöt. Rikkivedyn mas- sakonsentraation määrittäminen jodometrisellä titraus- menetelmällä Pussinäytteistä kaasukromatografisesti
Hiukkaset	valon sammuminen valon sironta tribosähköinen	EN 13284 Determination of low range mass con- centration of dust Part 1 : Manual gravimetric method. Part 2 : Automated measuring system
PM10	-	EN ISO 23210:2009 Determination of PM10/PM2,5 mass concentration in flue gas Part: Measurement at low concentrations by use of im- pactors
CO	NDIR , FTIR	EN 15058:2017 Determination of carbon monoxide in emissions by means of the NDIR method (R)
O₂	paramagneettinen sähkökemiallinen kenno zirkonium kenno	EN 14789:2017 Determination of volume concen- tration of oxygen (R) - paramagnetism
H₂O höyry	NDIR GFC , FTIR kuiva O ₂ / kostea O ₂ * lämpötila pesurin jälk.*	EN 14790:2017 Determination of water vapour in the ducts (R) Cox-Antoine's funktio pesurin jälkeen T perustuen
Virtausnopeus	ultraääni, paine-ero (Pitot-putki)	EN ISO 16911 Determination of velocity and vol- ume rate in ducts, Part 1 : manual method, Part 2 : automated measuring system
CO₂	IR	ISO 12039 Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen – Performance charac- teristics and calibration of automated measuring systems
VOC	FID, FTIR	EN 12619:2013 Determination of the mass con- centration of total gaseous organic carbon – Con- tinuous flame ionization detector method
HCl	IR, FTIR	EN 1911:2010 Determination of mass concentra- tion of gaseous chlorides expressed as HCl (R) EN/TS16429:2013 Sampling and determination of hydrogen chloride content in ducts and stacks with IR technique
HF	FTIR	ISO 15713 Sampling and determination of gase- ous fluoride content, manual method
NH₃	FTIR, IR	ISO 17179:2016 Determination of the mass con- centration of ammonia in flue gas - Performance characteristics of automated measuring systems (VDI 3878 Messen von Ammoniak (und gas- und dampfförmigen Ammoniumverbindungen))
N₂O	NDIR	EN ISO 21258 Determination of the mass concen- tration of dinitrogen monoxide (N ₂ O) - NDIR (R)
Hg	AAS, DOAS näytteenotto ja analyysi laboratoriossa	EN 13211:2001 Manual method of determination for the concentration of total mercury
Metallit*	näytteenotto ja analyysi laboratoriossa	EN 14385:2004 Determination of the total emis- sion of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V
PCDD/F*	näytteenotto ja analyysi laboratoriossa	EN 1948:2006 Determination of the mass concen- tration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs Part 1 : Sampling of PCDDs/PCDFs; Part 2 Extrac- tion and clean-up of PCDDs/PCDFs; Part 3 Identi-

		fication and quatification of PCDDs/PCDFs; Part 4 Sampling and analysis of dioxin-like PCBs
PAH*	näytteenotto ja analyysi laboratoriossa	ISO 11338-1 : Sampling by the dilution method, the heated filter/condenser/adsorber method, or the cooled probe/adsorber method EN 1948-1 sovelletaan näytteenottoon

* ei QAL-1 sertifioituja menetelmiä

3.2.3 Jaksottaiset mittaukset

Jaksottaisia mittauksia toteuttavat usein kolmannet osapuolet ts. päästömittauslaboratoriot. Jaksottaisin mittauksin toteutetaan kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien laadunvarmennusmittauksia (QAL-2 ja AST) sekä määritetään päästösuureita, joista toiminnanharjoittaja raportoi viranomaiselle Euroopan päästö- ja siirtorekisteriin (E-PRTR) välitettäväksi. Osa tarkkailun piiriin kuuluvista mittauksista voidaan toteuttaa myös jaksottaisesti, jos päästön vaikutus ympäristöön on vähäinen tai sen jatkuva mittaaminen on kohtuuttoman kallista sen vaikutuksiin nähden.

Soodakattiloiden savukaasuista yleisimmin ulkopuolinen mittaaja määrittää jaksottaisin mittauksin: rikkidioksidin (SO₂), hajurikkiyhdisteiden (TRS), typen oksidien (NO_x), hiilimonoksidin (CO), hiukkasten, hapen (O₂), hiilidioksidin (CO₂) ja kosteuden pitoisuutta. E-PRTR seurantaan liittyviä mahdollisesti raportoitavia muita yhdisteitä ovat mm. PM10, N₂O, NMVOC, PCDD/F I-TEQ, PAH, metallit (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), HCl, HF.

Taulukkoon 6 on koottu eri yhdisteille käytettävissä olevia menetelmiä ja tällä hetkellä käytettävissä olevia standardeja tai teknisiä spesifikaatioita. Kaikille yhdisteille ei ole olemassa vielä CEN-, ISO- standardia tai edes spesifikaatiota.

Haisevien/pelkistyneiden rikkiyhdisteiden (TRS) mittaamiseen savukaasuista ei ole olemassa standardoitua mittausmenetelmää. Edellä esitettyä rikkidioksidin jatkuvatoimisen instrumenttimenetelmän sovellusta on Suomessa käytetty jaksottaisissa mittauksissa ja kiinteästi asennetuissa mittausjärjestelmissä 1990-luvulta lähtien. Menetelmän laatua on testattu metsäteollisuuden tutkimuskeskuksissa ja valtakunnallisissa vertailumittauksissa em. vuosikymmenenä. Pienet pitoisuudet tai pitoisuuksien jyrkkä vaihtelu hetkellisesti sekä näytekaasun laimennus aiheuttavat haastetta mittauksiin. Ympäristöluvista esitettyyn kokonaisepävarmuuteen raja-arvotasolla olemassa olevin menetelmin on mahdoton päästä puhumattakaan puoleen siitä, mitä vertailumenetelmältä vaadittaisiin. Jos rikkivety on määrällisesti merkittävin haisevista yhdisteistä, menetelmällä voidaan päästä ± 50 % epävarmuuteen vuosirajavasta, mikäli mittausalue rajataan raja-arvotason mukaan ja korkeammat pitoisuudet rajataan mittauksista pois. Joillakin analysointimenetelmillä on mahdollista asettaa toinen mittausalue suuremmille pitoisuuksille. Raskaampien hajurikkiyhdisteiden osuuden kasvaessa terminen hapettuminen voi olla epätäydellistä ja saadut tulokset jäävät todellista pienemmiksi.

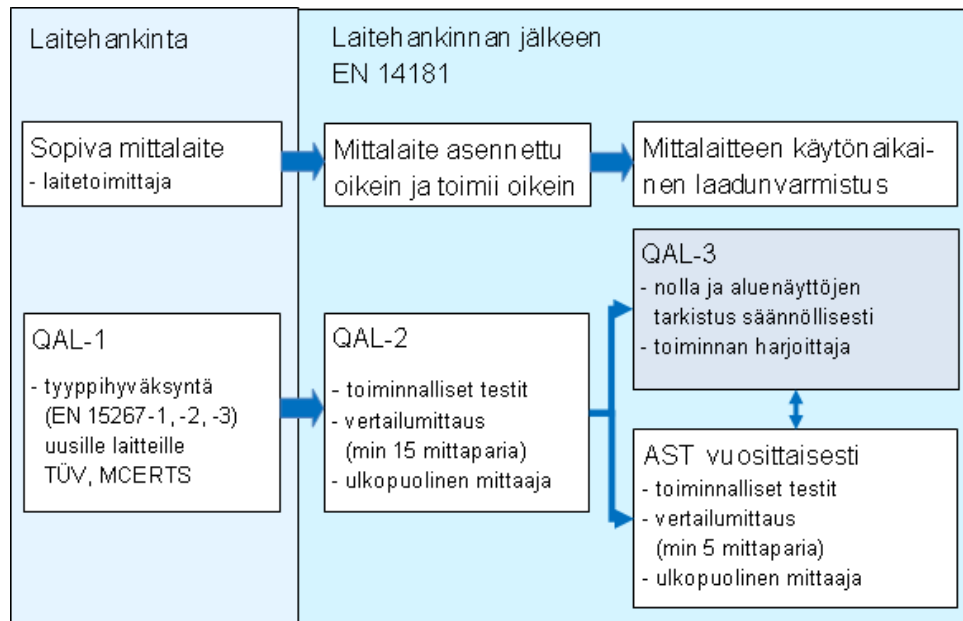
Hetkelliseen näytteenottoon perustuva menetelmä haisevien rikkiyhdisteiden määrittämiseksi on kaasukromatografinen määrittäminen liekkifotometriasta detektoria käyttäen, joka perustuu Yhdysvaltojen EPA 16 menetelmään. Menetelmällä on mahdollista määrittää haisevat yhdisteet yhdisteittäin.

3.3

Laadunvarmennus

Kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien laadun varmennuksesta on laadittu standardinsa EN 14181 ”*Quality Assurance of Automated Measuring Systems*”, jossa esitetään, miten:

- vertailumittauksin osoitetaan laitoksen päästömittalaitteiden toimivan direktiivin/asetuksen esittämien vaatimusten mukaisesti ja
- mittauksen laatu varmistetaan myös vertailumittauksen välillä.



Kuva 4. Laadun varmennus laitehankinnasta, käyttöönotossa ja käytön aikana

Kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien laadunvarmennus jaetaan neljään vaiheeseen:

- QAL-1: mittalaitteiden sertifiointimenettely, jossa todetaan täyttävätkö mittausjärjestelmä sille asetetut vaatimukset mittausepävarmuuksien osalta
- QAL-2: kiinteästi asennettujen mittausjärjestelmien (AMS) asennuksen toimivuuden tarkistus, kalibrointi ja validointi vertailumenetelmien (SRM) avulla
- QAL-3: käytönaikainen laadunvarmistus;
- AST: vuosittainen valvonta ja vertailu AMS toiminnan ja kalibroitaisuorien pätevyyden toteamiseksi.

Kiinteästi asennettujen järjestelmien (AMS) osalta vastuut ja tehtävät laadunvarmennuksessa on esitetty mm. standardissa SFS-EN 14181 ja sen tulkintaa koskevassa VTT:n selonteossa:

Mittalaitevalmistaja/ -toimittaja	- Mittalaitteen asianmukainen asennus mittauspaikalle - Yhteistyö toiminnanharjoittajan kanssa ennen vertailumittauksia ja niiden aikana tarvittaessa - Toiminnallisten testien toteutus osittain tai kokonaan - QAL-1 dokumenttien toimittaminen mittalaitteen tilaajalle
Päästömittausten toteuttaja yritys	- Akkreditoidut mittausmenetelmät vertailumittauksissa - QAL-2 ja AST vertailumittausten tekeminen - Toiminnalliset testit joko toteutus tai toisen tahon tekemien testien raporttien auditointi

Toiminnanharjoittaja	- QAL-2, QAL-3, AST raporttien toimittaminen viranomaiselle ja tarvittaessa vertailumittausten toteuttajalle - Kalibrointisuorien käyttäminen tulosten käsittelyssä - Käytössä olevista kalibrointisuorista ilmoittaminen vertailuja tekeväälle, oikeiden kalibrointifunktioiden pätevyyden tarkistamiseksi AST vertailuissa - Toiminnallisten testien tekemisen varmistus ennen QAL-2 ja AST tarkastelua - QAL-3 tarkastelun toteuttaminen
Viranomainen	- Toiminnanharjoittajan esittämän päästöjen seurannan, raportointiohjelman hyväksyminen, ohjelmatoimien toteuttamisen valvonta laitoksella, raporttien tarkastus ja mahdollisiin toimenpiteisiin ryhtyminen

3.3.1 Laitehankinta

Uutta mittalaitteiston hankintaa suunniteltaessa laitetoimittajalle on hyvä esittää realistiset toimintaolosuhteet mittaushankinnassa, jotta toimittaja pystyy valitsemaan hankintaan sopivan mittalaitteen valikoimastaan.

Uusilta mittalaitteilta edellytetään tyyppihyväksyntää. Tyyppihyväksyntöjä on toteutettu lähinnä suurten kattilalaitosten ja jätteenpolton tarkkailuun liittyville järjestelmille, joille on olemassa jo standardoitu menetelmä. Hajurikkijhdisteiden (TRS) mittaukselle ei ole ollut standardoitua menetelmää, minkä takia ko. järjestelmille ei tyyppihyväksyntäjä järjestelmiä ole ollut toistaiseksi saatavilla.

Mittalaitteille, jotka on otettu käyttöön ennen IE-direktiivin voimaan tuloa, ko. menettelyitä ei ole tehty. Laitteita voi edelleen käyttää, mikäli ne läpäisevät standardin EN 14181 mukaiset laadunvarmennuksen testit (QAL-2 ja AST).

Laitetoimittajalta on hyvä pyytää sertifikaatti ja QAL-1 testidokumentteja järjestelmän arvioimista varten. Jos toimittajalla on kunnon laite ja asiat hoidossa, dokumenttien saanti ei ole ongelma. Testausdokumenteista käy ilmi testatun mittausjärjestelmän kokoonpano, testitulokset ja arvio suorituskäytävyydestä ja ylläpidon toteutustarpeesta. Mikäli järjestelmä poikkeaa hankittavaksi suunnitellusta kokonaisuudesta, hyvä on pyytää arvio siitä, miten poikkeama vaikuttaa käytettävyyteen ja luotettavuuteen. Dokumentteja on ladattavissa myös sertifiointielinten nettisivuilta toimittajan tai tuotemerkin alta. Liitteessä 4 on esimerkkinä sertifiointielimen listauksia.

Mittausjärjestelmän käyttöönotto vaatii opastuksen ja mahdollisesti tukea tämän jälkeen, mikä on hyvä sopia hankinnan yhteydessä. Mittalaitteet vaativat myös säännöllistä huoltoa. Mitä haastavammat olosuhteet, sitä todennäköisempää huollon tarve on. Huollon ja varaosien saatavuus ovat merkittävät seikat toimittajan arvioitaessa.

3.3.2 Vertailumittausten sisältö

Ulkopuolisen mittauslaboratorion toteuttamat vertailumittaukset QAL-2 ja AST poikkeavat tarkoitukseltaan ja laajuudeltaan.

Alla on esitetty vertailumittausten sisältö. Standardin EN 14181 uudistuksen jälkeen toiminnalliset testit ovat yhtäläiset laajuudella QAL-2 ja AST. Kuvaan 5 on koottu tiivistelmä vertailumittausten tulosten käytöstä ja tarkastelusta.

Erot / tehtävät	QAL-2	AST
Toteutusrytmi	5 v välein ellei AST osoita tarvetta tai pätevä alue ylity	Edellisten väli-vuosina
Mittausten tarkoitus	asennuksen tarkistus, testaus, kalibrointisuoran määrittäminen	testaus, kalibrointisuoran pätevyys tarkistus
Mittausten kesto	vähintään 3 pv kuukauden sisällä	vähintään 1 pv
Päästösuureiden vertailuparien määrä	vähintään 15	vähintään 5
Apusuureiden tulosten vertailu	x	x
Raportointi	x	x
Mittausjärjestelmän auditointi	visuaalisesti	visuaalisesti
Toiminnallisten testien raportointi	x	x

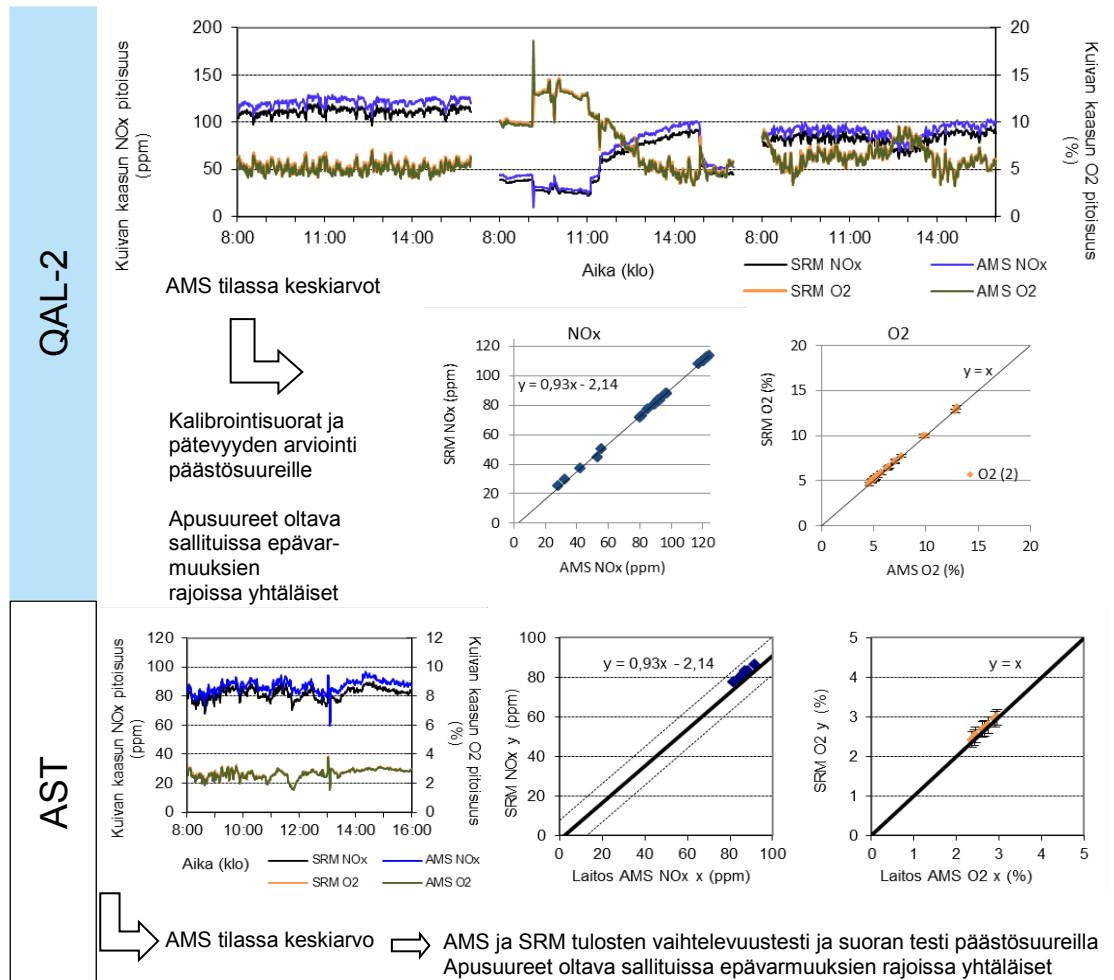
Toiminnalliset testit ennen mittauksia QAL-2 ja AST

- | | |
|--|--|
| - In-situ laitteiden puhtaus ja suuntaus | - Häiriövaikutukset |
| - Näytteenkäsittely ekstrakt. järjestelmillä. | - Vasteaika |
| - Dokumenttien audit | - Nolla- ja span audit ylläpidon dokumenteista |
| - Huollettavuus | - Nolla ja span tarkistus ennen mittauksia |
| - Tiiveystestit ekstraktiivisillä järjestelmillä | - Raportointi |
| - Lineaarisuus | |

Toiminnalliset testit voi toteuttaa vertailumittaja, mikäli tällä on pätevyys ja kalusto testeihin. In-situ järjestelmät vaativat usein erityislaitteistoja, minkä takia laitetoimittaja usein toteuttaa toiminnalliset testit. Myös näytettä ottaville järjestelmille laitetoimittaja voi toteuttaa testit esim. vuosihuoltojen yhteydessä.

Kiinteän järjestelmän ja vertailumenetelmän tulokset vertaillaan kiinteän järjestelmän tulosten tilassa, missä tilassa myös kalibrointisuorat esitetään. Kalibrointisuora lasketaan lineaarisena sovitteena joko vakion kanssa tai ilman sitä riippuen mittausparien pitoisuuksien vaihteluvälistä suhteesta raja-arvopitoisuuteen. Parien keskinäinen vastaavuus testataan normitetussa referenssitilassa, johon tulokset lasketaan apusuureiden tulosten mukaan. Tarvittaessa voidaan käyttää laitoksen kosteusmäärityksen tuloksia.

Tarkkailun luotettavuuden varmistamiseksi mittaukset, näytteenotto ja analysointi on velvoitettu luvissa tehtäväksi standardien mukaisin menetelmin. Jos haitta-aineille ei ole standardoituja menetelmiä, muita yleisessä käytössä olevia menetelmiä voidaan käyttää. Kiinteiden mittausjärjestelmien (AMS) laadunvarmennukseen liittyvät vertailumenetelmät (SRM) tulee olla EU standardien mukaiset ja akkreditoidut.



Kuva 5. QAL-2 ja AST mittauksen ja tulosten tarkastelun ero tiivistetysti

Akkreditointi eli pätevyyden toteaminen on kansainvälisiin kriteereihin perustuva menettelytapa, jonka avulla laboratorion pätevyys ja sen antamien todistusten uskottavuus voidaan luotettavasti todeta. Akkreditointipäätöstä edeltävässä arvioinnissa osoitetaan se, että toimija täyttää standardissa EN ISO/IEC 17025 kuvatut vaatimukset esitetyllä pätevyysalueella. Tulosten oikeellisuus ja vertailukelpoisuus on voitava osoittaa. Akkreditointitoiminnassa noudatetaan maailmanlaajuisesti yhtenäisiä toimintatapoja ja vaatimuksia. Suomessa akkreditointeja myöntää FINAS-akkreditointipalvelu. Heidän nettisivuiltaan löytää mm. päästömittauksia toteuttavien tahojen akkreditoinnin pätevyysalueet eli mille määritysmenetelmille yrityksellä on todettu pätevyys.

3.3.3 Mittausjärjestelmän ylläpito

Mittauksien luotettavuuteen eivät riitä kerran vuodessa tehtävät vertailumittaukset tai toiminnalliset testit. Järjestelmät vaativat säännöllistä ylläpitoa ja tarkistuksia. Ylläpitotoimien taajuus riippuu prosessista ja järjestelmästä. Huolto- ja ylläpitovapaata järjestelmää ei ole olemassa. Laitetoimittajan tulee esittää ylläpitotoimien taajuus, kriteerit säätöjen toteutukselle ja opastaa niitä suorittaville toimenpiteet. Mittalaitteiden säädöistä tulee pitää kirjaa samoin kuin huollot tulee dokumentoida. Nämä edellä mainitut dokumentit auditoidaan vertailumittauksen ja/tai toiminnallisten testien yhteydessä, kun arvioidaan käytönaikaista mittausjärjestelmien toimintaa.

Järjestelmän toimintavarmuuteen vaikuttaa myös laitetoimittajan kyky tukea toiminnanharjoittajaa laitteiden ylläpidossa. Jos jatkuvatoimisista mittauksista hylätään tulokset vuoden aikana yli kymmenenä päivänä, järjestelmän luotettavuuden parantamiseksi on ryhdyttävä toimiin. Tämän takia huollon ja varaosien saanti pikaisesti on merkittävä tekijä mittalaitteiden valinnoissa. Eräillä laitetoimittajilla on uusiin järjestelmätoimituksiin liitettävissä (SMART optio) on-line yhteydet laitetoimittajan huoltoon, jolloin huolto voi selvittää järjestelmä vian etäyhteydellä ja hankkia/ottaa mukaansa tarvittavat varaosat huoltoa toteuttamaan lähtiessään.

3.3.4 Vertailumittaukset käytännössä

Määritettäessä mittausjärjestelmälle kalibroitaisuutta tavoitteena on sen päteminen mahdollisimman laajalla alueella. Suoran pätevyysalue määrittyy vertailumittauksen aikana määritetyn suurimman pitoisuuden mukaan siihen lisäten 10 % tai 20 % raja-arvosta, jos jälkimmäinen arvo on suurempi kuin maksimiin lisätty 10 %. Toivottavaa on, että mittaparit edustaisivat eri pitoisuustasoja. Soodakattilalla tämän toteuttaminen vaatii arviointia olemassa olevien mittaustietojen perusteella siitä, voidaanko ja onko yleensä tarpeen toteuttaa prosessin tai lipeän kuiva-aineen säätöjä vaihtelun saamiseksi vertailua varten. Vertailut tulisi toteuttaa kuitenkin tilassa, jossa ympäristölle ei aiheudu haittaa tai häiriötä.

Nykyaikaisilla, parasta tekniikkaa vastaavilla soodakattiloilla on tavallista:

- Typen oksidien pitoisuuksien vaihtelu on usein hyvin vähäistä tasaisissa prosessiolosuhteissa. Suora joudutaan laatimaan usein yhteen tasoon sijoittuvan pistejoukon läpi, olettaen että suora ei sisällä vakiota.
- Rikkidioksidin ja hajurikkiyhdisteiden (TRS) pitoisuudet alittavat vertailumenetelmien määritysrajat ja mittaalueet jäävät hyvin kapeiksi tai kalibroitaisuutta ei voida määrittää ollenkaan.
- Hajurikkiyhdisteiden raja-arvot ovat matalat, jopa alle käytettävissä olevien menetelmien määritysrajojen, jos rikkidioksidipitoisuudet määräävät mittaalueen laajuuden. TRS mittaamiselle ei ole olemassa standardoitua menetelmää. Kansallisessa ohjeistuksessa on esitetty, että TRS mittaukselle ei tehdä QAL-2 menettelyä, vaan laitteistolle tehdään sen sijaan säännölliset kalibroitien tarkastukset (nolla/span) vähintään kerran kuussa.
- Mittausjärjestelmien huollot ja testaukset tehdään kerran vuodessa. Uuden standardiversion mukaan toiminnalliset testit tulisi olla tehtynä korkeintaan kuukausi ennen vertailumittauksia. Käytäntö vaatii aikataulujen tarkastelua ja yhteensovittamista laajemmalla yhteistyöllä laitoksen, toimittajan ja mittajan kesken.
- Mittausjärjestelmille toteutetaan määräraikaistarkastukset sovitun aikataulun mukaan. Ennen vertailumittausten aloittamista laitoksen järjestelmien sekä apusuuroiden mittalaitteiden säädöt tulisi tarkistaa juuri ennen vertailu aikataulusta huolimatta.
- Hiukkasmittalaitteet kalibroidaan manuaalisen gravimetrisen menetelmän avulla. Manuaaliseen menetelmään kuuluu isokineettinen näytteenotto kattavasti mittaustasosta useasta pisteestä. Soodakattilalla harvoin päästään mittaustason kattavaan näytteenottoon kanavan laajan pinta-alan sekä työtilojen rajoitteiden takia.
- Jos hiukkasmittoisuudet ovat pieniä, mutta kuitenkin lähellä 30 %:ia raja-arvosta, luotettavan vertailunäytteen saamiseksi näytteenoton kestoa pidennetään, jolloin standardin velvoittamien 15 näytteen ottamiseen menee yli kolme työpäivää.

- Jos hiukkaspitoisuudet alittavat 30 %:ia raja-arvosta, kalibrointimittauksissa näytteenottoaikaa voidaan pidentää ja näyteparien määrää vähentää. AST vertailua tehtäessä näytemäärää voidaan myös laskea.
- Jos päästötasoa keinotekoisesti nostetaan kalibrointia varten suodattimien tehoa alentamalla, häiriötilanteiden järjestäminen on syytä sopia yhteisymmärryksessä viranomaisen kanssa. Luotettavan kalibrointisuoran määrittämiseksi mittauksia tulisi toteuttaa ainakin kolmella eri pitoisuustasolla.
- Hiukkasmateriaalin kokojakaumasta ja/tai väristä johtuen kalibrointisuorien kulmakertoimet alittavat 0,5, mikä on usein herättänyt hämmennystä. Soodakattilan hiukkaset ovat väritään vaaleita ja kooltaan hyvin hienojakoisia. Koska valon sirontaan perustuvien mittalaitteiden tehdaskalibrointi on tehty toisenlaisella standardimateriaalilla, kalibrointifunktion kulmakerroin on usein huomattavasti alle yhden (1).
- Mikäli savukaasussa on mitattavia määriä hiukkasia, näytteitä on otettava enemmän kuin minimimäärä mahdollisten poikkeavien tulosten (outlier) takia. Jos hetkelliset pitoisuudet ylittävät laitoksen järjestelmän mittausalueen, ko. jakson tulos poikkeaa usein vertailunäytteen tuloksesta.
- Koska hiukkasmittaus toteutetaan kanavan lämpötilassa, paineessa ja kosteudessa, ko. parametreille tulee olla mittaus/määritys mittaustasossa.
- Vertailuista pesurin jälkeen asennettuun järjestelmään ei toistaiseksi ole kokemuksia. Vertailumenetelmän ('out-stack') määritysraja ja epävarmuus ovat suuremmat pesurin jälkeen kuin 'in-stack' menetelmässä ennen pesuria. Jaksottaisissa mittauksissa on havaittu haasteelliseksi näytteenottosondiin kertyvä kiintoaine, sen käsittely ja vaihteleva osuus kokonaishiukkaspäästöstä. Myös kiintoaineen koostumus tai määrä pesurin jälkeen voi poiketa kiintoaineesta ennen pesuria. Tähän vaikuttavat mm. pesurin vesikierto, veden alkuperä, pisaraerotuksen kunto.

Edellä esitetyt havainnot ovat haasteita mittauksissa lähitulevaisuudessa. Markkinoille ei ole toistaiseksi juuri tullut merkittäviä, uusiin tekniikoihin perustuvia laitteita, jotka pystyisivät herkemmin tai tarkemmin määrittämään pieniä pitoisuuksia savukaasun merkittävästi suuremmissa pitoisuuksissa esiintyvien tavanomaisten yhdisteiden (H₂O, CO₂) joukosta saatuun hyötyyn nähden. Mitä pienempiä pitoisuuksia määritetään sitä herkempää, monimutkaisempaa ja kalliimpaa tekniikkaa joudutaan yleensä käyttämään.

3.4

Mittausepävarmuus

Mittaaminen on parhaimman arvion määrittämistä. Absoluuttista arvoa ei muuttuvassa tilanteessa voida määrittää, mikä on otettava huomioon esimerkiksi mittaustuloksia verratessa raja-arvoihin. Tämän takia päästömittausten tuloksiin liittyvä mittaus-epävarmuus ja sen oikeellisuus ovat päästöraja-arvon noudattamisen ja valvonnan näkökulmasta tärkeää.

Kaasumaisten yhdisteiden jatkuvatoimisissa mittauksissa epävarmuuslähteitä ovat mm:

- näytteenotossa sondi sekä linja, niiden materiaali, pituus, tiiveys,
- näytteenkäsittelyssä tekniikka voi vaikuttaa häviöihin, reaktioihin, vääriin tuloksiin
- näytekäasun suodatus häviöihin
- analysaattorin toiminta: epälineaarisuus, häiritsevät komponentit, ympäristöolosuhteiden vaikutus (lämpötila-, paine-, jännitevaihtelu), virityssäätöjen ryömintä, toistettavuus
- viritykseen käytettävien kalibrointikaasujen pitoisuus ja sen epävarmuus.

Näytteen keräykseen perustuvissa mittauksissa kuten hiukkasten näytteenotossa tai absorptioon perustuvissa näytteenotoissa epävarmuuslähteitä ovat:

- kaasumittarin tarkkuus, kalibrointi ja sen epävarmuus
- lämpötilan ja paineen vaikutus mitattuun kaasumäärään
- näytteenottojärjestelmän tiiveys
- mitattavien yhdisteiden häviöt näytteenottojärjestelmään
- absorptioliuosten ja suodatinten erotustehokkuus
- analyysin havainto- ja määrittäysrajat

Standardoiduille menetelmille on standardeissa esitetty menettely epävarmuuden määrittämiseksi. Mittausepävarmuus sisältää yleensä vain mittausjärjestelmälle lasketun epävarmuuden, eikä huomioi mittaustason tai tekijän vaikutusta tuloksen edustavuuteen, koska näiden osuutta kokonaisuuteen on vaikea pisteyttää yksiselitteisesti.

VTT on laatinut EN-standardeihin perustuvat Excel-laskentapohjat päästömittaustalaboratorioille epävarmuuksien laskemiseksi 2017 – 2018 MECE-projektissa, jota rahoittivat mm. Ympäristöministeriö, VTT, osa päästömittauksia harjoittavista toimijoista sekä toiminnanharjoittajista. Tavoitteena on ollut yhtenäinen ja läpinäkyvä laskentatapa kaikille toimijoille sekä työkalu valvovalle viranomaiselle helpottaa ja tehostaa valvontaa. Projektin tulosaaineisto on julkinen ja pyydetävissä käyttöön VTT:ltä.

Laskentapohjien käyttö edellyttää laskennassa käytettävien epävarmuustekijöiden arvojen selvittämistä joko testipenkissä tai tyyppihyväksynnän dokumenteista. Uusille kiinteille järjestelmille mittausepävarmuus esitetään QAL-1 dokumentissa.

4 MITTAUSTULOSTEN KÄSITTELY JA RAPORTOINTI

Sellutehtaan käytön aikaista tilaa ja toimintaa valvotaan automaatio- ja informaatiojärjestelmällä. Kiinteiden järjestelmien tulokset sekä mittalaitteiden ja prosessin toimintatilan syötteet kerätään automaatiojärjestelmään ja tietokantaan. Päästölaskenta ja raportointi toteutetaan informaatiojärjestelmässä usein erillisellä sovelluksella, jossa huomioidaan laitoskohtaiset raportointivaateet ja lupaehdot.

4.1 Tiedon keräyksen ja käsittelyn standardointi

Tietojen keräämisestä ja käsittelystä on Euroopan unionin standardointielimessä (CENissä) tekeillä yleiset standardit tietojen keräilyn ja käsittelyn laadun yhtenäistämiseksi. Standardiehdotukset ovat kommentointikierroksella. Niissä on esitetty, että datan keräys- ja käsittelyjärjestelmän tulisi pystyä tuottamaan kaikista mittauskomponenteista raportit päivä-, viikko, kuukausi ja vuositasolla. Kaikkien raporttien tulisi sisältää laitos- ja päästökohteen tunniste, raportointijakso, päästöyhdisteet ja -raja. Negatiiviset päästöarvot tulisi esittää nolla-arvoina. Liitteessä 1 on esitetty standardiehdotuksessa listatut aiheet, joita eri aikatazon raporteissa tulisi olla.

4.2 Mittaustulosten käsittely ja muunnokset

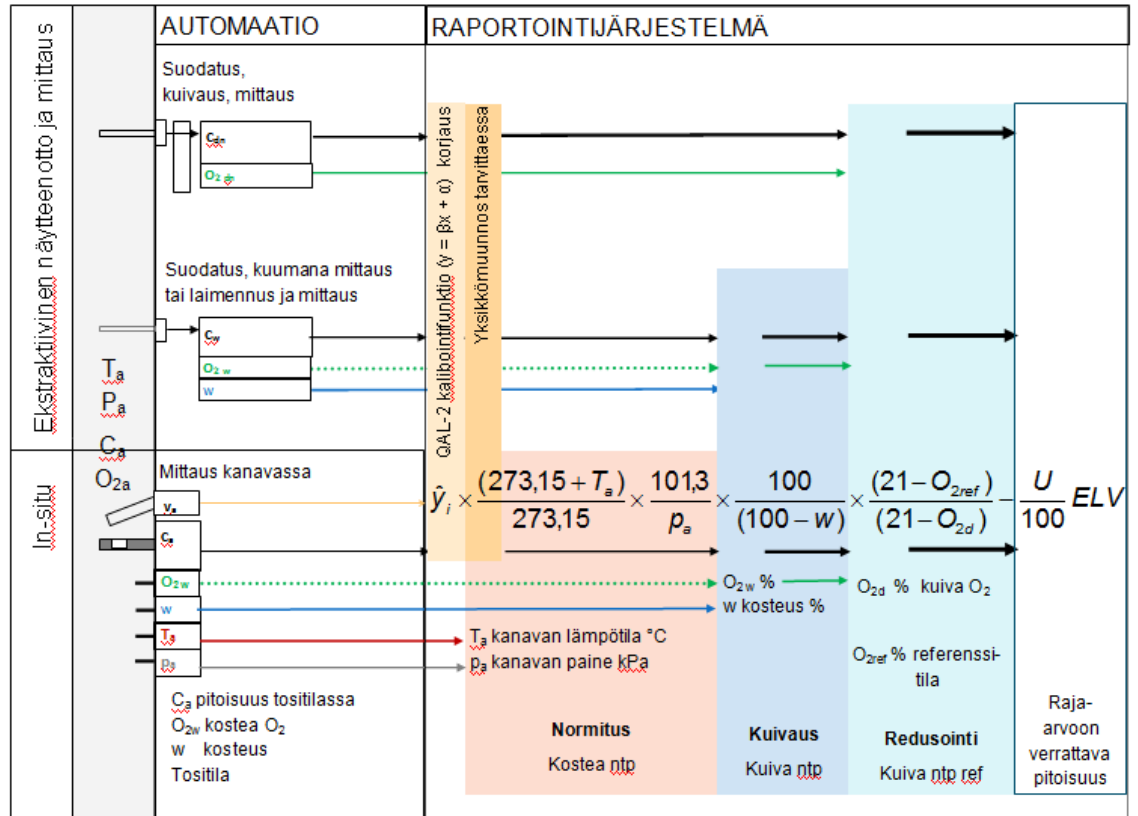
Uusissa ympäristölupapäätöksissä soodakattilan mittausjärjestelmien tuloksille on esitetty samanlaista käsittelyä, kuin suurten polttolaitosten järjestelmien tuloksille. Raja-arvoon verrattava keskiarvo saadaan vähentämällä mitatusta arvosta raja-arvopitoisuudesta laskettu mittaustuloksen 95 % luotettavuutta kuvaava osuus. Raja-arvoon verrattava pitoisuuskeskiarvo määritetään prosessin normaalin käynnin ajalta; mukaan ei lueta siis alas- ja ylösajokasjoja.

Datan mittausravojen käsittelyssä raja-arvoon verrattaviksi luvuiksi on tiivistetysti seuraavat vaiheet, jossa mittausravojen ohella kulkee mukana prosessin tila ja datan ehtoju toteutumisen tarkastelu sekä aika:

1. Arvioidaan mittalaitteen raakatuloksen järkevyyden eli onko mittalaitte mittaustilassa ja onko tulos mittausralueella. Jos näin on, voidaan laskea raaka-arvolle keskiarvo (min tai 10 min), joka kirjautuu validina arvona tietokantaan.
2. Keskiarvotettu raaka-arvo tai lyhimpään raportoitavaan ajanjaksoon keskiarvotettu raaka-arvo korjataan kalibrintifunktiolla (QAL-2) yleensä mittalaitteen yksikössä ja tilassa. Tämän jälkeen toteutetaan mahdolliset muunnokset tilavuusosuuspitoisuudesta (ppm) massakonsentraatioiksi (mg/m^3). Tuntikeskiarvon laskemiseksi vähintään 2/3 lyhyen ajanjakson keskiarvoista tunnin ajalta on oltava päteviä. Sama 2/3-sääntö pätee mm. vuorokausikeskiarvojen laskennassa.
3. Kalibrintisuoralla korjatut keskiarvot lasketaan standardiolosuhteisiin (normitilaan) tarvittavia apusuureita käyttäen. Apusuureilla on myös pätevyys-/tila-arvio. On mahdollista, että epäpätevien apusuureiden sijalla käytetään korvausarvoa, joka edustaa mahdollisimman hyvin normaalia tilaa.
4. Standarditilaan lasketusta keskiarvosta vähennetään tämän jälkeen kokonais-epävarmuus. Tästä saatu tulos on raja-arvoon verrattava keskiarvopitoisuus.

Ominaispäästöraja-arvoon verrattavien ominaispäästöjen laskennassa käytetään päästömittausten arvoja ja todellisia toteutuneita tuotantomääriä. Massapäästöä laskettaessa huomioidaan yleensä sekä ylös- että alasajojaksot sekä muut häiriötilanteet.

5. Massapäästön laskennassa käytetään samassa olotilassa olevia kalibroituja pitoisuuskeskiarvoja ja virtausmittauksen arvoja. Esim. tositilan korjattu pitoisuus voidaan kertoa tositilan virtauksella. Jos pitoisuusmittauksen arvo on kuiva standarditilassa, on virtausmittauksen arvo laskettava ensin samaan tilaan ennen päästön laskentaa.



Kuva 6. Tiivistetysti eri toimintaperiaatteeseen perustuvien mittausjärjestelmien pitoisuustulosten muuntaminen raja-arvoon verrattavaksi pitoisuudeksi tarvittavine apusuureineen ja laskentavaiheineen.

Mittausjärjestelmän toimintaperiaatteesta riippuu se, kuinka paljon apumuuttujia on mitattava ja huomioitava tulosten laskennassa. Kuvaan 6 on koottu niin kanavassa, tositilassa mittaavan järjestelmän tulosten muunnokseen tarvittavat vaiheet kuin kanavasta näytettä ottavien, erilaisten näytteen käsittelyiden jälkeen tarvittavat laskentavaiheet. Tositilan mittausrvoja tuottavan järjestelmän tulosten laskemiseksi vertailtavaan tilaan, savukaasusta on mitattava kosteus, lämpötila, paine, happi.

Mittaustulosten korjaus kalibrointifunktiolla

Vertailumittauksissa kalibrointifunktio määritetään mittalaitteen raakatuloksen olotilaan. Funktio voi olla muotoa:

$$y = \beta x + \alpha \quad \text{tai} \quad y = \beta x$$

y = korjattu mittaustulos

x = kiinteästi asennetun mittausjärjestelmän mittausrvo

β = kulmakerroin

α = vakio

Yksikkömuunnokset

Jos mittalaite mittaa ja se kalibroidaan tilavuusosuuspitoisuuden (ppm_v) mukaan, korjattu tilavuusosuuspitoisuus kerrotaan yhdisteen tiheydellä. Soodakattilalta mitattavien yhdisteiden muunnoskerroimet ovat:

NO _x	2,053
SO ₂	2,926
TRS S:nä	1,463
CO	1,25

Standarditilaan laskenta

Standarditila tai normaalitila (NTP) päästöjä koskien on 101,3 kPa ja 273,15 K (0 °C). Tositilassa mitatut **pitoisuustulokset** muunnetaan normaalitilaan seuraavasti:

$$C_n = C_a \times \frac{(273,15 + T_a)}{273,15} \times \frac{101,3}{p_a}$$

Kostean pitoisuuden muunnos kuivaksi

Raja-arvot on ilmoitettu kuivan kaasun pitoisuuksina. Siksi kosteat pitoisuudet on muunnettava kuivaksi mitatuin tai muutoin määritetyn kosteuden avulla.

$$C_{dn} = C_{wn} \times \frac{100}{(100 - w)}$$

Referenssi happipitoisuuteen laskeminen

Soodakattilan pitoisuuspäästörajoille on referenssi happipitoisuudeksi sulfaattisellutehtaalla BAT-päätelmissä esitetty 6 % ja sulfiittisellutehtaan soodakattiloilla 5 %. Referenssihappipitoisuuteen laskeminen tapahtuu mitattua kuivaa happipitoisuutta käyttäen:

$$C_{ref} = C_{dn} \times \frac{(21 - O_{2ref})}{(21 - O_{2d})}$$

Raja-arvoon verrattava pitoisuus

Mitatusta, korjatusta, normitetusta, kuivasta, referenssitilan keskiarvopitoisuudesta voidaan vähentää yhdisteelle sallittu prosenttiosuus laskettuna raja-arvosta. Typen oksideilla ja rikkidioksidilla sallittu prosenttiosuus on 20 %, hiukkasilla 30 %. Etelä-Suomen aluehallintoviraston myöntämissä luissa TRS:lle vastaava prosenttiosuudeksi on ilmoitettu 30 % ellei pätevästi voida esittää muuta arvoa.

$$C_{ref\ v} = C_{ref} - \frac{U}{100} \times ELV$$

Virtausmittauksen muunnos tositilasta normitetuksi kuivaksi tarvittaessa toteutetaan:

$$f_n = f_a \times \frac{273,15}{(273,15 + T_a)} \times \frac{p_a}{101,3} \times \frac{(100 - w)}{100}$$

Massapäästö lasketaan kalibroidun samassa tilassa olevan pitoisuuskeskiarvon ja tilavuusvirran keskiarvon huomioiden keskiarvotusaika

$$e_t = \bar{C}_a \times \bar{f}_a \times t = \bar{C}_{wn} \times \bar{f}_{wn} \times t = \bar{C}_{dn} \times \bar{f}_{dn} \times t$$

C_n	standarditilan pitoisuus	C_{ref}	kuiva referenssitilan pitoisuus
C_a	pitoisuus kanavan tilassa	O_{2ref}	referenssi happipitoisuus
T_a	kanavan lämpötila	O_{2d}	mitattu kuiva happipitoisuus
p_a	kanavan paine	C_{refv}	raja-arvoon verrattava pitoisuus
f_n	standarditilan virtaus	U	95 % luotettavuutta kuvaava osuus
f_a	virtaus kanavan tilassa	ELV	pitoisuusraja-arvo
C_{dn}	kuiva standarditilan pitoisuus	e_t	keskiarvotusajan massa päästö
C_{wn}	koste standarditilan pitoisuus	t	keskiarvotus jakso
w	kosteus		

4.3

Raportointi

Informaatiojärjestelmään kytketty päästölaskennan raportointi tuottaa usean aikatason sekä tarpeen mukaisia raportteja päästöyhdisteistä. Liitteessä 6 on esitetty datan keräystä ja käsittelyä ohjeistavasta standardiehdotuksessa listatut eri aikatasojen raportteihin sisällytettävät tiedot.

Jaksottaisten mittausten raportoinnista on esitetty vaateet mittausten menetelmien standardeissa. Raporttien tulee sisältää mm. tiedot mittauskohteesta ja -olosuhteista, prosessin tila mittausajankohtana, mittausmenetelmät, tulokset, mittausepävarmuudet ja tulosten vertailu raja-arvoihin.

Toiminnanharjoittajan on kuukausittain toimitettava valvontaviranomaiselle ja vaikutusalueen ympäristöviranomaiselle raportti päästöistä ja poikkeustilanteista. Toiminnanharjoittajan on myös YSL 77§ 2 momentin mukaisesti toimitettava ympäristöluvassa tarkemmin määrättyllä tavalla valvontaviranomaiselle vähintään kerran vuodessa yhteenveto päästöjen tarkkailun tuloksista samalta ajanjaksolta ja samojen vertailuolosuhteiden mukaisina kuin päästötasoissa. Raportin tulee sisältää mm.

- tuotanto- ja käyntitiedot
- energiankäyttö
- polttoaineiden laatu- ja kulutustiedot prosessiyksikkökohtaisesti

- päästöt ilmaan ominaispäästöinä, kokonaispäästöinä ja pitoisuuksina lupamääräyksien mukaisilla ajanjaksoilla ja vertailuolosuhteilla
- ilma- ja vesipäästöjen vertailu lupamääräyksiin ja toimiala BAT-päätelmien ominaispäästöjen ja päästöpitoisuuksien vaihteluväleihin
- tiedot kertaluoteisista mittauksista ja selvityksistä sekä niiden raportit
- laskennalliset vuosipäästöt ja laskentaperusteet sisältäen Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksen (EY) Nro 166/2006 (E-PRTR) raportointia edellyttämät aineet, yhdisteet sekä jätteet
- yhteenveto jatkuvatoimimisista savukaasumittauksista ja mittalaitteiden toiminta-ajoista
- puhdistinlaitteiden, pesureiden ja suodattimien käyttö- ja toimintatiedot
- yhteenveto pitkäkestoisista alasajoista, poikkeus- ja häiriötilanteista, niiden ajankohdista, kestoajoista, niiden aiheuttamista päästöistä ja toimenpiteistä, joihin niiden johdosta on ryhdytty
- yhteenveto ympäristöpäästöihin, jätteiden määrän vähentämiseen ja hyödyntämiseen, meluun sekä energiatehokkuuteen vaikuttavista toimenpiteistä
- veden käyttöön ja kierrätykseen, jätevesien käsittelyyn liittyvät päästö- ja käsittelytiedot ja vesistöön johdettujen jäähdytysvesiä koskevat tiedot
- käytetyt raaka- ja apuaineet sekä kemikaalit.

Päästötiedot syötetään ympäristönsuojelun tietojärjestelmään. Vuoden 2018 alusta vuoden 2017 tiedot on kirjattu uuteen järjestelmään YLVA, joka korvaa aiemmin käytössä olleen VAHTI järjestelmän. Ympäristönsuojelun tietojärjestelmä määrittää ympäristönsuojelulaissa (222 §). Tietojärjestelmää käytetään ympäristönsuojeluun liittyvien tietojen hallintaan ja käsittelyyn, ympäristölainsäädännön valvonnan toteuttamiseen, ympäristön tilan seurantaan sekä ympäristöön liittyvään tutkimukseen ja suunnitteluun. Järjestelmäuudistus on toteutettu lainsäädäntömuutoksen takia, koska aiemman järjestelmän tietosisältö on suurelta osin vanhentunut ja kuntien tietojen tallentaminen tulee samaan järjestelmän piiriin. Lisäksi teknisesti VAHTI järjestelmän ohjelmistoalusta on saavuttanut elinkaarensa pään, tietosisältövaatimukset sähköiselle asioinnille ovat muuttuneet ja tietoturva vaatimukset tiukentuneet.

Lähteet

Lainsäädäntö ja vastaava

IE-direktiivi 2010/75/EU

Ympäristönsuojelulaki (YSL 527/2014)

Ympäristönsuojeluasetus (YSA 713/2014)

Komission täytäntöönpanopäätös 26.9.2014, Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisten parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT) koskevien päätelmien vahvistamisesta massan, paperin ja kartongin tuotantoa varten

BREF-dokumentit

Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board (2015)

JRC Reference Report on Monitoring of Emissions for Air and Water from IED installations (Revised final draft)

YM ohjeistus

Ympäristöministeriön raportteja 13/2007, Metsäteollisuuden päästöjen raportointi Euroopan päästö- ja siirtorekisteriin

VTT julkaisut

Tutkimusraportti NRO VTT-R-11101-08 15.12.2008 Ohjeistus päästömittauspaikalle ja mittausyhteille asetettavista vaatimuksista

VTT Technology 289 Ohjeistuksia päästömittausten laadunvarmistukseen Suomessa SFS-EN 14181:n tulkinta ja raskasmetallien näytteenotto

Päästömittausten Käsikirjat osat 1 – 3

CEN standardit ja standardiehdotukset

Lueteltu tekstissä kohta 2.5 ja taulukko 6.

Julkisen hallinnon internet-sivut

<http://www.ym.fi/fi-FI>

<http://www.ymparisto.fi/fi-FI>

<http://www.syke.fi/fi-FI>

<https://tietopalvelu.ahp.fi/Lupa/>

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/>

Mittalaitteiden sertifiointielinten internet-sivut

TÜV (<http://www.qal1.de/en/index.htm>) ja

MCERTS (<http://www.csagroupuk.org/services/mcerts/mcerts-product-certification/mcerts-certified-products/>)

Pöyry Finland Oy Mittauspalvelut: Kokemuspohjainen tieto mittauksista

**Selvitys tyypillisistä savukaasuvirroista [m³/ADt] eri puulajeilla,
LUT – savukaasulaskennan lähtöarvot**

LIITE 3. LASKENNAN ALKUARVOT MÄNTY- JA KOIVUSELLULLE

Keiton parametrit (Mänty)

Keiton puulaji	1	Puulaji
Ilmakuivattu valkaisuamaton selluloosa	3000 t/24 h	1 Mänty
Happivalkaisun saanto	96 %	2 Kuusi
Kuivatun valkaisuamattoman sellun saanto puusta	45 %	3 Koivu
Keiton kappaluku ennen happivalkaisua	28	4 Eukalyptus
Keiton kappaluku happivalkaisun jälkeen	14	5 Muu
Pesun tehokkuus valkaisuamattomalla sellulla	99 %	
Pesun tehokkuus valkaistulla sellulla	99 %	
Suovan erotuksen tehokkuus	80 %	
Puun happojen neutraloinnissa syntyvä vesi	100 kg/t valkaistua sellua	
Lauhtumattomien kaasujen tuotanto keitossa	3 % puusta	
Rikin määrä lauhtumattomissa kaasuissa	2 kg/t valkaistua sellua	

Valkoliipeä

Aktiivinen alkaliannos, Na2O-% puusta	18,6 %
Valkoliipeän sulfiditeetti	35 %
Valkoliipeän kuiva-ainepitoisuus	15 %
Kaustisoituminen	80 %
Valkoliipeän reduktio	94 %
Mustaliipeän kuiva-ainepitoisuus	75 %

Hapettunut valkoliipeä

Hapettuneen valkoliipeän käyttö happivalkaisussa	200 kg/t valkaistua sellua
Metanolin muodostuminen happivalkaisussa	0,2 kg/t valkaistua sellua

Keiton parametrit (Koivu)

Keiton puulaji	3	Puulaji
Ilmakuivattu valkaisuamaton selluloosa	3000 t/24 h	1 Mänty
Happivalkaisun saanto	95 %	2 Kuusi
Kuivatun valkaisuamattoman sellun saanto puusta	51 %	3 Koivu
Keiton kappaluku ennen happivalkaisua	18	4 Eukalyptus
Keiton kappaluku happivalkaisun jälkeen	13	5 Muu
Pesun tehokkuus valkaisuamattomalla sellulla	99 %	
Pesun tehokkuus valkaistulla sellulla	99 %	
Suovan erotuksen tehokkuus	80 %	
Puun happojen neutraloinnissa syntyvä vesi	100 kg/t valkaistua sellua	
Lauhtumattomien kaasujen tuotanto keitossa	3 % puusta	
Rikin määrä lauhtumattomissa kaasuissa	2 kg/t valkaistua sellua	

Valkoliipeä

Aktiivinen alkaliannos, Na2O-% puusta	19 %
Valkoliipeän sulfiditeetti	35 %
Valkoliipeän kuiva-ainepitoisuus	15 %
Kaustisoituminen	80 %
Valkoliipeän reduktio	95 %
Mustaliipeän kuiva-ainepitoisuus	75 %

Hapettunut valkoliipeä

Hapettuneen valkoliipeän käyttö happivalkaisussa	200 kg/t valkaistua sellua
Metanolin muodostuminen happivalkaisussa	0,2 kg/t valkaistua sellua

**Soodakattilan NO_x-päästön riippuvuus puuraaka-aineen typpipitoisuudesta,
VTT – alustava raportti 24.5.2018**



Nitrogen in wood and its fate in kraft pulping – a review

Author: Klaus Niemelä

Confidentiality: Confidential vai public?

Report's title		
Customer, contact person, address		Order reference
Project name		Project number/Short name
Summary		
{Add city} 24.5.2016 Written by Reviewed by Accepted by {Clarification of signature, position} {Clarification of signature, position} {Clarification of signature, position}		
VTT's contact address		
Distribution (customer and VTT) {Customer, VTT and other distribution. In confidential reports the company, person and amount of copies must be recorded. Continue to next page when necessary.}		
<i>The use of the name of VTT Technical Research Centre of Finland Ltd in advertising or publishing of a part of this report is only permissible with written authorisation from VTT Technical Research Centre of Finland Ltd.</i>		

Contents

1. Introduction.....	3
2. Literature searches	3
3. NITROGEN IN WOOD – CONTENT AND DISTRIBUTION.....	4
3.1 Pioneering studies	4
3.2 Nitrogen in softwood	7
3.3 Nitrogen in hardwood.....	33
3.4 The nature of nitrogen in wood	34
3.5 Summary	36
4. BEHAVIOUR OF WOOD NITROGEN IN KRAFT PULPING	36
4.1 Known nitrogen compounds from kraft pulping	37
4.2 Model compound studies	37
5. FATE OF NITROGEN IN CHEMICAL RECOVERY CYCLE.....	37
6. SUMMARY AND CONCLUSIONS	37
7. REFERENCES	37

1. Introduction

Tähän tulee hieman taustaa...

2. Literature searches

Tässä kuvataan tehdyt haut...

3. NITROGEN IN WOOD – CONTENT AND DISTRIBUTION

The main contents of this Chapter is divided into four sections. The first section (3.1) briefly covers pioneering studies from the late 19th century to year 1950. During this period, some basic information on the total amounts of nitrogen in wood was accumulated. However, the nature of the nitrogen compounds mainly remained unclarified.

Sections 3.2 and 3.3 review the total amount and distribution of nitrogen in softwood and hardwood species, as reported in more recent literature. In these sections, the main attention is on the most typical European fibre woods. However, several other species have also been included (nitrogen in non-wood pulping raw materials is briefly covered in Chapter 4).

The numerous figures and tables shown in the Sections 3.2–3.3 demonstrate significant variation in the nitrogen content of different wood species, even within just one species. Most probably, a lot of this variation can be explained by several natural and geographical reasons, although the contributions of different applied analytical techniques are also obvious. In this context it will not be possible to review critically the role of the analytical methods as these have not always been described in detail. Despite certain inevitable inaccuracy in the absolute nitrogen contents, it should be pointed out that most useful information is often found in relative distribution figures reported in numerous publications. For example, the distribution figures cover nitrogen variation within different parts of xylem. In addition, the distribution of nitrogen between xylem and different parts of bark has also been frequently studied in detail. Several such examples can be found in the Sections 3.2 and 3.3.

Although it was intended to discuss softwood and hardwood nitrogen in separate sections, some overlapping could not be avoided (for example in the reproduced tables). The main reason for the separate discussion was more extensive seasonal variation of nitrogen contents in several hardwoods. This has been described in numerous publications specifically devoted to this question.

Section 3.4 reviews main current information on the nature of known wood nitrogen compounds, mainly amino acids and proteins. As will be shown, both xylem and bark of many wood samples have been characterised for protein amounts and compositions. In addition to the cited literature, there are also numerous reports on the nature and role of nitrogen compounds in very young wood (including shoots and seedlings). For obvious reasons, such reports have not been now included. A summary of the entire Chapter 3 is finally given Section 3.5.

3.1 Pioneering studies

Elemental composition of wood began to attract chemists during the second half of the 19th century. One of the first investigators was König, who in 1861 found that wood losses some of its nitrogen by copper sulphate treatment (but no exact figures were given). More precise data was later reported by Schroeder (1874), Gottlieb (1883), and Hartig (1888). According to

Schroeder (1874), spruce and other woods always contain less than 0.3% of nitrogen. Slightly lower nitrogen figures (Table 3.1) were reported by Gottlieb (1883), whose numbers are in good agreement with the best current data.

Table 3.1. Elemental composition of birch, pine and spruce wood, according to Gottlieb (1883). Nitrogen content varies from 0.04 to 0.1%.

Name des Holzes.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Asche.
Birke No. 13	48,96	6,02	0,10	44,67	0,29
	48,81	6,11			
Mittelzahl	48,88	6,06	0,10	44,67	0,29
Tanne No. 14	50,45	5,90	0,05	43,39	0,28
	50,28	5,95			
Mittelzahl	50,36	5,92	0,05	43,39	0,28
Fichte No. 15	50,21	6,24	0,04	43,08	8,37
	50,42	6,16			
Mittelzahl	50,31	6,20	0,04	43,08	0,37

Hartig (1888) studied seasonal variation of nitrogen content in beech wood and found the lowest concentrations (0.01%) during heavy growth seasons. The highest numbers (up to 0.39%) were found during winter time.

During the first decades of the 20th century, total nitrogen content of different woods was studied by König and Becker (1919), Schwalbe and Becker (1919, 1920), and Tinkler (1921). Examples of the analytical results are provided in Tables 3.2–3.4. Tinkler (1921) analysed nitrogen in several European and foreign oak species, finding typical concentrations from 0.3 to 0.4%.

Tables 3.2–3.3. Composition of selected European soft- and hardwoods, calculated as fresh (left) and dry (right) wood (Schwalbe and Becker 1919). Nitrogen content typically varies from 0.1 to 0.15%. In a separate study with alder, Schwalbe and Becker (1920) later found slightly higher nitrogen content, from 0.25 to 0.3%.

	a Fichte (Picea ex- celsa)	b Kiefer (Pinus sil- vestris)	c Buche (Fagus silva- tica)	d Birke (Betula verru- cosa)	e Pappel (Popu- lus tre- mula)		a Fichte (Picea ex- celsa)	b Kiefer (Pinus sil- vestris)	c Buche (Fagus silva- tica)	d Birke (Betula verru- cosa)	e Pappel (Popu- lus tre- mula)
	% der wasserhaltigen Substanz						% der wasserfreien Substanz				
Wasser	10,76	5,63	10,82	6,82	4,08	Asche	0,77	0,39	1,17	0,39	0,32
Asche	0,69	0,37	1,04	0,36	0,30	Harz, Wachs und Fett { a) Ätherauszug	0,78	1,92	0,31	0,71	1,08
Wachs, Harz und Fett { b) Alkoholauszug	0,70	1,81	0,28	0,66	1,01	c) Summe von a) und b)	1,52	1,53	1,74	1,09	2,08
d) Alkoholauszug	1,36	1,44	1,31	1,02	1,94	d) Alkoholauszug	2,30	3,45	1,78	1,80	3,16
Methylzahl	2,10	2,08	2,64	2,59	2,40	Methylzahl	2,34	3,32	1,20	1,68	2,87
Methylalkohol } nach von	0,109	0,105	0,156	0,150	0,170	Methylalkohol } nach von	2,36	2,20	2,96	2,77	2,57
Pektin daraus } Fellenberg	1,09	1,05	1,56	1,50	1,70	Pektin daraus } Fellenberg	0,122	0,111	0,175	0,161	0,182
Essigsäure (saure Hydrolyse nach Schorger)	1,29	1,32	2,09	4,35	3,90	Essigsäure (saure Hydrolyse nach Schorger)	1,22	1,11	1,75	1,61	1,82
Stickstoff	0,10	0,12	0,15	0,11	0,091	Stickstoff	1,44	1,40	2,34	4,65	4,17
Protein (N × 6,25)	0,63	0,75	0,94	0,69	0,57	Protein (N × 6,25)	0,11	0,13	0,17	0,12	0,10
Furfurol	6,69	6,64	13,30	14,97	11,81	Furfurol	0,69	0,80	1,05	0,74	0,63
Pentosan	10,09	10,40	22,20	25,21	22,20	Pentosan	7,49	7,04	14,90	16,08	12,64
Methylpentosan	2,68	2,10	0,91	0,78	0,68	Methylpentosan	11,30	11,02	24,86	27,07	23,75
Gesamtpentosan	12,77	12,50	23,11	25,99	22,88	Gesamtpentosan	3,00	2,23	1,02	0,84	0,72
Cellulose nach Cross	57,10	57,68	59,90	59,74	58,78	Cellulose nach Cross	14,30	13,25	25,88	27,91	24,47
dgl. pentosanfrei	51,65	51,18	47,71	42,18	44,03	dgl. pentosanfrei	63,95	60,54	67,09	64,16	62,89
Lignin	25,26	24,86	20,05	18,21	17,05	Lignin	57,84	54,25	53,46	45,30	47,11
							28,29	26,35	22,46	19,56	18,24

Table 3.4. Composition of selected European woods, showing protein contents of 1.14–2.29% (König and Becker 1919).

Holzart	Protein (N×6,25)	Harz und Wachs	Asche	Gesamt- Pentosane	Heml- cellulosen		Lignin	Cellulose	
					Hexo- sane	Pento- sane		rohe	reine
1. Tannenholz H	1,21	2,83	1,10	11,48	13,58	8,67	29,17	43,44	40,62
2. Tannenholz A	1,21	1,71	0,42	11,63	13,00	9,74	27,98	45,95	44,06
3. Kiefernholz	1,27	3,17	0,53	10,80	12,78	8,70	29,52	44,01	41,93
4. Birkenholz H	1,29	2,47	0,68	25,86	4,61	23,20	28,27	44,53	41,85
5. Birkenholz A	2,29	1,88	0,46	24,01	5,00	21,48	26,38	42,50	39,97
6. Pappelholz H	1,39	2,66	0,84	22,71	2,60	15,36	22,45	54,71	47,36
7. Pappelholz A	1,14	2,32	1,21	21,88	3,43	15,10	20,75	56,06	49,27
8. Buchenholz	1,58	0,70	0,96	24,30	4,36	17,79	22,69	51,93	45,41
9. Eschenholz	1,30	2,24	0,83	23,68	5,70	19,29	26,01	44,64	40,24
10. Weidenholz	1,17	2,04	0,83	23,31	5,05	16,75	24,70	49,46	42,91
11. Erlenholz	1,89	2,83	0,49	22,94	3,65	15,90	24,57	50,69	43,64

In the 1940s, apparently the first investigations on the distribution of nitrogen between cambium, sapwood, and heartwood were made (Allsopp and Misra 1940, Anderson and Pigman 1947). These revealed high nitrogen (protein) content in cambium, compared to mature sapwood or heartwood (Tables 3.5–3.6). These matters have later been thoroughly investigated (Sections 3.2–3.3).

Table 3.5. Chemical composition of cambium, newly-formed wood and mature sapwood of common ash, common elm, and Scots pine (Allsopp and Misra 1940).

Material	...	Ash			Elm			Pine	
		Cambium	New wood	Sapwood	Cambium	New wood	Sapwood	Cambium	Sapwood
Cellulose		20.2	51.9	58.3	20.7	53.0	57.5	25.1	61.8
Lignin		4.60	23.2	20.9	13.5	25.5	24.8	8.56	26.1
Pectin		21.6	3.85	1.58	9.91	3.72	1.68	16.6	0.96
Protein		29.4	5.56	1.37	30.0	5.19	1.73	20.8	0.83
Total furfuraldehyde		10.6	17.3	15.2	10.3	15.1	14.2	13.0	6.42
Furfuraldehyde not in cellulose		7.04	6.10	6.16	6.64	5.00	5.52	10.67	3.49
Xylan in cellulose as % cellulose		26.9	33.7	24.5	26.3	29.8	23.8	15.0	7.9
Mannan in cellulose as % cellulose		—	—	—	—	—	—	21.9	6.16
Total uronic anhydride		20.2	8.20	5.25	12.5	7.86	6.44	15.7	3.71
Uronic anhydride not extracted by ammonium oxalate		4.90	5.48	4.10	4.6	5.23	5.25	4.00	3.03
Furfuraldehyde in hemicellulose		1.66	4.13	4.95	3.66	3.12	4.04	6.48	2.64

Table 3.6. Analytical results of black spruce fractions (Anderson and Pigman 1947).

	Outer bark	Inner bark	Cambial zone	Young sapwood	Sapwood	Heartwood
Ash, %.....	1.20	3.18	3.57	0.37	0.30	0.28
Nitrogen (Kjeldahl), %...	0.32	0.60	1.09	0.26	0.05	0.06
"Protein" (N × 6.4), %...	2.05	3.84	7.06	1.66	0.32	0.38
Pentosans, %.....	11.80	12.03	6.30	8.12	12.05	12.45
Uronic anhydride (CO ₂ × 4), %.....	8.56	10.00	4.60	3.80	3.72	3.92
Lignin (Klason method) in:						
Unextracted material, %	33.9	6.6	1.83	24.9	26.3	26.1
Extractive-free material, %.....		9.00	6.03			
Methoxyl, %.....	4.00	2.19	0.72	4.73	4.89	4.75
Tannin (A.O.A.C. method), %.....	1.9	7.6	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
Starch test (iodine color)	Neg.	Pos.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.

3.2 Nitrogen in softwood

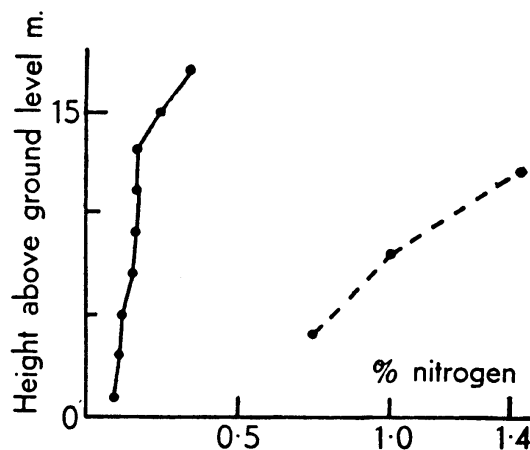
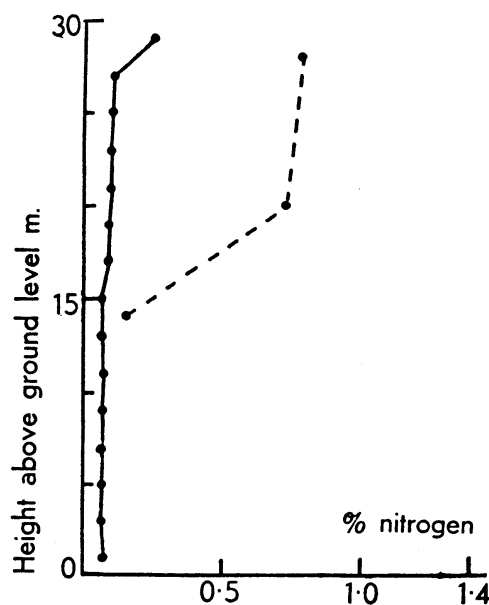
In this section, results from a relatively large number of investigations will be presented. The main attention will be in the studies describing *both* total content *and* distribution of nitrogen (sometimes expressed as protein-content) in different parts of softwood. Most of such studies are reviewed in simple chronological order, starting from the late 1950s. After the distribution-related investigations, figures for just total nitrogen contents from numerous other reports will be summarised.

Although the focus is now on softwood species, it cannot be avoided that some of the reproduced tables occasionally also show hardwood-relating data (more specific hardwood-nitrogen studies will be reviewed in Section 3.3).

In the late 1950s, Ovington (1957) investigated nitrogen distribution in several softwood and hardwood species, whereas Wright & Will (1958) concentrated in Scots and Corsican pines. Selected main results (Tables 3.7–3.10 and Figs. 3.1–3.4) indicate, for example, that the nitrogen contents in wood typically increase from base to top, and that the nitrogen content in bark is higher than in xylem. Generally, the total nitrogen content in pine xylem seems to vary from 0.06–0.11% (according to both of the cited studies).

Table 3.7. The nitrogen contents of complete cross sections of tree boles as percentages of the oven-dry weight (Ovington 1957). The figures for each tree show, in descending order: age of the tree (years), nitrogen content at 1-m height, nitrogen content at apical height, and average nitrogen content.

<i>Betula alba</i> A	<i>Betula alba</i> B	<i>Pseudo-tsuga taxifolia</i> A	<i>Pseudo-tsuga taxifolia</i> B	<i>Larix lep-tolepis</i> A	<i>Larix lep-tolepis</i> B	<i>Alnus incana</i> A	<i>Alnus incana</i> B	<i>Pinus nigra</i> A	<i>Pinus nigra</i> B			
22	22	22	22	22	22	22	22	22	22			
0.12	0.12	0.11	0.10	0.10	0.11	0.25	0.24	0.11	0.11			
0.29	0.29	0.33	0.29	0.33	0.33	0.45	0.52	0.37	0.33			
0.14	0.15	0.12	0.13	0.14	0.12	0.27	0.26	0.12	0.12			
<i>Chamae-</i>												
<i>Picea abies</i>	<i>Picea omorika</i>	<i>Abies grandis</i>	<i>Pinus nigra</i>	<i>Larix eurolepis</i>	<i>Thuja plicata</i>	<i>Pseudo-tsuga taxifolia</i>	<i>Tsuga heterophylla</i>	<i>cyparis lawsoniana</i>	<i>Castanea sativa</i>	<i>Nothofagus obliqua</i>	<i>Quercus petraea</i>	<i>Quercus rubra</i>
20	21	21	18	23	22	21	23	21	—	22	21	21
0.14	0.12	0.19	0.11	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	0.12	0.16	0.23	0.15
0.53	0.45	0.57	0.48	0.24	0.21	0.26	0.27	0.26	0.36	0.47	0.36	0.37
0.17	0.17	0.17	0.13	0.11	0.11	0.11	0.13	0.10	0.14	0.22	0.25	0.19
<i>Pseudo-tsuga taxifolia</i>	<i>Pinus sylvestris</i>	<i>Pinus nigra</i>	<i>Picea abies</i> (5)	<i>Picea abies</i> (8)	<i>Abies grandis</i>	<i>Larix decidua</i>	<i>Quercus robur</i>	<i>Quercus</i> sp.	<i>Fagus sylvatica</i>	<i>Castanea sativa</i>		
47	47	46	47	47	24	46	47	44	39	47		
0.08	0.06	0.11	0.11	0.07	0.11	0.08	0.10	0.12	0.14	0.10		
0.25	0.32	0.41	0.43	0.46	0.53	0.27	0.35	0.44	0.33	0.32		
0.08	0.07	0.11	0.10	0.07	0.12	0.07	0.14	0.15	0.13	0.11		



Figs. 3.1–3.2. Nitrogen contents in the bole (solid lines) and canopy (broken lines) of balsam fir (*Pseudotsuga taxifolia*, left) and an oak (*Quercus robur*, right), according to Ovington (1957).

Figs. 3.3–3.4. Nitrogen content in the wood of a 64-year-old Scots pine (left) and a 48-year-old Corsican pine (Wright and Will 1958).

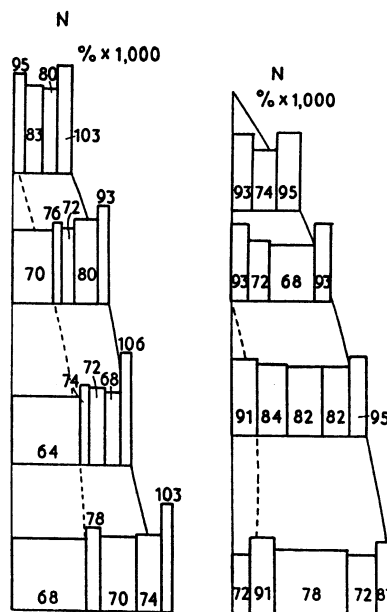


Table 3.8. Contents of nitrogen and other nutrients in pine branches (Wright and Will 1958).

	Crown position	Dry weight (g.)	Percent. oven-dry sample					
			N	P	K	Ca	Mg	Na
Corsican pine 48 years	Top	2,720	0.37	0.050	0.36	0.45	0.095	0.015
	Base	6,370	0.21	0.020	0.14	0.45	0.060	0.025
Scots pine 64 years	Top	2,740	0.49	0.060	0.34	0.30	0.080	0.030
	Base	17,670	0.22	0.025	0.14	0.20	0.050	0.025

Table 3.9. Contents of nitrogen and other nutrients in pine barks (Wright and Will 1958).

	<i>Height of sample (ft.)</i>	<i>Dry weight per sq. in. (g.)</i>	<i>Percent. oven-dry sample</i>					
			N	P	K	Ca	Mg	Na
Corsican pine 48 years	34	0.73	0.36	0.055	0.29	0.25	0.120	0.015
	27	1.12	0.28	0.045	0.27	0.20	0.075	0.020
	15	2.14	0.20	0.020	0.14	0.10	0.040	0.020
	0	5.87	0.17	0.015	0.04	0.05	0.015	0.020
Scots pine 64 years	44	0.63	0.52	0.070	0.30	0.95	0.130	0.025
	30	0.56	0.53	0.085	0.36	1.45	0.130	0.040
	15	0.55	0.52	0.075	0.30	1.45	0.095	0.035
	0	3.26	0.25	0.025	0.07	0.45	0.020	0.035

Table 3.10. Seasonal variation in contents of nitrogen and other nutrients in different parts of two pine species (Wright and Will 1958).

	<i>Age (years)</i>	<i>Sampling date</i>	<i>Corsican pine percent. dry weight</i>			<i>Scots pine percent. dry weight</i>		
			N	P	K	N	P	K
Needles	18	June	0.95	0.105	0.47	0.91	0.100	0.45
		Dec.	0.86	0.130	0.63	1.06	0.120	0.61
	28	June	0.67	0.080	0.45	1.40	0.135	0.51
		Dec.	0.86	0.160	0.69	1.46	0.185	0.59
	48, 64*	June	0.95	0.105	0.45	1.20	0.125	0.38
		Dec.	0.89	0.120	0.81	1.42	0.150	0.61
	18	June	0.34	0.055	0.32	0.32	0.045	0.33
		Dec.	0.38	0.035	0.19	0.21	0.025	0.16
Branches	28	June	0.20	0.035	0.22	0.49	0.075	0.40
		Dec.	0.24	0.030	0.20	0.40	0.040	0.20
	48, 64*	June	0.28	0.050	0.29	0.30	0.040	0.20
		Dec.	0.30	0.040	0.26	0.26	0.030	0.18
Bark	18	June	0.32	0.065	0.25	0.37	0.060	0.38
		Dec.	0.61	0.035	0.20	0.77	0.050	0.26
	28	June	0.24	0.040	0.18	0.48	0.075	0.43
		Dec.	0.27	0.035	0.24	0.60	0.085	0.47
	48, 64*	June	0.26	0.045	0.25	0.38	0.070	0.27
		Dec.	0.28	0.040	0.23	0.52	0.075	0.32
Wood	18	June	0.102	0.0165	0.106	0.083	0.0110	0.084
		Dec.	0.076	0.0050	0.037	0.085	0.0065	0.083
	28	June	0.060	0.0055	0.048	0.090	0.0115	0.065
		Dec.	0.065	0.0055	0.043	0.096	0.0080	0.064
	48, 64*	June	0.071	0.0080	0.092	0.081	0.0085	0.070
		Dec.	0.092	0.0095	0.076	0.101	0.0110	0.066

In the 1960s, a number of comprehensive studies on nitrogen distribution in pine wood were carried out (Nickel 1960, Orman and Will 1960, Becker 1962, Merrill and Cowling 1966a, Popović 1966, Ziegler 1968). Some of these works also report nitrogen data for additional tree species. Below, their selected main results are shown.

Nickel (1960) investigated nitrogen and protein contents in a 100-year-old pine wood and found a steep decrease from the utmost sapwood towards the heartwood, followed by a small rise in the inner heartwood zone towards the centre (Fig. 3.5). Orman and Will (1960) found a similar distribution pattern in a 26-year-old radiata pine.

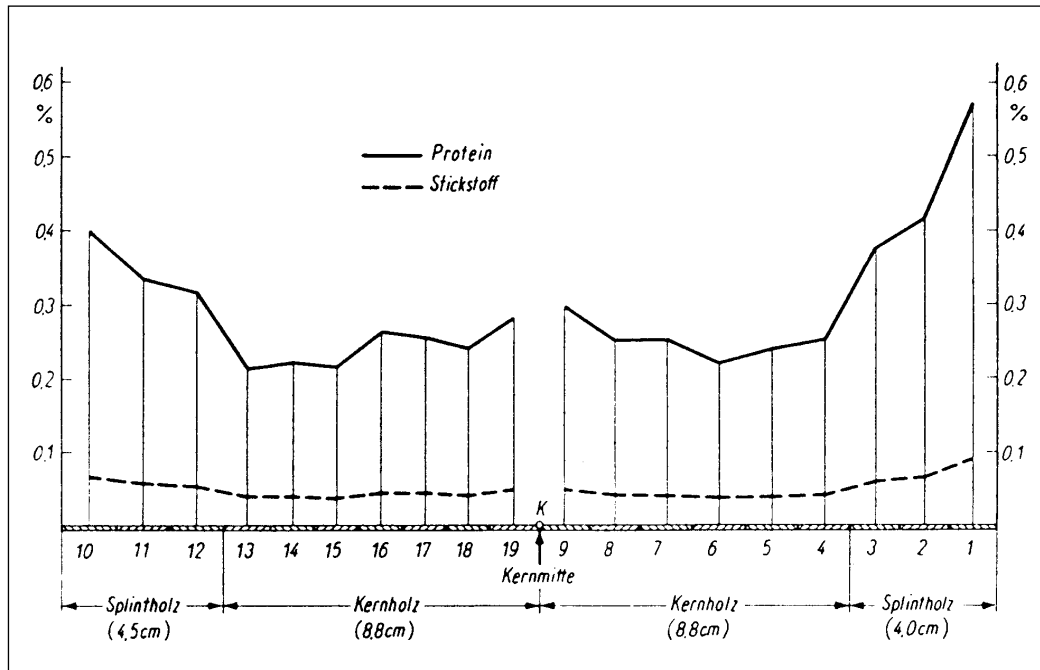
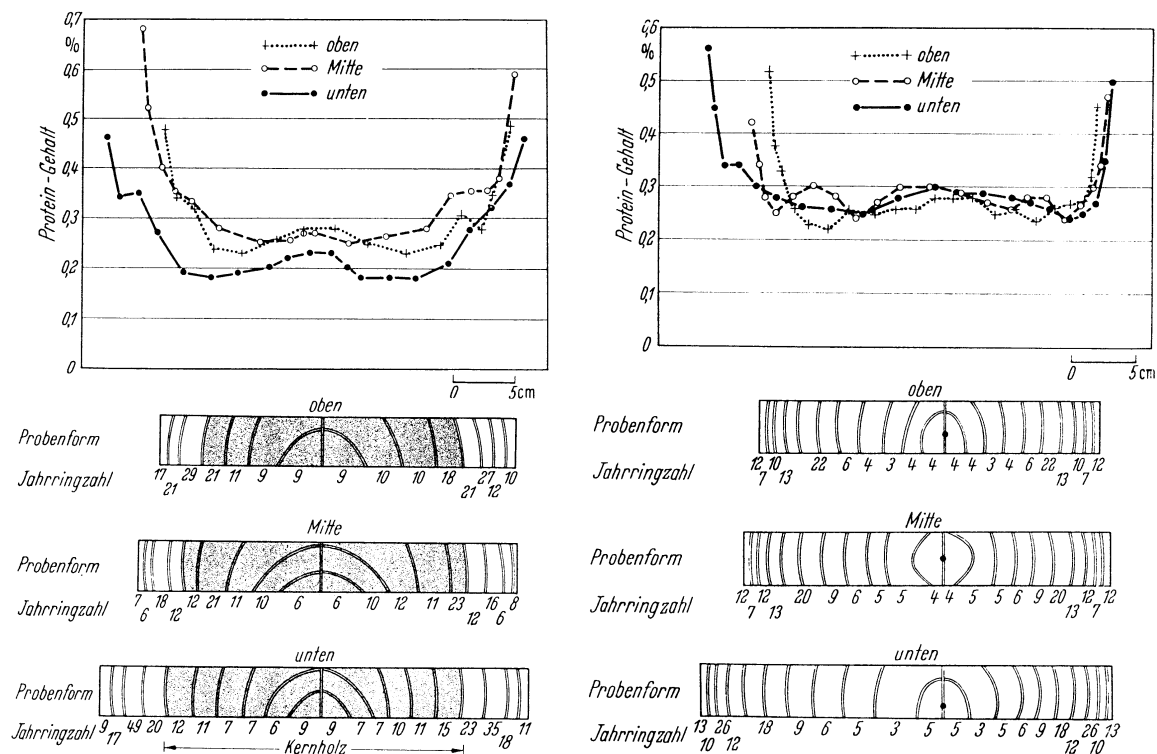
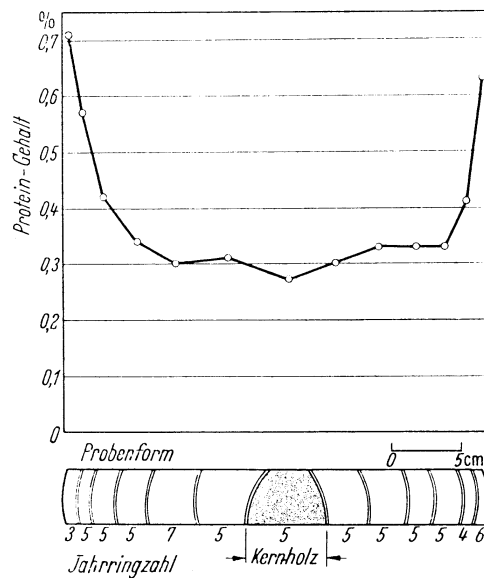
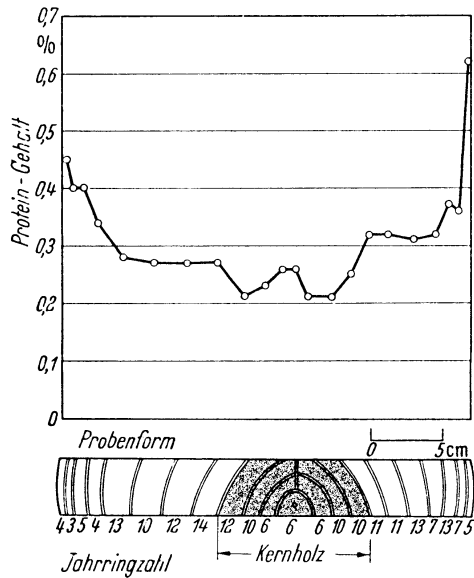


Fig. 3.5. Nitrogen and protein concentrations in a 100-year-old Scots pine (Nickel 1960).

Becker (1962) investigated in detail nitrogen contents (expressed as proteins by multiplying with 6.25) in Scots pine and other softwoods (Figs. 3.6–3.11). The results support (and widen) those from the previous investigations.



Figs. 3.6–3.7. Protein concentrations over cross sections in Scots pine (left) and Italian spruce (*Picea excelsa*, right) at three different heights (oben, Mitte, unten) corresponding to 2.5, 5, and 7.5 metres (Becker 1962). Similar distribution was also found (figure not reproduced) for a nobel fir (*Abies pectinata*).



Figs. 3.8–3.10. Protein concentrations over cross sections in Scots pine (top left), Carolina pine (top right) and Italian spruce (right), according to Becker (1962). Compare with Figs. 3.6–3.7.

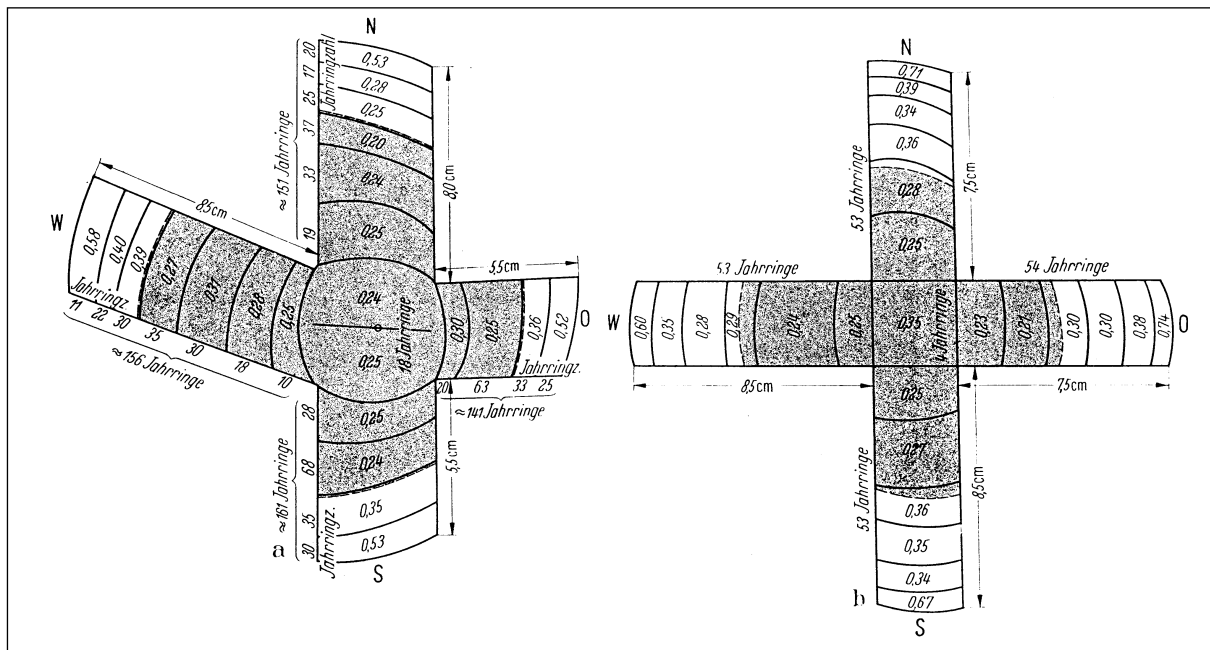
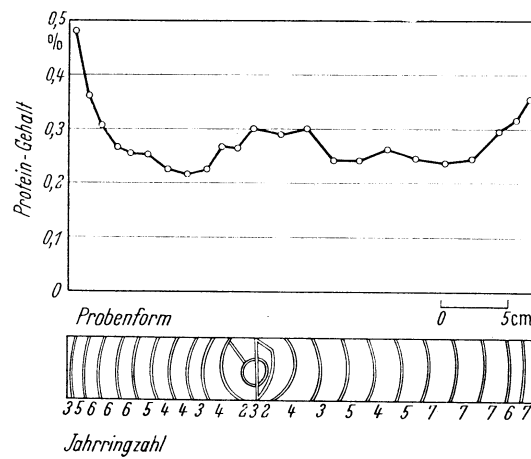
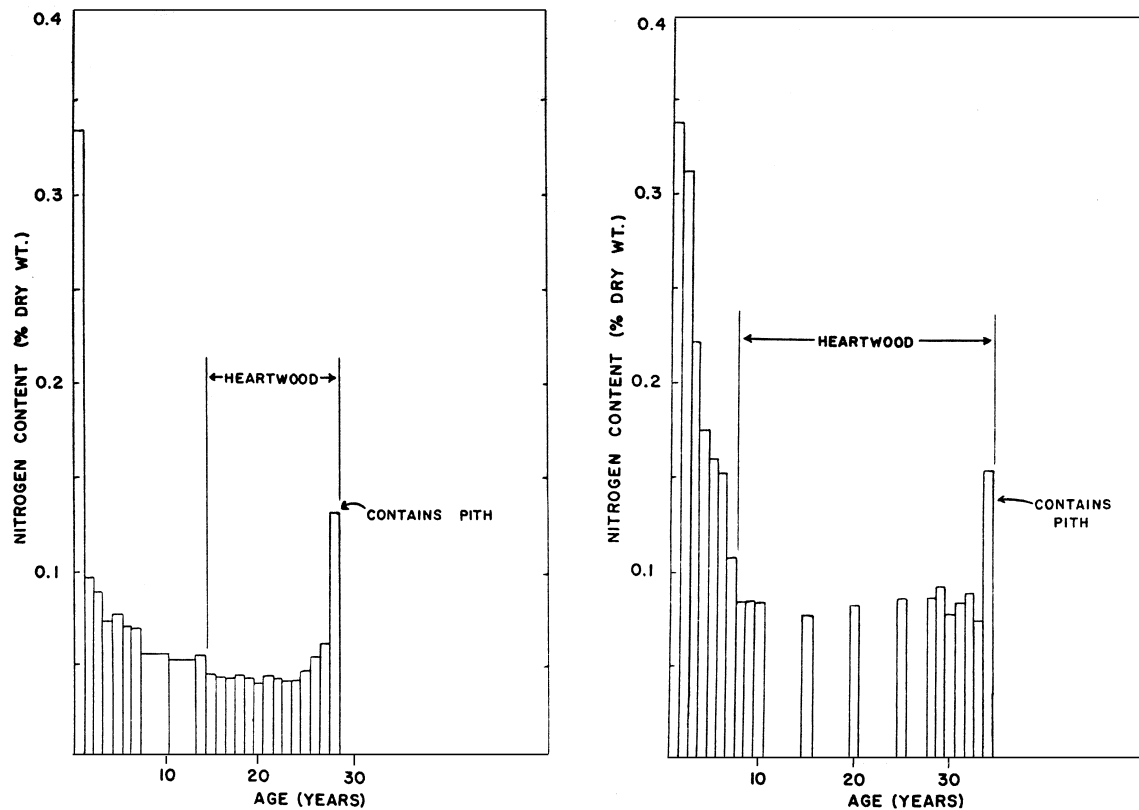
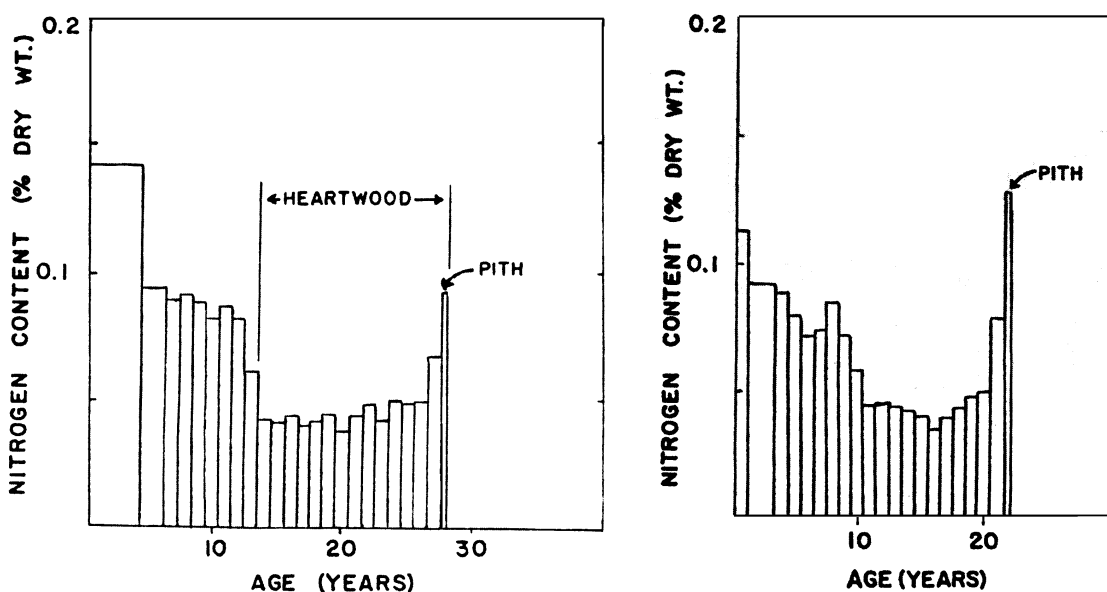


Fig. 3.11. Protein concentrations (%) over cross sections in two Scots pine trees (Becker 1962).

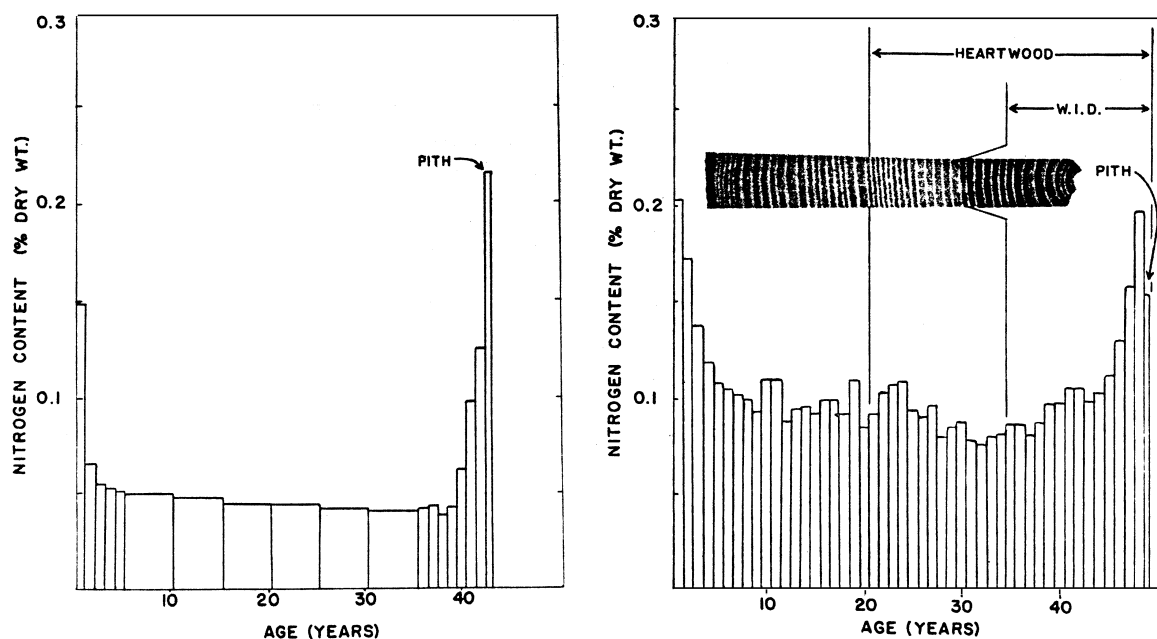
Investigations on nitrogen concentrations over cross sections of tree were extended by Merrill and Cowling (1966a), by studying several softwood and hardwood species (cf. Cowling and Merrill 1966, Merrill and Cowling 1996b, Cowling 1970). The distribution patterns (Figs. 3.12–3.21, Tables 3.11–3.13) are in good general agreement with those already shown



Figs. 3.12–3.13. Nitrogen content over cross sections in eastern white pine (*Pinus strobus*, left) and red oak (*Quercus rubra*, right), according to Merrill and Cowling (1966a).



Figs. 3.14–3.15. Nitrogen content over cross sections in eastern white pine (*Pinus strobus*, left) and Norway spruce (right), according to Merrill and Cowling (1966a). The pine tree is not the same as that in Fig. 3.12.



Figs. 3.16–3.17. Nitrogen content over cross sections in aspen (*Populus grandidentata*, left) and white ash (*Fraxinus americana*, right), according to Merrill and Cowling (1966a).

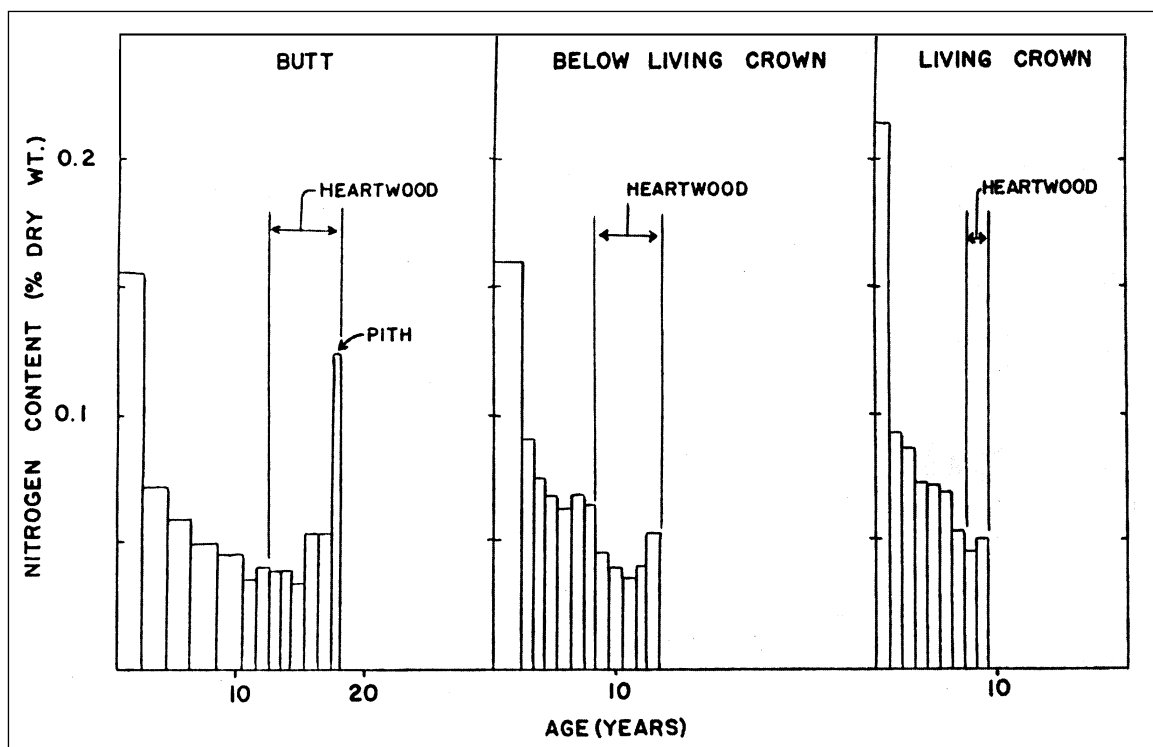


Fig. 3.18. Nitrogen content in different parts of tree xylem of *Pinus strobus* (Merrill and Cowling 1966a).

Nitrogen contents in different tree species are also summarised in Tables 3.11–3.13, taken from Merrill and Cowling (1966a). On the basis of the results, wood maturation and the corresponding nitrogen contents could be divided into four separate phases or areas, as shown in Fig. 3.19. In addition, Merrill and Cowling (1966a) studied dissolution of wood nitrogen into different solvents (Figs. 3.20–3.21). Some of these findings, indicating an easy removal of nitrogen under alkaline conditions, are also discussed in Section 4.1.

Table 3.11. Gross distribution of nitrogen and nitrogen content of various tissues in cross sections of tree stems (Merrill and Cowling 1966a).

Type of tissue	Spruce	White pine (tree No. 3)	Ash (tree No. 1)	Oak
Gross distribution of nitrogen, % of total nitrogen in each cross section				
Heartwood	17.8	11.0	27.6	21.6
Sapwood	28.2	29.3	31.0	37.8
Whole wood	46.0	40.3	58.6	59.4
Inner bark	38.7	56.4	21.8	33.8
Outer bark	15.3	3.3	19.6	6.8
Whole bark	54.0	59.7	41.4	40.6
Nitrogen content, % dry weight of tissue				
Heartwood	0.06	0.05	0.09	0.08
Sapwood	0.09	0.09	0.11	0.20
Whole wood	0.07	0.07	0.10	0.12
Inner bark	0.58	0.50	0.31	0.31
Outer bark	0.54	0.24	0.45	0.59
Whole bark	0.57	0.47	0.36	0.33
Whole cross section	0.14	0.14	0.14	0.17

Table 3.12. Percentage nitrogen content of earlywood and latewood in sapwood of eastern white pine (*Pinus strobus*) and white ash (*Fraxinus americana*), according to Merrill and Cowling (1966a).

Eastern white pine				White ash			
Annual incre- ment*	Earlywood	Latewood	Earlywood: latewood ratio	Annual incre- ment*	Earlywood	Latewood	Earlywood: latewood ratio
2	0.066	0.059	1.12	4	0.138	0.080	1.72
4	0.061	0.045	1.35	5	0.143	0.078	1.83
5	0.051	0.048	1.06	6	0.128	0.073	1.75
6	0.055	0.045	1.22	7	0.125	0.063	1.98
7	0.054	0.046	1.17	8	0.137	0.077	1.78
9	0.036	0.031	1.16	9	0.134	0.081	1.65
10	0.043	0.037	1.16	10	0.132	0.075	1.76
11	0.041	0.034	1.21	11	0.135	0.076	1.78
13	0.043	0.042	1.02	12	0.132	0.081	1.69
14	0.039	0.028	1.40	13	0.137	0.074	1.85
Average	0.049	0.042	1.17	Average	0.134	0.076	1.77

*Measured from the cambium.

Table 3.13. Nitrogen content of several African and American angiosperms (Merrill and Cowling 1966a).

Species	Nitrogen content	
	Sapwood (% dry weight)	Heartwood (% dry weight)
<i>Anacardium excelsum</i> (Bert. & Balb.)		
Skeels	0.13	
<i>Bombacopsis quinata</i> (Jacq.) Dugand	0.19	
<i>Cedrela tonduzii</i> C. DC.	0.12	0.06
<i>Ceiba pentandra</i> (L.) Gaertn.	0.39	0.11
<i>Cordia alliodora</i> (R. & P.) Cham.	0.20	
<i>Diplotropis purpurea</i> (Rich.) Amsh.	0.23	
<i>Eriodendron anfractuosus</i> DC.	0.31	
<i>Jacaranda copaia</i> (Aubl.) D. Don	0.16	0.14
<i>Licaria cayennensis</i> (Meissn.) Kosterm.	0.11	0.11
<i>Lithocarpus densiflora</i> (H. & A.) Rehder	0.08	
<i>Ochroma lagopus</i> SW.	0.18	0.05
<i>Populus grandidentata</i> Michx.	0.05	0.04
<i>Simaruba amara</i> Aubl.	0.16	
<i>Swartzia bannia</i> Sandw.	0.16	
<i>Symphonia globulifera</i> L. f.	0.19	0.05
<i>Vouacapoua americana</i> Aubl.	0.13	0.12

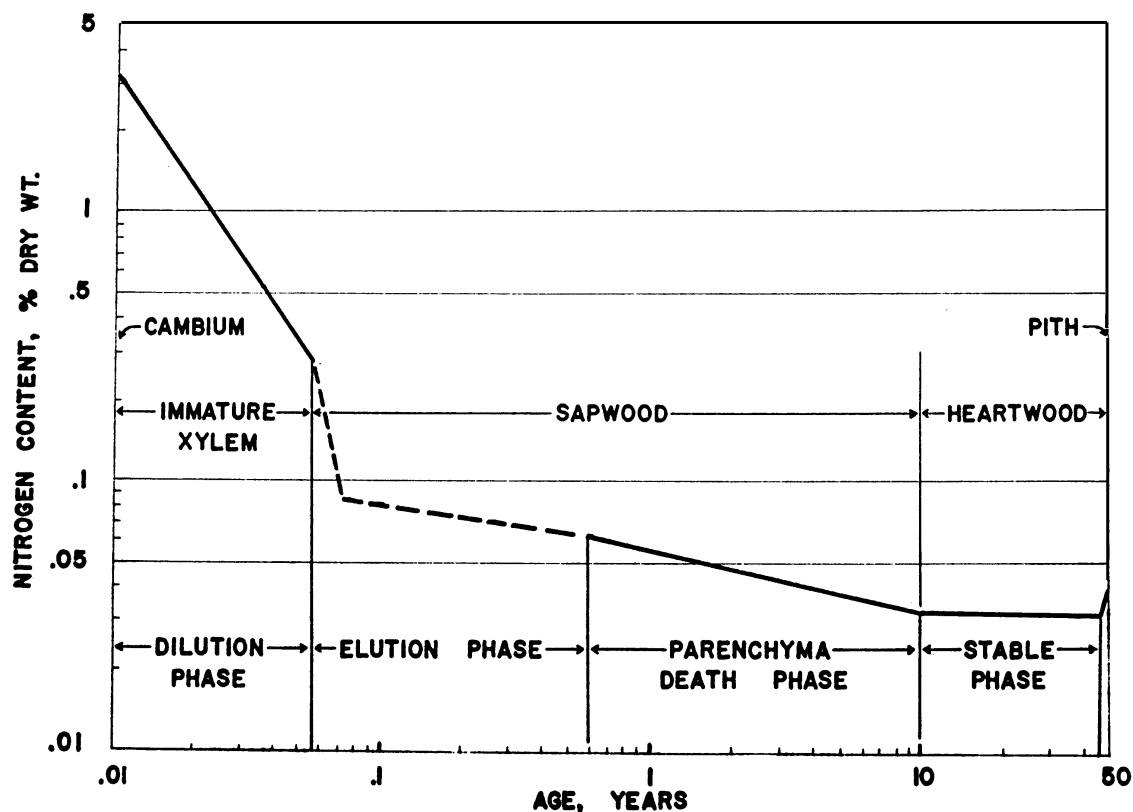


Fig. 3.19. Hypothetical graph of changes in nitrogen content during various stages in the maturation and aging of tissues within the xylem cylinder of a typical gymnospermous tree stem (Merrill and Cowling 1966a).

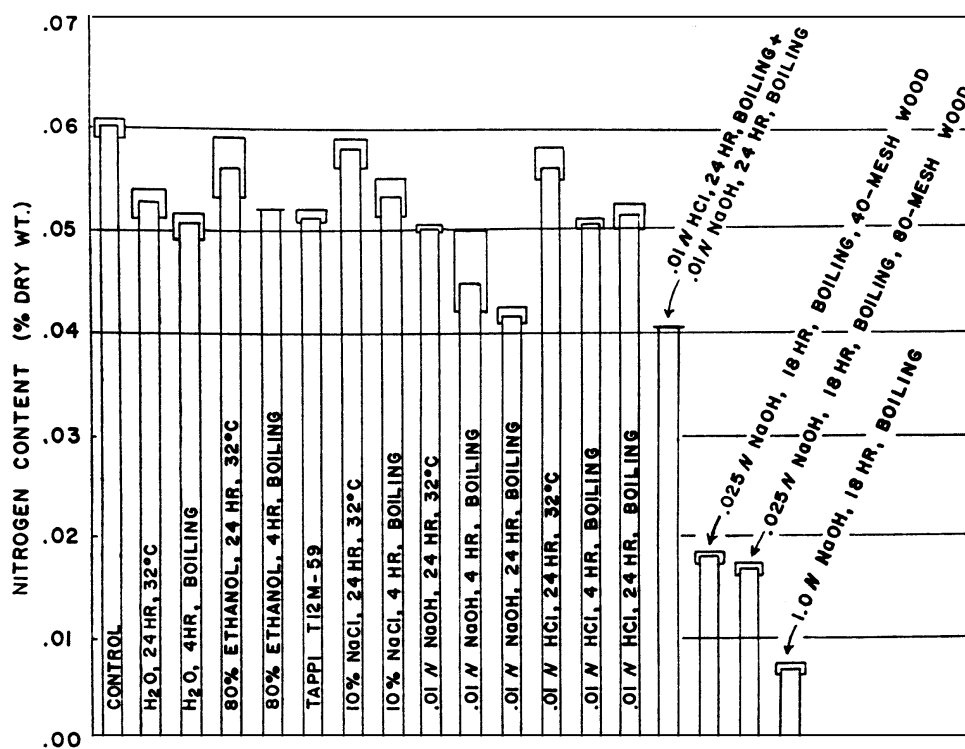
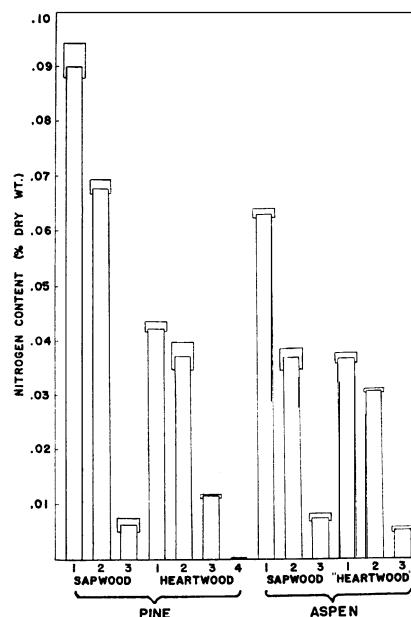


Fig. 3.20. Nitrogen content of sapwood of sweetgum (*Liquidambar styraciflua*) after extraction with various solvents (Merrill and Cowling 1966a).

Fig. 3.21. Nitrogen content of eastern white pine (*Pinus strobus*) and white ash (*Fraxinus americana*) sapwood and heartwood after extraction with different solvents or solvent systems (Merrill and Cowling 1966a).

- 1, nonextracted control.
- 2, boiling 95% aqueous ethanol and boiling water, successively.
- 3, refluxing for 18 hours in 6 M hydrochloric acid.



Popović (1966) studied nitrogen content in very old pine trees, finding distributions patterns (Fig. 3.22) similar to that outlined in Fig. 3.19. In a more detailed study, Ziegler determined distributions of free nitrogen and protein-bound nitrogen in two softwood and two hardwood (Figs. 3.23–3.26) stems. Further data on gross distribution or concentrations of nitrogen (or protein) in softwood and other tree species was reported by the late 1960s by Stewart (1957), Thornber and Northcote (1961), Allison et al. (1963), Haas and Kremers (1964), Bletchley and Taylor (1964), Young and Guinn (1966), and Bletchly (1969). As compiled in Tables 3.14–3.20 and Fig. 3.27, higher nitrogen content in cambium and bark became well substantiated by several workers. In addition, typical average nitrogen contents in wood are in the same level (0.05–0.15%) for most of the analysed tree species.

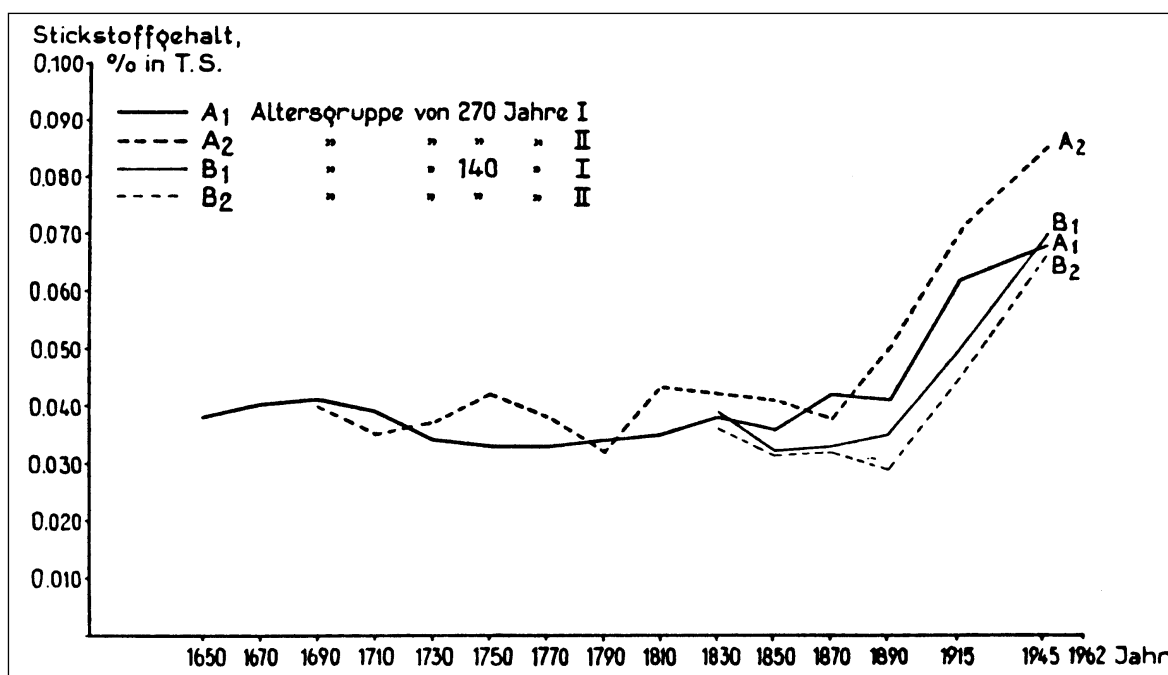
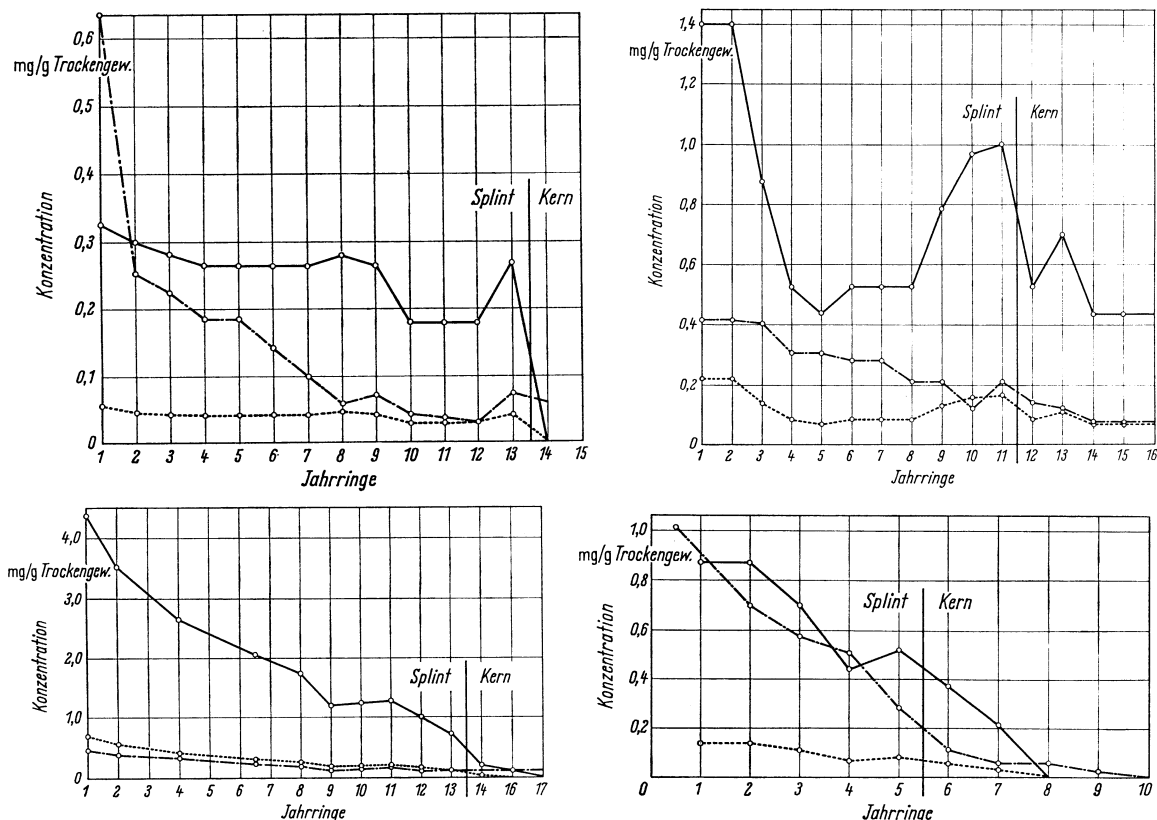


Fig. 3.22. Examples of nitrogen contents in some old Scots pine trees, across the stems (Popović 1966). The original publication gives similar data for several other trees grown on different localities.



Figs. 3.23–3.26. Concentrations of free nitrogen (— · —), protein-nitrogen (···), and protein (—) in separate growth rings of pine (*Pinus strobus*, top left), beech (top right), larch (*Larch decidua*, bottom left), and acacia (*Robinia pseudoacacia*, bottom right), according to Ziegler (1968).

Table 3.14. Composition (%) of different zones in various trees, as reported by Thornber and Northcote (1961). Note the highest protein concentrations in cambium.

		Region of plug			
		Phloem	Cambium	Sapwood	Heartwood
Ash	Water content	45.4	83.8	28.4	28.9
	Ash	7.6	10.6	0.5	0.6
	Protein	1.0	9.4	0.5	0.5
	Phosphorus	0.55	0.30	0.10	0.05
	Water-soluble material	35.1	65.3	9.1	6.8
	Ethanol-benzene-soluble material	2.5	1.9	2.1	0.2
Birch	Water content	38.2	86.7	49.8	48.6
	Ash	4.9	8.0	0.3	0.2
	Protein	3.5	10.6	0.6	0.5
	Phosphorus	0.11	0.24	0.08	0.04
	Water-soluble material	18.5	49.6	11.6	3.5
	Ethanol-benzene-soluble material	8.3	3.7	1.4	1.0
		Outer Inner			
Sycamore	Water content	38.0	51.5	90.0	43.6
	Ash	9.8	7.3	17.9	0.6
	Protein	2.0	9.9	17.2	1.2
	Phosphorus	0.02	0.05	1.1	0.06
	Water-soluble material	9.8	15.4	65.6	8.6
	Ethanol-benzene-soluble material	1.4	1.6	3.7	1.2
Pine	Water content	57.6	84.9	42.2	48.0
	Ash	1.3	3.1	0.2	0.2
	Protein	3.1	7.4	0.6	0.3
	Phosphorus	0.07	0.15	0.06	0.03
	Water-soluble material	34.7	61.0	5.7	4.3
	Ethanol-benzene-soluble material	9.0	5.3	2.5	3.3

Table 3.15. Protein concentrations in various zones of selected tree species (Stewart 1957).

Zone	Softwoods		Hardwoods		Eucalyptus regnans, %
	Pinus sylvestris, %	Picea mariana, %	Fraxinus elatior, %	Ulmus sativa, %	
Outer bark	...	2.1	...	...	2.9 (3.7)
Inner bark	...	3.8	...	...	1.9 (2.1)
Cambial zone	20.8	7.1	29.4	30.0	13.0(14.8)
Developing sapwood	...	1.7	5.6	5.2	3.3 (3.7)
Sapwood	0.8	0.3	1.4	1.7	0.4 (0.6)
Heartwood	...	0.4	...	...	0.2 (0.3)

Table 3.16. Carbon and nitrogen contents of selected American woods (Allison et al. 1963).

Kind of Wood	C	N
	%	%
Softwoods		
Calif. incense cedar.....	51.1	0.097
Cypress.....	50.3	0.057
Redwood.....	49.9	0.060
Western larch.....	48.6	0.180
Eastern hemlock.....	48.5	0.106
Red fir.....	48.2	0.227
White fir.....	44.8	0.045
Douglas fir.....	48.1	0.051
Red cedar.....	50.8	0.139
Engelman spruce.....	48.5	0.118
Ponderosa pine.....	45.1	0.052
Shortleaf pine.....	45.0	0.130
Western white pine.....	48.9	0.113
Loblolly pine.....	48.7	0.068
White pine.....	48.3	0.087
Slash pine.....	49.2	0.050
Lodgepole pine.....	46.9	0.071
Sugar pine.....	50.1	0.124
Longleaf pine.....	49.9	0.038
Avg.	48.5	0.095
Hardwoods		
Black oak.....	47.3	0.070
White oak.....	46.9	0.104
Red oak.....	47.4	0.099
Post oak.....	47.2	0.096
Hickory.....	46.8	0.100
Red gum.....	46.7	0.057
Yellow poplar.....	47.1	0.088
Chestnut.....	47.1	0.072
Black walnut.....	47.0	0.100
Avg.	47.1	0.087
Wheat straw		
	42.6	0.400

Table 3.17. Nitrogen contents (%) in different parts of several American wood species (Young and Guinn 1966).

Species	Needles or leaves	Tiny branches	Branches		Trunk		Roots		Tiny roots
		Wood and bark	Wood	Bark	Wood	Bark	Wood	Bark	Wood and bark
Red spruce	0.97	0.52	0.084	0.30	0.059	0.16	0.062	0.22	0.27
Balsam fir	1.15	0.39	0.085	0.34	0.078	0.27	0.087	0.25	0.28
Hemlock	1.37	0.52	0.084	0.37	0.064	0.28	0.075	0.30	0.26
White pine	1.64	0.54	0.114	0.27	0.076	0.20	0.092	0.24	0.30
White birch	1.32	0.94	0.129	0.71	0.094	0.54	0.085	0.35	0.24
Red maple	1.40	0.86	0.131	0.85	0.083	0.47	0.090	0.41	0.26
Aspen	2.01	1.36	0.096	0.68	0.106	0.34	0.089	0.29	0.26

As part of their studies on nitrogen contents in wood materials, Young and Guinn (1966) also noted that moderate differences in drying temperatures do not affect the results (Table 3.18).

Table 3.18. Effect of drying temperature on the determination of nitrogen contents in wood materials (Young and Guinn 1966).

	Red spruce		Balsam fir		Hemlock		White pine		White birch		Red maple		Aspen	
	70°C	105°C	70°C	105°C	70°C	105°C	70°C	105°C	70°C	105°C	70°C	105°C	70°C	105°C
Needles	0.73	0.79	1.08	1.07	0.83	0.92	1.18	1.22	2.26	2.18	1.85	1.97	2.42	2.32
Small branches wood and bark	0.39	0.42	0.48	0.47	0.42	0.45	0.57	0.59	0.51	0.55	0.47	0.57	0.89	0.88
Bole bark	0.22	0.20	0.23	0.24	0.31	0.32	0.28	0.27	0.33	0.32	0.44	0.47	0.16	0.15
Bole Wood	0.034	0.034	0.044	0.044	0.054	0.054	0.038	0.036	0.052	0.059	0.067	0.065	0.045	0.055

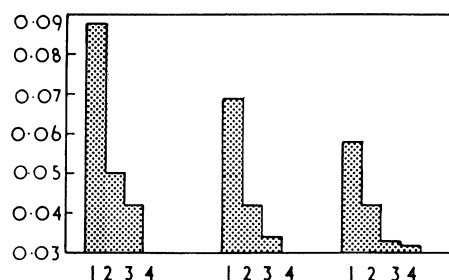
Table 3.19. Percentage composition of different hardwoods and softwoods (Haas and Kremer 1964). Most of the analysed trees were 25–100 years old.

	Pectic acid	Arabinan	Galactan	Glucan	Mannan	Xylan	Lignin	Ash	Protein N $\times 6.25$
Aspen, quaking, 1957									
Xylem scrapings	10.8	4.2	6.2	19.8	1.1	7.2	1.4	10.4	20.0
Soft xylem	10.3	3.3	4.3	34.8	1.3	12.3	2.8	7.0	16.2
Stringy xylem	3.3	1.4	1.6	42.8	1.7	18.0	8.2	3.3	6.2
'57 (new) xylem	2.6	0.7	1.2	45.8	2.1	16.0	16.0	1.1	1.9
'56 (1-yr) xylem	0.7	0.5	0.6	46.4	2.4	16.2	19.1	0.4	0.6
Aspen, bigtooth, 1959									
Xylem scrapings	...	4.8	6.8	7.7	0.9	2.5	0.2	13.9	37.5
Soft xylem	...	6.1	6.9	19.4	0.9	8.7	1.4	9.1	21.9
Stringy xylem	...	...	...	...	...	...	...	...	...
'59 (new) xylem	...	0.7	1.0	44.9	1.7	16.3	17.4	0.6	0.6
'58 (1-yr) xylem	...	0.7	1.2	45.0	2.4	18.9	16.9	0.5	0.6
Maple, sugar, 1959									
Xylem scrapings	7.9	5.3	9.5	13.3	0.6	5.2	0.7	10.1	41.2
Soft xylem	7.6	5.0	8.0	22.2	1.1	11.0	2.0	7.5	20.0
Stringy xylem	3.8	2.1	2.9	36.7	2.1	18.8	13.1	3.5	7.5
'59 (new) xylem	1.2	1.1	1.2	41.9	2.5	16.5	19.4	1.0	2.5
'58 (1-yr) xylem	0.8	0.9	0.8	42.8	2.3	15.3	22.9	0.3	0.6
Maple, sugar, 1960									
Xylem scrapings	...	5.1	8.4	6.9	0.3	1.7	0.2	11.7	50.0
Soft xylem	...	5.1	8.4	20.6	0.8	8.5	1.0	7.6	20.0
Stringy xylem	...	...	...	...	...	...	...	...	...
'60 (new) xylem	...	0.8	1.0	41.7	2.9	18.0	19.8	0.5	1.3
'59 (1-yr) xylem	...	0.9	0.9	41.0	2.8	16.9	21.1	0.5	0.8
Fir, balsam, 1959									
Xylem scrapings	3.9	4.6	5.5	9.8	2.3	0.9	0.6	12.1	33.7
Soft xylem	2.0	3.0	4.3	40.2	10.0	5.5	7.5	3.1	9.4
Stringy xylem	1.2	1.5	3.5	43.4	11.4	5.1	19.6	1.5	3.7
'59 (new) xylem	0.6	1.4	2.1	41.5	10.9	5.8	28.1	0.5	0.9
'58 (1-yr) xylem	0.8	1.4	1.9	42.3	10.9	5.6	28.7	0.3	0.4
Fir, balsam, 1960									
Xylem scrapings	...	4.4	4.5	12.0	3.0	1.8	1.3	9.4	42.5
Soft xylem	...	4.4	4.5	32.2	6.8	5.6	5.0	4.3	15.6
Stringy xylem	...	...	...	...	...	...	...	...	...
'60 (new) xylem	...	1.4	1.7	45.0	11.8	4.3	28.0	0.3	0.6
'59 (1-yr) xylem	...	1.6	2.0	44.1	11.3	5.4	28.5	0.3	0.5
Pine, jack, 1959									
Xylem scrapings	5.4	7.2	7.4	9.5	1.8	1.7	0.5	7.2	44.6
Soft xylem	4.7	5.7	6.7	33.2	6.7	6.9	8.1	2.8	13.2
Stringy xylem	1.6	2.6	4.5	41.8	10.0	7.5	18.4	1.3	4.4
'59 (new) xylem	1.0	1.8	2.8	41.6	9.0	7.3	26.6	0.5	1.3
'58 (1-yr) xylem	0.9	1.7	2.6	42.3	10.0	6.9	27.7	0.3	0.4
Pine, jack, 1960									
Xylem scrapings	...	7.2	7.5	11.1	2.1	1.5	1.0	6.5	40.6
Soft xylem	...	8.3	9.1	23.4	4.3	4.4	3.8	3.5	20.0
Stringy xylem	...	...	...	...	...	...	...	...	...
'60 (new) xylem	...	1.9	3.8	43.3	11.0	6.8	26.4	0.4	1.3
'59 (1-yr) xylem	...	2.0	3.5	42.2	9.9	7.0	27.9	0.3	0.3

Table 3.20. Nitrogen content in Scots pine outer zone sapwood in relation to time of felling (Bletchly 1969).

Month of Felling	Number of trees sampled	Nitrogen content (per cent dry weight of wood)						
		Bottom discs			Top discs			Overall mean
		Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	
February 1964	2	0.115	0.074	0.092	0.108	0.081	0.092	0.092
March 1964	2	0.108	0.084	0.095	0.019	0.088	0.099	0.097
April 1964	3	0.100	0.067	0.083	0.097	0.073	0.089	0.086
May 1964	3	0.093	0.048	0.069	0.091	0.056	0.070	0.070
November 1964	3	0.092	0.062	0.075	0.086	0.070	0.079	0.077
February 1965	3	0.093	0.065	0.080	0.110	0.086	0.098	0.090
March 1965	3	0.088	0.066	0.074	0.086	0.076	0.081	0.078
April 1965	3	0.089	0.068	0.075	0.097	0.068	0.083	0.079
May 1965	3	0.082	0.072	0.077	0.110	0.090	0.102	0.090

Fig. 3.27. Nitrogen content (%) in four growth rings of Sitka spruce (*Picea sitchensis*), numbered from bark inwards (Bletchley and Taylor 1964). Three separate stems were analysed.



In the 1970s, only a few studies on nitrogen content and distribution in any softwood species were apparently published (Grozdzits and Ifju 1973, King 1974, Adelsberger and Petrowitz 1976, Marutzky and Roffael 1978). In eastern hemlock (*Tsuga canadensis*) Grozdzits and Ifju (1973) found nitrogen distribution patterns (Figs. 3.28–3.29) which are in good agreement with that discussed by Merrill and Cowling (1966a), *cf.* Fig. 3.19.

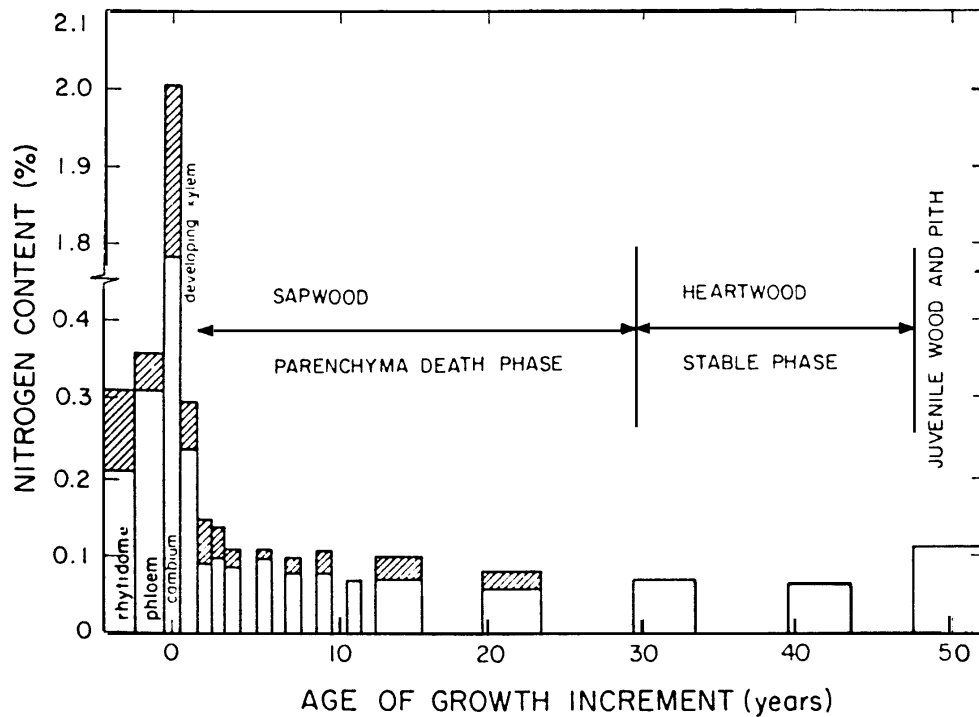


Fig. 3.28. Nitrogen content in different parts of a 52-year-old eastern hemlock stem (Grozdzits and Ifju 1973). The shaded portion of the polygons represents water soluble nitrogen.

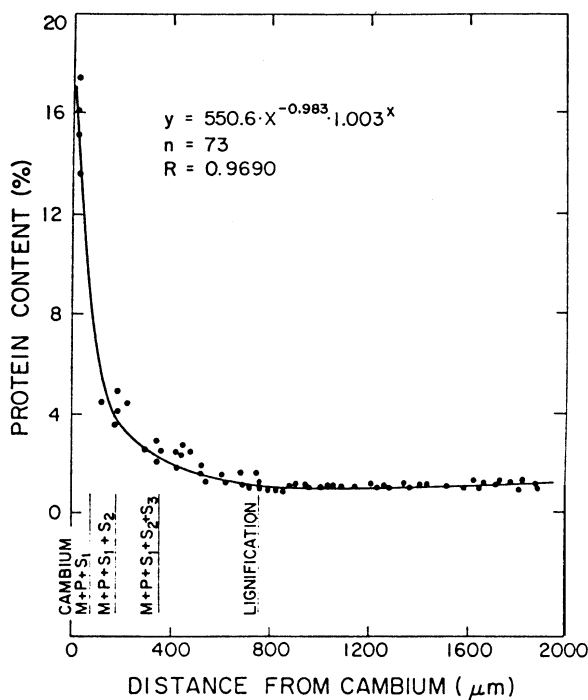


Fig. 3.29. Weight percent distribution of proteins across the differentiating xylem of eastern hemlock (Grozdzits and Ifju 1973).

Similar results were also reported by King et al. (1974) for pine and spruce woods (Fig. 3.30). The latter investigation is also one of the first pointing out redistribution of nitrogen (compounds) during wood drying, and possible role of proteins in colour-forming reactions. A number of further studies have been carried out since 1990 and they will be discussed later.

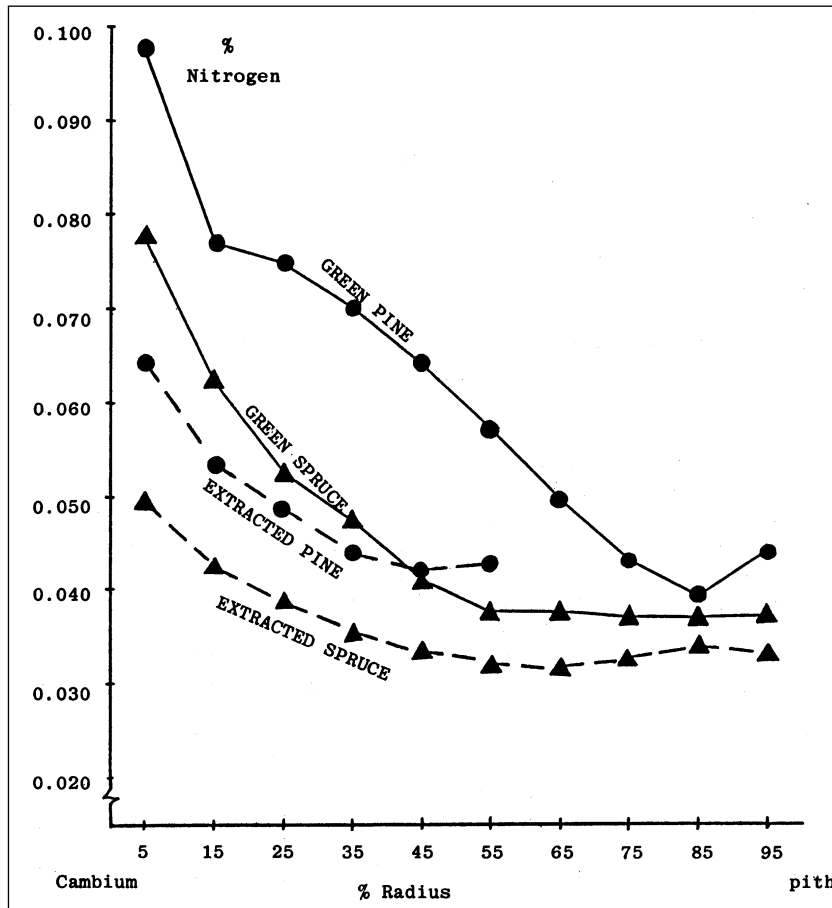


Fig. 3.30. Distribution of total nitrogen along the radius of pine and spruce stems, showing the loss of soluble nitrogen materials (particularly in sapwood) as a result of extraction (King et al. 1974).

Adelsberger and Petrowitz (1976) also analysed total nitrogen and protein (Table 3.21, cf. Figs. 3.23–3.26) in different parts of pine wood stem, and confirmed earlier findings on reduced protein concentrations in heartwood. The determined protein compositions are discussed in more detail Section 3.4.

Table 3.21. Concentrations of total nitrogen and protein-nitrogen in different annual growth rings of a pine wood stem (Adelsberger and Petrowitz 1976).

Lagerungsdauer [Jahre]	Gesamt-N (Kjeldahl) [μg/g T. G.]	Protein-N (AS-Analyse) [μg/g T. G.]	$\frac{\text{Protein-N}}{\text{Gesamt-N}} \times 100$ [%]	Protein [% T. G.]
0,8*	830	720	87	0,45
1,5*	590	480	82	0,30
18*	660	450	68	0,28
60**	580	340	58	0,21
100**	900	440	49	0,28

Concentrations of nitrogen in bark (compared to xylem) was subject of studies by Marutzky and Roffael (1978), Young (1971), and Magnusson et al. (1979, 1980). The results (Tables 3.22–3.25) confirm earlier findings on higher nitrogen content in the barks, but they also reveal high concentration ranges.

Table 3.22. Average concentrations of nitrogen in xylem, bark, and green biomass of selected European soft- and hardwoods (Marutzky and Roffael 1977).

Baumart	Holz %	Rinde %	Biomasse %
Kiefer	0,07	0,37	1,21
Fichte	0,07	0,46	1,01
Buche	0,18	0,75	1,21
Erle	0,25	1,19	1,11
Eiche	0,26	0,56	0,98
Birke	0,14	0,38	1,10
Pappel	0,11	0,70	0,71

Table 3.23. Average and actual range of nitrogen content in the bark of several American woods as a percent (Young 1971).

Species	Component(s)	N %		Species	Component(s)	N %	
		Ave.	Range			Ave.	Range
Red Spruce	Branches and unmerch. top	0.26	0.17-.33	Northern White Cedar	Branches and unmerch. top	.38	.33-.40
	Merch. bole	.15	.13-.17		Merch. bole	.28	.22-.33
	Stump and roots	.22	.19-.24		Stump and roots	.31	.24-.42
Balsam Fir	Branches and unmerch. top	.31	.22-.36	White Birch	Branches and unmerch. top	.67	.56-.89
	Merch. bole	.28	.22-.37		Merch. bole	.53	.41-.65
	Stump and roots	.25	.23-.29		Stump and roots	.35	.30-.39
Hemlock	Branches and unmerch. top	.39	.32-.43	Red Maple	Branches and unmerch. top	.69	.35-1.05
	Merch. bole	.24	.16-.35		Merch. bole	.51	.32-.88
	Stump and roots	.31	.29-.32		Stump and roots	.41	.39-.42
White Pine	Branches and unmerch. top	.50	.19-.85	Aspen	Branches and unmerch. top	.57	.34-.95
	Merch. bole	.37	.26-.61		Merch. bole	.34	.24-.54
	Stump and roots	.24	.23-.24		Stump and roots	.29	.27-.30

Table 3.24. Estimated amount of nitrogen and other elements in bark (a percent of amount in complete tree), according to Young (1971).

Species	Elements										
	Al	Mn	Mo	Ca	P	Mg	Zn	Cu	Fe	B	N
Red Spruce	48	25	39	40	17	24	35	20	28	25	14
Balsam Fir	28	23	34	34	30	25	30	13	45	31	14
Hemlock	34	25	50	42	18	19	37	21	34	21	14
White Pine	74	43	55	63	46	44	49	22	57	57	21
Northern White Cedar	82	29	58	54	34	33	37	26	31	18	29
White Birch	25	45	55	59	23	23	36	14	43	40	32
Red Maple	59	49	70	64	34	30	30	24	40	46	38
Aspen	59	39	69	67	41	43	55	28	53	53	34

Table 3.25. Typical ranges of selected non-process elements in Swedish wood samples (Magnusson et al. 1979). The concentrations are given as mg/kg.

Component	Norwegian spruce					Pine (<i>Pinus silvestris</i>)					Birch (<i>Betula verrucosa</i>)				
	N	P	K	Ca	Mg	N	P	K	Ca	Mg	N	P	K	Ca	Mg
Stem with bark	690-1650	70-200	330-1140	900-1620	150-220	660-1330	70-180	420-870	570-1470	160-300	590-1540	80-230	330-670	1060-2780	160-360
Stem bark	2500-8900	260-900	600-3100	3100-13700	740-2000	2000-4500	130-600	600-2700	1600-7500	200-770	3200-4800	300-440	900-1900	1900-5300	600-920
Branches	3800-6800	460-950	1300-3900	2200-5400	470-550	2700-4300	220-550	900-2700	1300-3000	380-640	2900-11600	250-570	1100-1900	4800-6600	410-500
Crown Foliage	6600-10800	1000-1260	2600-5700	3600-7700	650-1190	5200-11000	550-1120	2200-5300	1500-4300	570-950	5300-12000	380-820	2200-4200	5300-7200	610-1250

The most recent studies, carried out during the past 20 years, have especially focused on the following questions:

1. Concentrations and distribution of nitrogen in pine wood (Madgwick and Frederick 1988, Siltala 1988, Wong and Wilkes 1988).
2. Behaviour of nitrogen during drying of pine wood (Boutelje 1990, Theander et al. 1993, Terziev 1995, Kreber et al. 1998, McDonald et al. 2000).
3. New analytical methods for total nitrogen determination (Keller and Nussbaumer 1992, 1993).

In addition to the above studies, supplementary information on total (average) nitrogen contents of pine and other softwood species has been published by several workers, such as Westermarck et al. (1986), Varhimo (1988), Hedenberg (1996), Telkkinen (1996, 1999), Strippelle (1997), and Anon. (1999).

Apparently the most comprehensive of the above-mentioned distribution-related studies is that by Siltala (1988). In his M.Sc. Thesis, he investigated distribution of nitrogen in pine seedlings, young trees, and mature trees, paying attention to xylem, inner bark, outer bark, seasonal changes, and soil fertilisation (Figs. 3.31–3.36).

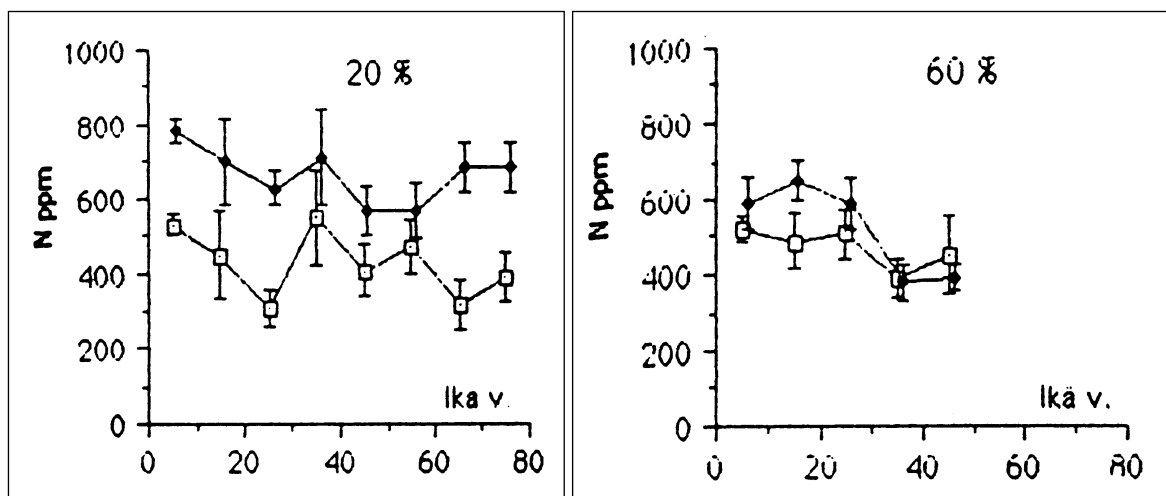


Fig. 3.31. Horizontal distribution of nitrogen in pine wood (xylem) at relative heights of 20% and 60%, according to Siltala (1988). *lkä* refers to number of growth rings; • indicates pine grown in a fertilised area; and □ refers to pine grown in a non-fertilised area.

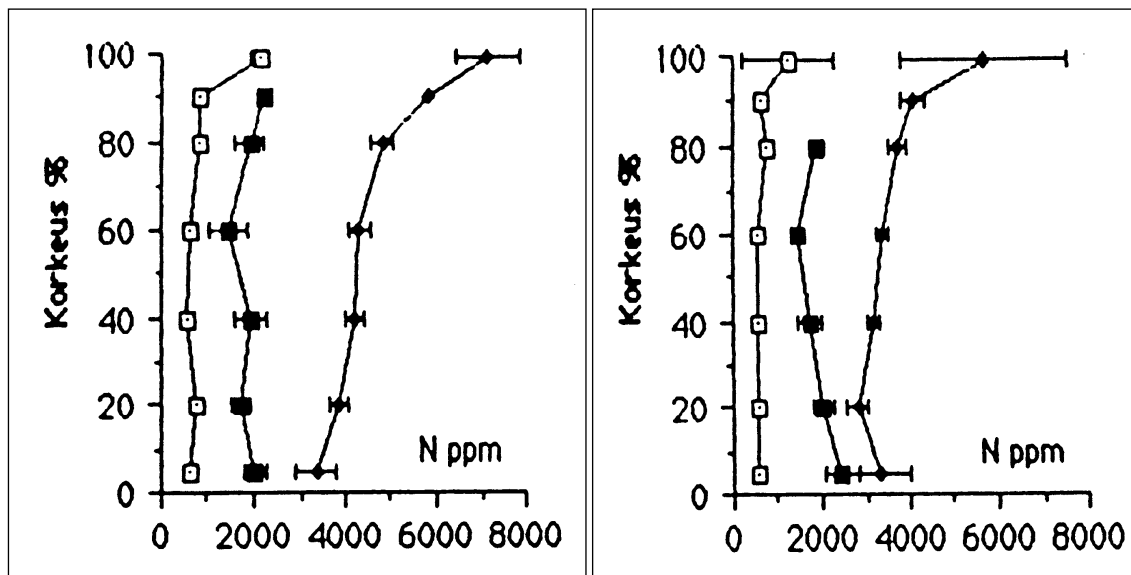


Fig. 3.32. Vertical distribution of nitrogen in pine wood grown in a fertilised (left) and non-fertilised (right) area, according to Siltala (1988). *Korkeus* refers to relative tree height; □ indicates xylem; ■ indicates inner bark, and • indicates outer bark.

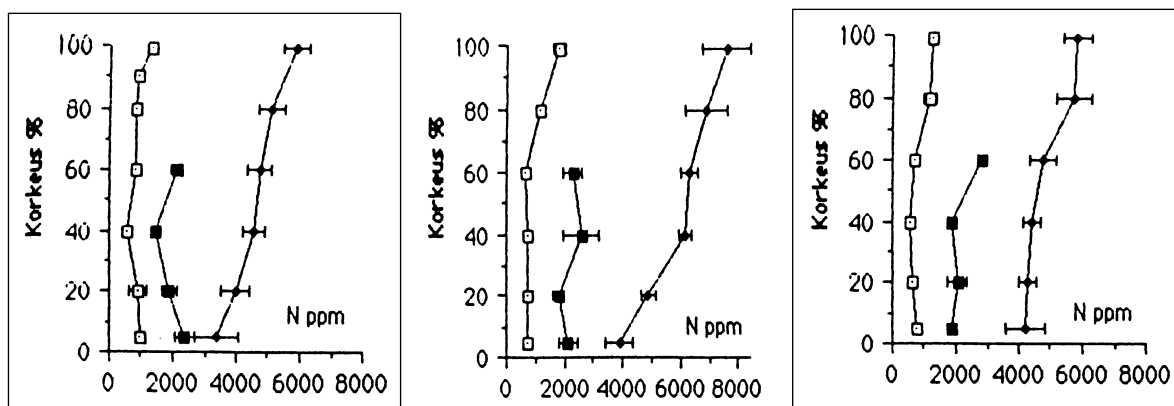


Fig. 3.33. Vertical distribution of nitrogen in pine wood grown in different localities, according to Siltala (1988). Symbols as in Fig. 3.32.

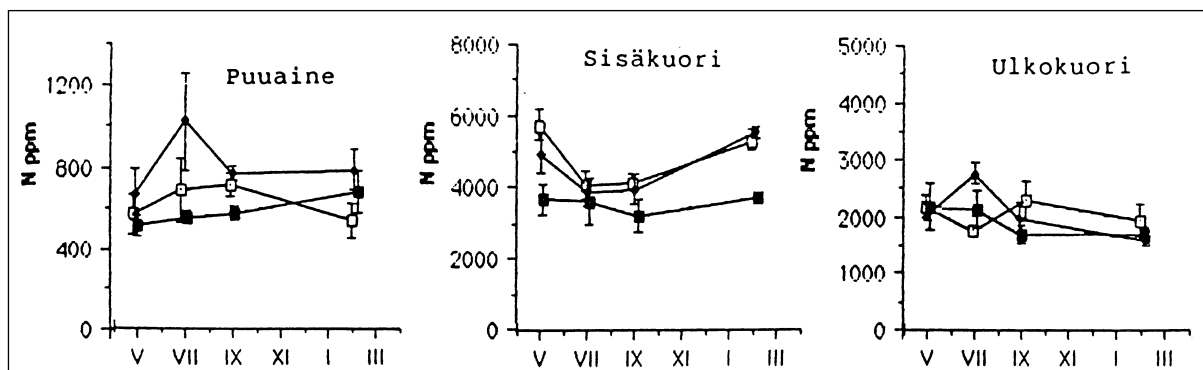


Fig. 3.34. Seasonal variation of nitrogen content in pine wood xylem (left), inner bark (middle), and outer bark (right), according to Siltala (1988). □ indicates seedlings; ■ indicates young forest, and • indicates mature trees.

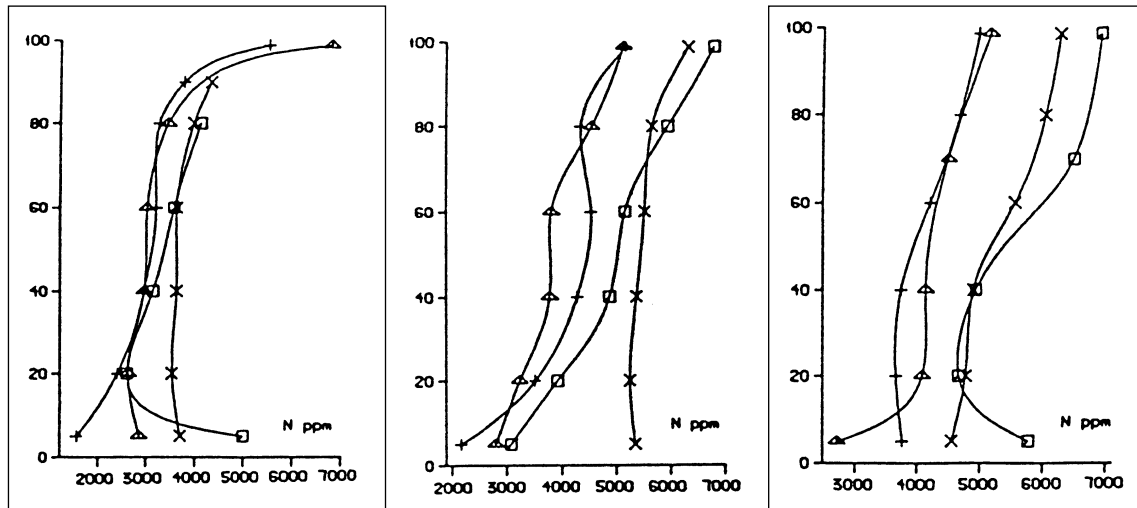


Fig. 3.35. Seasonal variation in vertical nitrogen content in inner bark of pine: mature trees (left), young trees (middle), and seedlings (right), according to Siltala (1988). Sampling in February (×), May (□), July (⊗), and September (+).

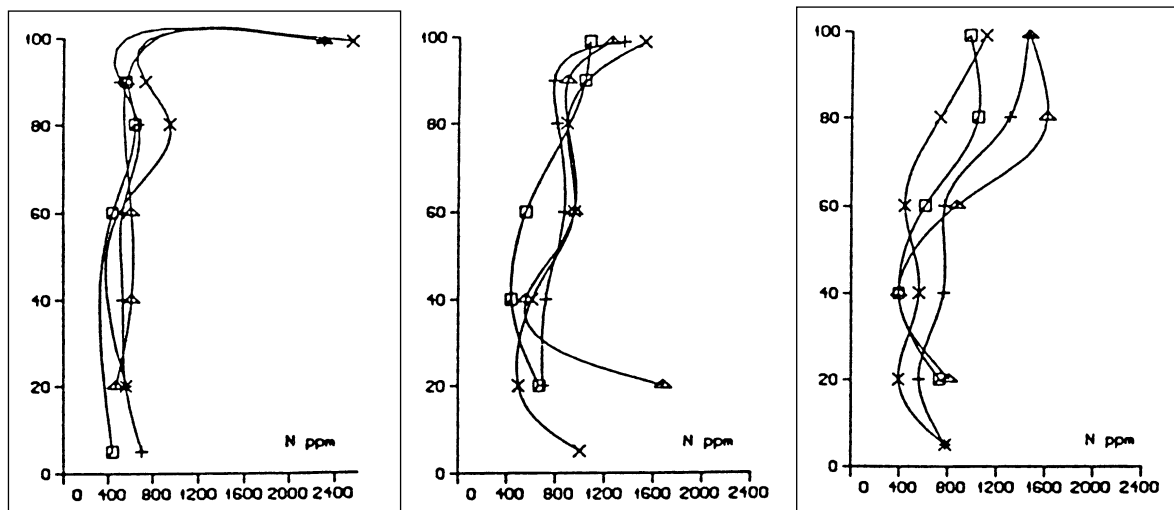


Fig. 3.36. Seasonal variation in vertical nitrogen content in outer sapwood of pine: mature trees (left), young trees (middle), and seedlings (right), according to Siltala (1988). Sampling in February (×), May (□), July (⊗), and September (+).

The above Siltala's (1988) figures for Scots pine clearly confirm earlier findings on higher nitrogen content in wood bark, and also reveal some seasonal variation. This type of variation is, however, much more typical for hardwood (Section 3.3).

Based on the analysis of 196 wood and 136 bark samples of radiata pine of different ages, Madgwick and Frederick (1988) found nitrogen concentrations and distributions as reproduced in Figs. 3.37 and 3.38. The corresponding data for other nutrients are also given. Since the late 1980s, additional detailed analyses on the distribution of nitrogen in different parts of softwood species have apparently not been carried out.

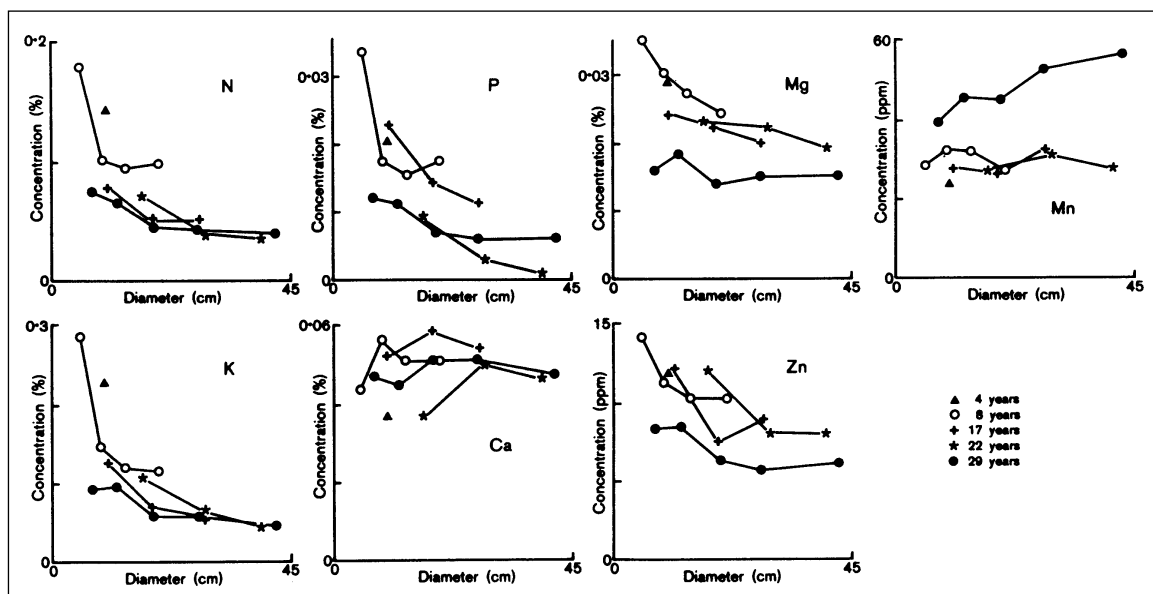


Fig. 3.37. The relationship between nitrogen and nutrient concentrations by tree age-class and stem diameter for radiata pine (*Pinus radiata*) stemwood (Madgwick and Frederick 1988).

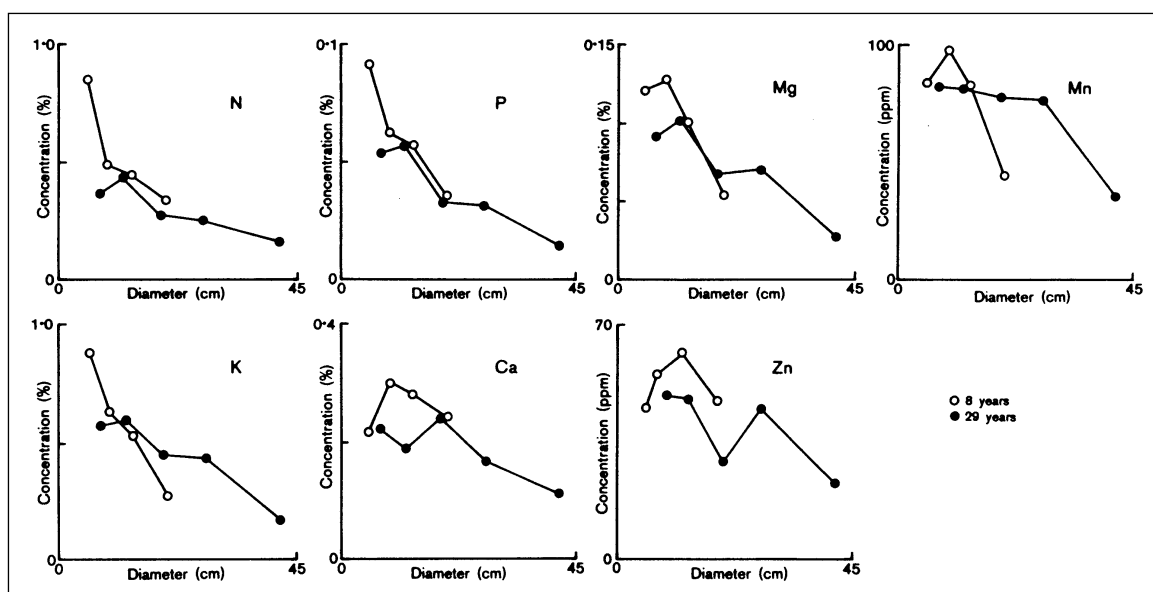


Fig. 3.38. The relationship between nitrogen and nutrient concentrations by tree age-class and stem diameter for radiata pine (*Pinus radiata*) stembark (Madgwick and Frederick 1988).

Other type of data on concentrations and distribution of nitrogen in pines comes from several studies on the effect of drying on nitrogen compounds. For example, Boutelje (1990) analysed a large number of pine plank samples (at different locations) with both Antek and Dumas methods (Table 3.26). The latter method always gave somewhat higher nitrogen figures. The results are also discussed by Theander et al (1993).

Table 3.26. Nitrogen content 32 samples taken from two Scots pine planks (A and B), according to Boutelje et al. (1990). IS, inner sapwood; H, heartwood. See the original work for the sampling details and for the effects of drying on the nitrogen content. The original work also gives some nitrogen concentrations for Norway spruce.

Sample No	Origin and location	N, % of dry weight	
		Dumas	Antek
1	A; IS; 0–2 mm fr. original end surface	0.083	0.057
2	A; IS; 2–4 mm fr. original end surface	0.075	0.057
3	B; IS; 0–2 mm fr. original end surface	0.092	0.057
4	B; IS; 2–4 mm fr. original end surface	0.097	0.063
5	A; H; 0–2 mm fr. original end surface	0.073	0.055
6	A; H; 2–4 mm fr. original end surface	0.070	0.048
7	B; H; 0–2 mm fr. original end surface	0.060	0.053
8	B; H; 2–4 mm fr. original end surface	0.068	0.049
9	A; IS; 750–760 mm fr. original end surface	0.057	0.047
10	A; – ;	0.057	0.046
11	A; – ;	0.058	0.045
12	B; IS; 750–760 mm fr. original end surface	0.061	0.044
13	B; – ;	–	0.046
14	B; – ;	0.073	0.047
15	A; H; 750–760 mm fr. original end surface	0.036	0.036
16	A; – ;	0.044	0.039
17	A; – ;	0.045	0.039
18	B; H; 750–760 mm fr. original end surface	0.042	0.046
19	B; – ;	0.039	0.039
20	B; – ;	0.041	0.034
21	A; IS; 0– 1 mm fr. radial surface	0.061	0.053
22	A; IS; 1– 2 mm fr. radial surface	0.062	0.048
23	A; IS; 2– 3 mm fr. radial surface	0.053	0.044
24	A; IS; 15–16 mm fr. radial surface	0.057	–
25	B; IS; 0– 1 mm fr. radial surface	0.087	0.069
26	B; IS; 1– 2 mm fr. radial surface	0.079	0.079
27	B; IS; 2– 3 mm fr. radial surface	0.063	0.058
28	B; IS; 15–16 mm fr. radial surface	0.058	0.049
29	B; IS; 0– 1 mm fr. tangential surface	0.061	0.059
30	B; IS; 1– 2 mm fr. tangential surface	0.087	0.075
31	B; IS; 2– 3 mm fr. tangential surface	0.064	0.060
32	B; IS; 15–16 mm fr. tangential surface	0.061	0.042

The above studies, substantiated by that of King et al. (1974), also reveal some re-distribution of lignin during drying. This was studied in more detail by Terziev (1995) and Kreber et al. (1998). Selected examples shown in Figs. 3.39–3.44 show the tendencies of (soluble) nitrogen to migrate from deeper layers towards the surface, particularly during kiln drying. There is also some stain formation, believed to be caused by Maillard-type reactions between amino acids and carbohydrates. This has also been evidenced in a more detailed study of the nitrogen compounds (Donald et al. 2000). Selected results of that study are later discussed in Section 3.4, in connection of amino acids.

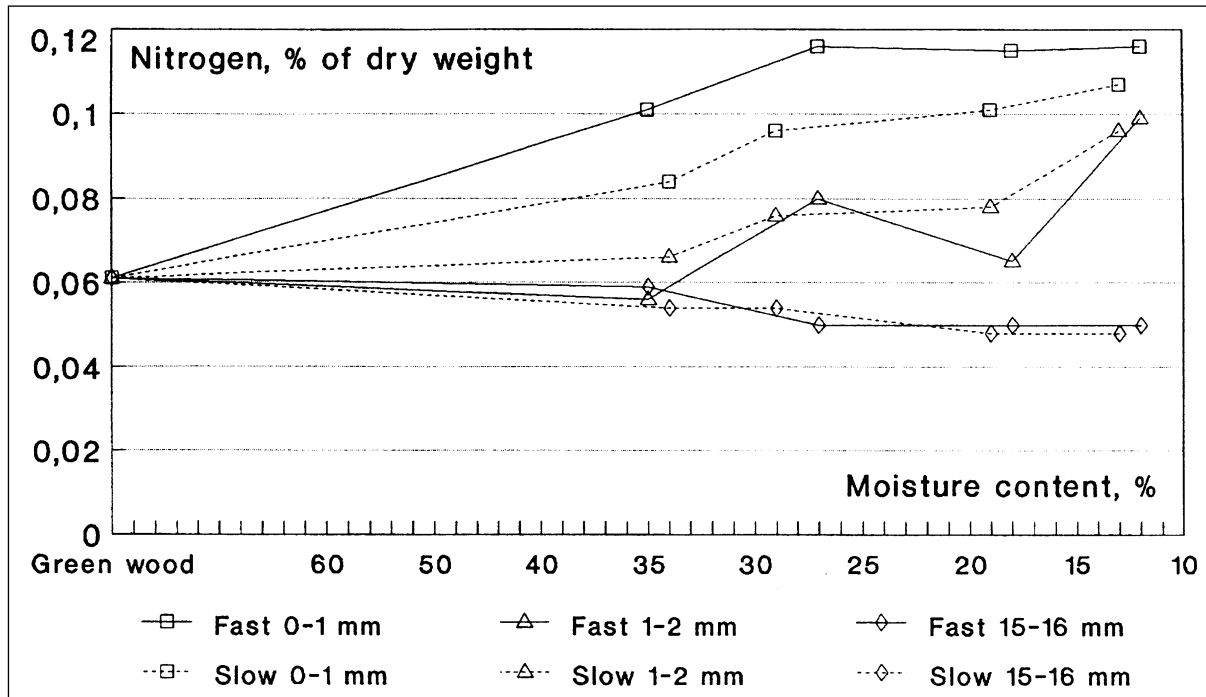


Fig. 3.39. Concentration of nitrogen in unedged planks of Scots pine during kiln drying at 80 °C, as a function of moisture content. (Terziev 1995). Note the increase of nitrogen content in the surface layers, as a result of nitrogen migration from deeper layers. Similar tend was not found during air drying (see the original publication for that).

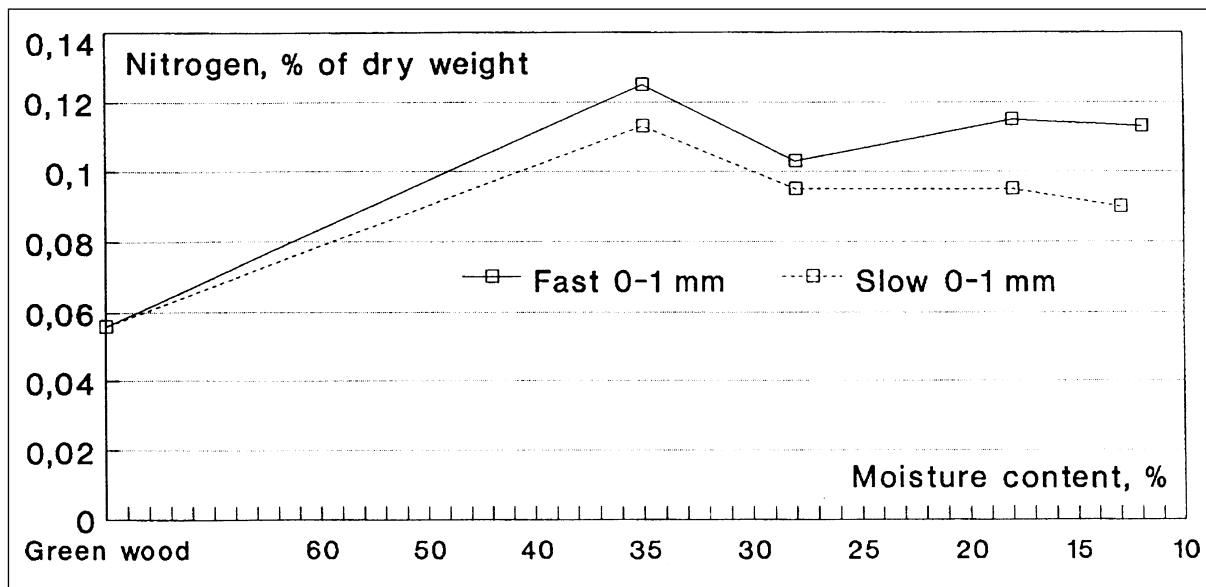
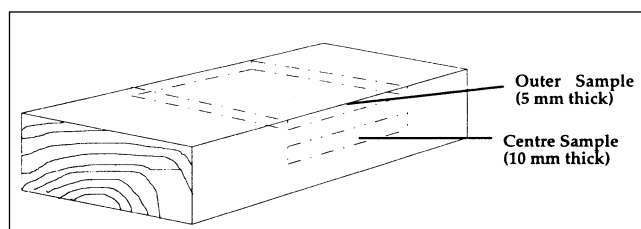


Fig. 3.40. Concentration of nitrogen in edged planks of Scots pine during kiln drying (Terziev 1995).

Fig. 3.41. Sampling regime used by Kreber et al. (1998) for monitoring the migration of nitrogen and other water-solubles during kiln drying of radiata pine.



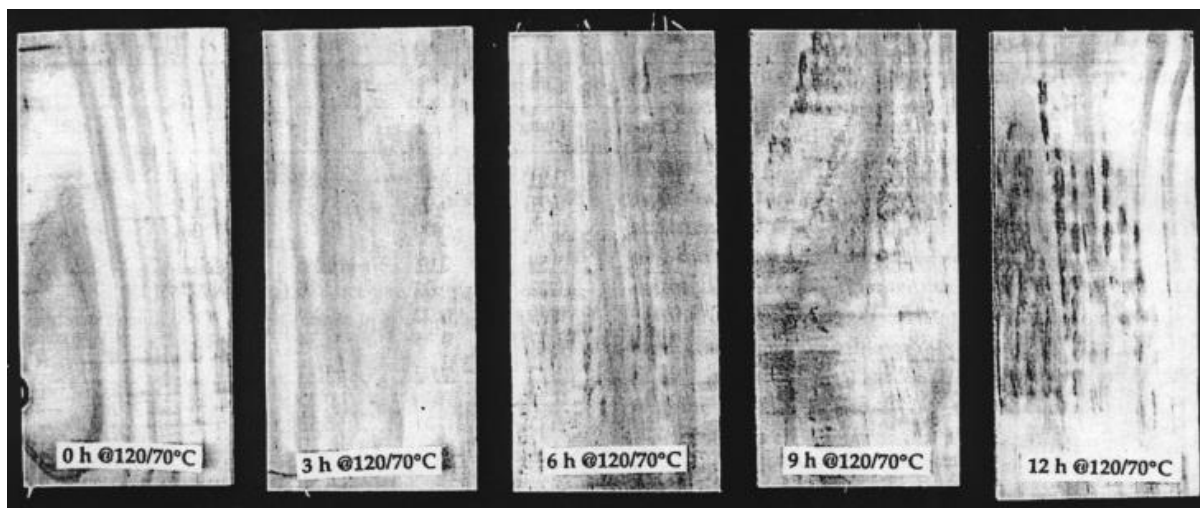
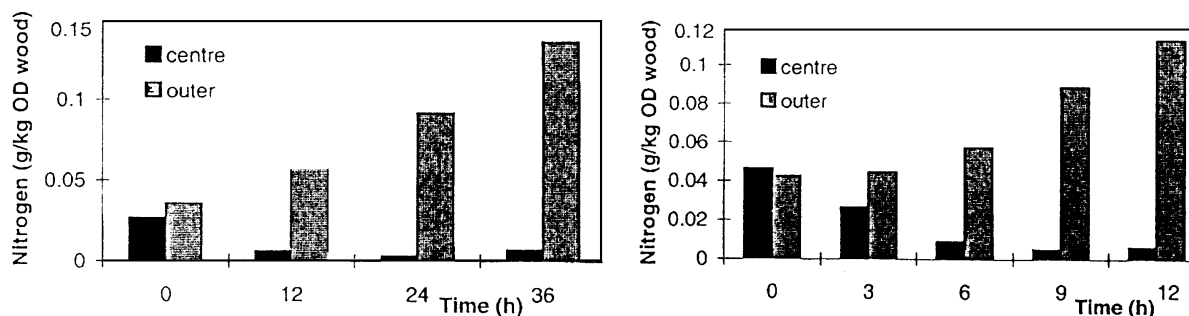


Fig. 3.42. Kiln brown stain formation observed by Kremer et al (1998) during the drying of radiata pine at 120/70 °C. The most likely cause of the stain are Maillard-type reactions between nitrogen and carbohydrates.



Figs. 3.43 and 3.44. Total nitrogen content determined by Kremer et al. (1998) in the centre and outer samples (*cf.* Fig. 3.41) during the drying of radiata pine at 90/60 °C (left) and 120/70 °C (right). The nitrogen content in the outer layers clearly increases (*cf.* Fig. 3.41).

Scattered additional data on total nitrogen content in wood (particularly in Nordic fibrewood species) have been provided by several other groups. Annotated selected main results are given in Tables 3.27–3.31 and in Fig. 3.45. In addition to the reproduced figures, Wong and Wilkes (1988) give nitrogen content of 0.090 and 0.15% for inner and outer sapwood of radiata pine.

Table 3.27. Lignin and nitrogen content in different fractions of Norway spruce (Westermarck et al. 1986). High nitrogen content in the fines fraction is noteworthy.

Fraction	Lignin	N	N × 6.25
	%	%	%
Whole wood	26	0.03	0.2
Middle lamella fraction	43	0.18	1.1
Fines	39	2.4	15

Table 3.28. Nitrogen content of selected Finnish softwood (xylem) samples (Varhimo 1988).

Wood type	Locality	Nitrogen, %
Scots pine (<i>Pinus sylvestris</i>)	Punkaharju	0.045
	Kannus	0.040
	Kivalo	0.043
	Laanila (1)	0.060
	Laanila (2)	0.050
Norway spruce (<i>Picea abies</i>)	Punkaharju	0.043
	Kannus	0.054
	Kivalo	0.049

Table 3.29. Nitrogen content in Finnish pulping raw materials (Telkkinen 1996, 1999). The figures are in good agreement with those shown in Table 3.28.

Wood material	Nitrogen content, % (dry weight)
Pine	0.048
Spruce	0.049
White birch (<i>Betula pubescens</i>)	0.096
Silver birch (<i>Betula pendula</i>)	0.080

Table 3.30. Content of nitrogen and phosphorus in xylem and bark of Swedish spruce, pine and birch (Hedenberg 1996).

	Ved		Bark	
	N (%)	P (%)	N (%)	P (%)
Gran				
Mörrum, normal	0,050	0,0031	0,41	0,036
- " - , frodvuxen	0,047	0,0025	0,58	0,059
Iggesund	0,044	0,0013	0,33	0,035
Lövholmen	0,039	0,0016	0,24	0,025
Tall				
Mörrum	0,078	0,0068	0,35	0,065
Iggesund	0,048	0,0027	0,21	0,014
Lövholmen	0,068	0,0026	0,29	0,044
Björk				
Mörrum	0,068	0,0036	0,49	0,024
Iggesund	0,083	0,0039	0,42	0,022
Lövholmen	0,073	0,0042	0,45	0,027

Table 3.31. Nitrogen content in Swedish pine and spruce wood, as determined during program "Ecocyclic pulp mill" (Anon. 1999). The figures are somewhat higher than those compiled, for example, in Tables 3.28–3.30. The high numbers from the second set of samples (the bottom row) may be a misprint.

	Min	Max	Median
Spruce	0.12	0.25	0.22
Pine	0.12	0.24	0.19
	1.1	2.0	1.7

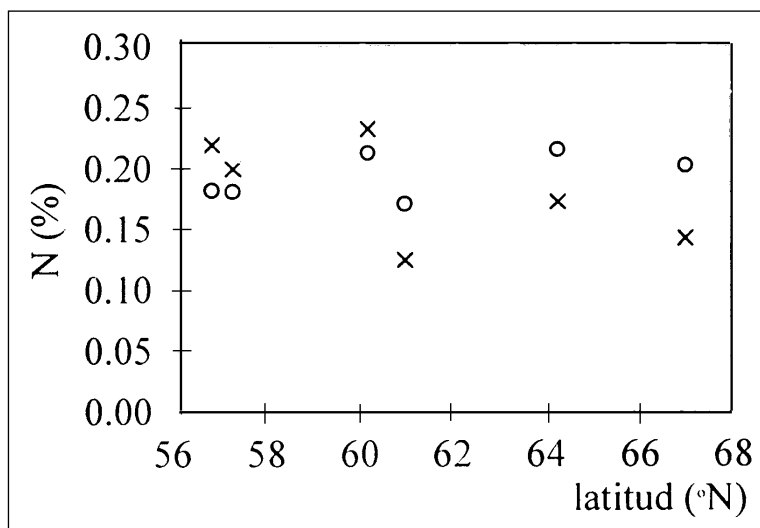


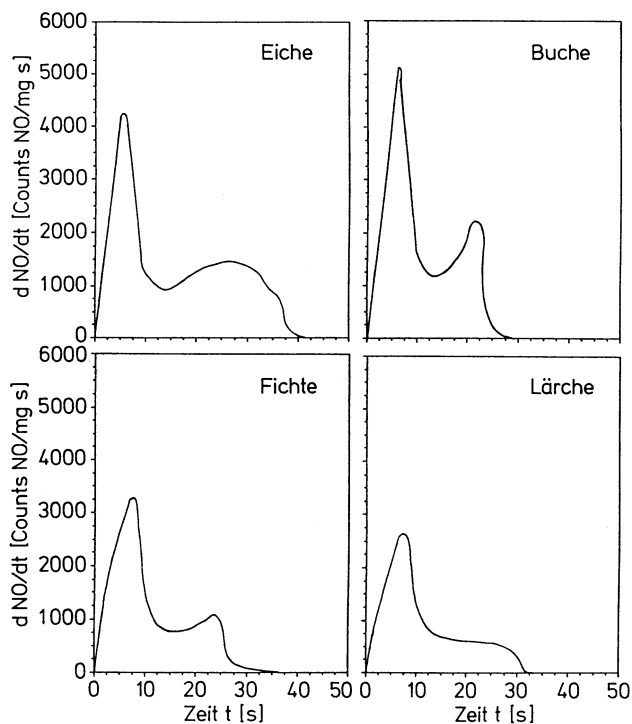
Fig. 3.45. Variation of nitrogen content in pine (○) and spruce (×) wood grown at six different locations in Sweden (Anon. 1999). The figures represent averages for samples along the trunk.

As a final example in this Section, results from different analytical approach by Keller and Nussbaumer (1993) are provided (Table 3.32 and Fig. 3.46). Instead of more frequently used Kjeldahl, Antek or Dumas methods, they applied a method based on chemiluminescence.

Table 3.32. Nitrogen content of several wood materials, as determined by Keller and Nussbaumer (1993) by high-temperature oxidation and detection of nitrogen oxide with a chemiluminescent analyser.

Probe	Stickstoffgehalt [Gew.-%]
Tanne* (<i>Abies alba</i>)	0,067
Fichte* (<i>Picea abies</i>)	0,065
Waldföhre* (<i>Pinus silvestris</i>)	0,060
Buche* (<i>Fagus silvatica</i>)	0,120
Eiche* (<i>Quercus robur</i>)	0,109
Kirschbaum* (<i>Prunus avium</i>)	0,108
Rinde von Tanne	0,463

* Proben von Stammholz ohne Rinde und Astholz



3.3 Nitrogen in hardwood

tables pion. stud. sect 3.1: 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5

sect 3.2: tables 3.7, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25,

figs. 3.2, 3.13, 3.16, 3.17, 3.20, 3.21, 3.24, 3.26

Table 3.28. Nitrogen content of selected Finnish hardwood (xylem) samples (Varhimo 1988).

Wood type	Locality	Nitrogen, %
Silver birch (<i>Betula pendula</i>)	Punkaharju	0.096
	Kannus	0.093
White birch (<i>Betula pubescens</i>)	Kannus (1)	0.092
	Kannus (2)	0.113
	Kivalo	0.083
Aspen (<i>Populus tremula</i>)	Punkaharju	0.064
	Kannus	0.049
Grey alder (<i>Alnus incana</i>)	Punkaharju	0.206
	Kannus	0.166

list tables in 3.2 where hardwood

ziegler-68:

3.4 The nature of nitrogen in wood

List 3.1. Studies on characterisation conifer proteins and free amino acids.

Holmes and Kurth (1961), Barnes (1963), Fukuda (1963), Laidlaw and Smith (1965), Durzan and Steward (1967), Hodges et al. (1968), Ziegler (1968), Clark and Mills (1970), Adelsberger and Petrowitz (1976), Butcher and Fountain (1987), Fukuda et al. (1988), Wetzel and Greenwood (1989), Harms and Sauter (1991), Roberts et al. (1991), Pietiläinen and Lähdesmäki (1995), Lähdesmäki and Pietiläinen (1996), Donald et al. (2000), Sudachkova et al. (2000).

List 3.2. Studies on characterisation of conifer *bark* proteins and free amino acids.

Holmes and Kurth (1961), Hodges et al. (1968), Clark and Mills (1970), Lankila (1994).

List 3.3. Examples of studies on characterisation of hardwood proteins and amino acids.

Mittler (1953), Reuter and Wolffgang (1954), Bollard (1957), Mugg (1959), Lamport and Northcote (1960), Barnes (1963), Dickson (1989), Dietrichs and Funke (1967), Sauter (1981), Titus et al. (1982), Cleve et al. (1988), Putman et al. (1989, 1991), Wetzel and Greenwood (1991a, 1991b), Harms and Sauter (1992), Sauter and van Cleve (1994), Stepien et al. (1992, 1994), Close (1996), Sauter and Wellenkamp (1998), Sauter et al. (1989, 1999).

List 3.4. Studies on protein-lignin complexes in wood.

Whitmore (1982), Dill et al. (1984), Fukuda et al. (1988).

List 3.5. Studies on protein-polysaccharide complexes in wood.

Heath et al. (1971), Karácsonyi et al. (1996, 1998).

List 3.6. Studies on miscellaneous organic low-molecular weight nitrogen compounds in wood. Alkaloid-related studies are excluded.

Mothes and Engelbrecht (1952), Reuter and Wolffgang (1954), Bollard (1957), Stewart (1957), Sauter (1981), Funada et al. (2001).

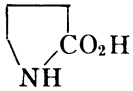
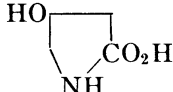
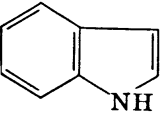
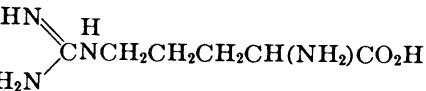
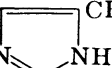
NAME	SYMBOL	FORMULA
Glycine	Gly	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Alanine	Ala	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Valine	Val	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Leucine	Leu	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Isoleucine	Ileu	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Phenylalanine	Phe	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Tyrosine	Tyr	$p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Proline	Pro	
Hydroxyproline	Hypro	
Serine	Ser	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Threonine	Thr	$\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Cysteine	CySH	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Cystine	CyS, SCy	$[-\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}]_2$
Methionine	Met	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Tryptophane	Try	
Aspartic acid	Asp	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Glutamic acid	Glu	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Arginine	Arg	
Lysine	Lys	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$
Histidine	His	

Fig. 3.xx. Structures and symbols of the principal amino acids in proteins.

3.5 Summary

4. BEHAVIOUR OF WOOD NITROGEN IN KRAFT PULPING

black liquor/pulp (residual lignin...?)

other treatments (pioneering ones), ammonia reactions with

4.1 Known nitrogen compounds from kraft pulping

4.2 Model compound studies

reactions of proteins, deamination, identified compounds in black liquor, dissolution of lignin defoamers etc, model experiments with amino acids, ammonia formation and ammonia in methanol (1910s-), lämpökäsittely, maillard-

5. FATE OF NITROGEN IN CHEMICAL RECOVERY CYCLE

6. SUMMARY AND CONCLUSIONS

7. REFERENCES

Adelsberger U and Petrowitz H-J 1976. Gehalt und Zusammensetzung der Proteine verschiedenen lange gelagerten Kiefernholzes (*Pinus sylvestris* L.). *Holzforschung* 30(1976):4, 109–113.

Aho K 1994. Nitrogen oxides formation in recovery boilers. Licentiate thesis, Åbo Akademi, 113 p. + app.

Aho K, Hupa M and Nikkanen S 1994. Fuel nitrogen release during black liquor pyrolysis. Part 2: comparisons between different liquors. *Tappi J.* 77(1994):8, 182–188.

Aho K, Hupa M and Vakkilainen E 1994. Fuel nitrogen release during black liquor pyrolysis. *Tappi J.* 76(1994):5, 121–126.

Allsopp A and Misra P 1940. The constitution of the cambium, the new wood and the mature sapwood of the common ash, the common elm and the Scotch pine. *Biochem. J.* 34(1940):7, 1078–1084.

Allison FE, Murphy RM and Klein CJ 1963. Nitrogen requirements for the decomposition of various kinds of finely ground woods in soil. *Soil Sci.* 96(1963), 187–190.

Anderson E and Pigman WW 1947. A study of the inner bark and cambial zone of black spruce (*Picea mariana* B.S.P.). *Science* 105(1947), 601–602.

Anon. 1999. Ecocyclic pulp mill: a MISTRA-financed research program. Final report 1996-1999. KAM report A 32, 289 p. + app.

Asquith RS and Carthew P 1972. An investigation of the mechanism of alkaline degradation of cystine in intact protein. *Biochim. Biophys. Acta* 278(1972), 8–14.

Barnes RL 1963. Organic nitrogen compounds in tree xylem sap. *For. Sci.* 9(1963), 98–102.

Becker G 1962. Über den Eiweiß-Gehal von Nadelhölzern. *Holz Roh- Werkst.* 20(1962):9, 368–375.

Bergström H and Fagerlind O 1908. Biprodukter vid framställning af natroncellulosa. *Jernkontorets Ann., Bihang* 9(1908), 575–587.

Blackwell BR, MacKay WB, Murray FE and Oldham WK 1979. Review of kraft foul condensates. Sources, quantities, chemical composition and environmental effects. *Tappi* 62(1979): 10, 33–37.

Bletchley JD and Taylor JM 1964. Investigations on the susceptibility of home-grown Sitka spruce (*Picea sitchensis*) to attack by the common furniture beetle (*Anobium punctatum* Deg.). *J. Inst. Wood Sci.* 12(1964), 29–43.

Bletchley JD 1969. Seasonal differences in nitrogen content of Scots pine (*Pinus sylvestris*) sapwood and their effect on the development of the larvae of the common furniture beetle (*Anobium punctatum* De G.). *J. Inst. Wood Sci.* 4(1969):22, 43–47.

Bollard EG 1956. Nitrogenous compounds in plant xylem sap. *Nature* 178(1956), 1189–1190.

Bollard EG 1957a. Composition of the nitrogen fraction of apple tracheal sap. *Aust. J. Biol. Sci.* 10(1957), 279–287..

Bollard EG 1957b. Nitrogenous compounds in tracheal sap of woody members of family Rosaceae. *Aust. J. Biol. Sci.* 10(1957), 288–291.

Bollard EG 1957c. Translocation of organic nitrogen in the xylem. *Aust. J. Biol. Sci.* 10(1957), 292–231.

Boström C-Å, Andersson I and Pleijel H 1997. Massaindustrins roll i kvävet kretslopp. Intag, omvandling, utsläpp och miljöeffekter. SSVL, Miljö 95/96, Rapport nr. 20, 32 p.

Boström S and Kilpinen P 1997. Nitrogen in fuelwood [in Finnish]. Tulisija-ohjelman tiedotteet, raportti 8-97, Åbo Akademi, 14 p.

Boutelje JB 1990. Increase in the content of nitrogenous compounds at lumber surfaces during drying and possible biological effects. *Wood Sci. Technol.* 24(1990), 191–200.

Butcher SM and Fountain DW 1987. Extraction of protein from *Pinus* tissue for analysis by electrophoretic and serological techniques. *New Zealand J. For. Sci.* 17(1987):1, 121–128.

Clark EW and Mills CL 1970. Qualitative seasonal changes in the free amino acids and carbohydrates of loblolly pine inner bark. *Wood Sci.* 3(1970):2, 90–93.

Cleve B van, Clausen S and Sauter JJ 1988. Immunochemical localization of a storage protein in poplar wood. *J. Plant Physiol.* 133(1988), 371–374.

Close TJ 1996. Dehydrins: emergence of a biochemical role of family of plant dehydration proteins. *Physiol. Plant.* 97(1996), 795–803.

Cole DW and Rapp M 1981. Elemental cycling in forest ecosystems. In: *Dynamic properties of forest ecosystems* (Ed. DE Reichle), Cambridge University Press, 341–405.

Cowling EB 1970. Nitrogen in forest trees and its role in wood deterioration. *Acta Univ. Upsal.* 164, 19 p.

Cowling BE and Merrill W 1966. Role of nitrogen in wood deterioration. *Can. J. Bot.* 44 (1966), 1539–1554.

Crawford RJ and Jain AK 2001. Effect of stripper off-gas burning on nitrogen oxide emissions. International Environmental, Health and Safety Conference and Exhibit, Charlotte, NC, USA, April 22–25, 2001, session 60, 9 p.

Crawford RJ and Someshwar AV 2000. Effect of stripper off-gas burning on NO_x emissions. NCASI Techn. Bull. 802, 96 p. + app.

Dickson RE 1989. Carbon and nitrogen allocation in trees. *Ann. Sci. For.* 46(1989):Supplement, 631–647.

Dietrichs HH and Funke H 1967. Freie aminosäuren im Phloem- und Frühjahrsblutungssaft der Rotbuche (*Fagus sylvatica* Linn.). *Holzforschung* 21(1967):4, 102–107.

Dill I, Salnikow J and Kraepelin G 1984. Hydroxyproline-rich protein material in wood and lignin of *Fagus sylvatica*. *Appl. Environ. Microbiol.* 48(1984):6, 1259–1261.

Durzan DJ and Steward FC 1967. The nitrogen metabolism of *Picea glauca* (Moench) Voss and *Pinus banksiana* Lamb. as influenced by mineral nutrition. *Can. J. Bot.* 45(1967), 695–710.

Edvast A-B 1997. Nitrogenous compounds as indicators of nitrogen saturation in Scots pine, Norway spruce and other boreal forest plants. *Acta Univ. Agric. Suec., Silvestria* 18, 31 p.

Emilsson K, Danielsson G and Håkansson M 1997. Extended stripping and usage of evaporator condensates at Värö mill, Sweden. Minimum Effluent Mills Symposium, TAPPI, San Francisco, CA, USA, October 23–24, 1997, 191–197.

Engel MH 1976. Racemization of amino acids in wood. Exeprimental results, problems, and perspectives. MS Thesis, University of Arizona, 69 p. [copy not available]

Falk H 1909. Ueber Beiprodukte bei der Sodazellulose-Fabrikation. *Papier-Fabrikant* 7 (1909):9, 469–472.

Feng Z, Alén R and Niemelä K 2000. Formation of aliphatic carboxylic acids during soda-AQ pulping of wheat straw and reed canary grass. International Symposium on Cellulose and Lignocellulosics Chemistry 2000, Kunming, China, December 16–18, 2000, 245–250.

Forssén M, Hupa M, Pettersson R and Martin D 1997. Nitrogen oxide formation during black liquor char combustion and gasification. *J. Pulp Pap. Sci.* 23(1997):9, J439–J446.

Fukuda T 1963. Studies on the chemical composition of wood. I. On the amino acids. *J. Jap. Wood Res. Soc.* 9(1963):5, 166–170.

Fukuda T, Mott RL and Harada C 1988. Studies on tissue culture of tree-cambium XI. Characterization of lignin in suspension-cultured cells of loblolly pine. *Mokuzai Gakkaishi* 34 (1988):2, 149–154.

Gellerstedt G and Lindfrors E-L 1984. Structural changes in lignin during kraft pulping. *Holzforschung* 38(1984):3, 151–158.

Goheen DW 1962. Chemicals from lignin by nucleophilic demethylation. *For. Prod. J.* 12 (1962):10, 471–473.

Gottlieb E 1883. Untersuchung über die elementare Zusammensetzung einiger Holzsorten in Verbindung mit calorimetrischen Versuchen über ihre Verbrennungsfähigkeit. *Z. Prakt. Chem.* 28(1883), 385–421.

Gronow M and Thakrach TM 1979. Alkaline hydrolysis of nuclear proteins. *Biochem. Soc. Trans.* 7(1979):1, 196–198.

Grozdits GA and Ifju G 1973. Nitrogen distribution on eastern hemlock and its relation to wood formation. *Wood Sci.* 6(1973):1, 1–8.

Guérin G 1897. Sur un composé organique, riche en manganèse, retiré du tissue ligneux. *Compt. Rend.* 125(1897), 311–312.

Haas BR and Kremers RE 1964. The pectic substances as an index to the chemistry of wood formation. Tappi 47(1964):9, 568–573.

Harms U and Sauter JJ 1992. Changes in content of starch, protein, fat and sugars in the branchwood of *Betula pendula* Roth during fall. Holzforschung 46(1992):6, 455–461.

Hartig R 1888. Ueber die Bedeutung der Reservestoffe für den Baum. Bot. Zeit. 46(1888):52, 837–842.

Heath MF and Northcote DH 1971. Glycoprotein of the cell wall of sycamore tissue-culture cells. Biochem. J. 125(1971), 953–961.

Hedenberg Ö 1996. Kväve och fosfor i massaved. SSVL, Miljö 95/96, Rapport nr. 2, 13 p.

Herzfeld E 1913. Über Indolbildung bei der alkalischen Hydrolyse der Eiweißkörper. Biochem. Z. 56(1913), 82–94.

Hodges JD, Barras SJ and Mauldin JK 1968. Free and protein-bound amino acids in inner bark of loblolly pine. For. Sci. 14(1968), 330–333.

Holmes GW and Kurth EF 1961. The chemical composition of the newly formed inner bark of douglas-fir. Tappi 44(1961):12, 893–898.

Holmström M 1999. Kvävet i en sulfatmassafabriks kemikalieåtervinningscykel. Diploma thesis, Åbo Akademi, kemisk-tekniska fakulteten, 63 p. + app.

Horejsí V, Haskovec C and Kocourek J 1978. Studies on lectins XXVIII. Isolation and characterization of the lectin from black locust bark (*Robinia pseudoacacia* L.). Biochim. Biophys. Acta 532(1978), 105–112.

Hortling B, Tamminen T and Kenttä E 1997. Determination of carboxyl and non-conjugated carbonyl groups in dissolved and residual lignins by IR spectroscopy. Holzforschung 51 (1997):5, 405–410.

Hugli TE and Moore S 1972. Determination of the tryptophan content of proteins by ion exchange chromatography of alkaline hydrolysates. J. Biol. Chem. 247(1972):9, 2828–2834.

Höll W and Meyer H 1977. Enzyme catalyzed CO₂ fixation by wood preparations of *Tilia cordata* Mill. and *Fraxinus excelsior* L. Holzforschung 31(1977):6, 184–187.

Ichiba H, Niwayama H and Yajima T 1989. High-sensitive flow injection analysis of proteins coupled with on-line alkaline hydrolysis and the fluorescent derivatization method. Chem. Pharm. Bull. 37(1989):11, 3155–3157.

Karácsonyi Š, Kováčik V and Kákoniová D 1996. Isolation and characterisation of cell wall polysaccharides from *Picea abies* L. Cellulose Chem. Technol. 30(1996):5–6, 359–370.

Karácsonyi Š, Pätöprstý V and Kubačková M 1998. Structural studies on arabinogalactan-proteins from *Picea abies* L. Karst. Carbohydr. Res. 307(1998), 271–279.

Keller R and Nussbaumer T 1992. Fuel nitrogen in wood: A new method to analyse nitrogen content and investigations of the conversion to nitric oxides during combustion. International Conference on Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Interlaken, Switzerland, May 11–15, 1992, 549–562.

Keller R and Nussbaumer T 1993. Bestimmung des Stickstoffgehalts von Holz und Holz-Werkstoffen mittels Oxidation und Chemilumineszenz-Detektion von Stickstoffmonoxid. Holz Roh- Werkst. 51(1993):1, 21–26.

King B, Oxley TA and Long KD 1974. Soluble nitrogen in wood and its redistribution during drying. Mat. Org. 9(1974):4, 241–254.

Klason P 1893. Bidrag till kännedomen om sammansättningen af granens ved samt de kemiska processerna vid framställning af cellulosa därur. Tekn. Tidskr., Afd. Kemi Met. 23(1893): 3, 33–39.

Klason P 1908. Undersökning af vid sulfatcellulosatillverkning erhållen terpentinolja. Svensk Papperstidn. 11(1908), 226, 231–232.

Knösel T 1876. Einiges über Cellulosefabrikation. Dinglers Polytechn. J. 222(1876), 257–265, 354–363.

Kreber B, Fernandez M and McDonald AG 1998. Migration of kiln brown stain precursors during the drying of radiata pine sapwood. Holzforschung 52(1998):4, 441–446.

Kurki A 1995. Nitrogen oxide emissions of pulp and paper industry, and their reduction [in Finnish]. Metsäteollisuus ry, Helsinki, 88 p. + app.

Kymäläinen M 2001. Fate of nitrogen in the chemical recovery cycle of a kraft pulp mill. Dissertation, Åbo Akademi, Process Chemistry Group, 56 p. + app.

Kymäläinen M, Forssén M, DeMartini N and Hupa M 2001. The fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill. Part II. Ammonia formation in green liquor. J. Pulp Pap. Sci. 27(2001):3, 75–81.

Kymäläinen M, Forssén M and Hupa M 1999. The fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill. Part I. A general view. J. Pulp Pap. Sci. 25(1999):12, 410–417.

König CR 1861. Ueber die chemischen Vorgänge, welche beim Imprägniren des Holzes mit Kupfervitriol stattfinden. Chem. Zentralbl. 32(1861), 588–590.

König J and Becker E 1919. Die Bestandteile des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung. Z. Angew. Chem. 32(1919), 155–160.

Laidlaw RA and Smith GA 1965. The proteins of the timber of Scots pine (*Pinus sylvestris*). *Holzforschung* 19(1965):5, 129–134.

Lamport DTA and Northcote DN 1960. Hydroxyproline in primary cell walls of higher plants. *Nature* 188(1960):4751, 665–666.

Lankila J 1994. Soluble and protein-bound arginine in needles, bark, and buds of pine [in Finnish]. M.Sc. Thesis, University of Oulu, 62 p.

Leckstein PM and Llewellyn M 1975. Quantitative analysis of seasonal variation in the amino acids in phloem sap. *Planta* 124(1975), 89–91.

Levine RL 1982. Rapid benchtop method of alkaline hydrolysis of proteins. *J. Chromatogr.* 236(1982):2, 499–502.

Liitiä T, Maunu SL and Hortling B 2000. Solid-state NMR studies of residual lignin and its association with carbohydrates. *J. Pulp Pap. Sci.* 26(2000):9, 323–330.

Lucas B and Sotelo A 1980. Effect of different alkalies, temperature, and hydrolysis times on tryptophan determination of pure proteins and of foods. *Anal. Biochem.* 109(1980), 192–197.

Lutrick DJ, Bacca M and Roehne N 1997. Pulping, black liquor and papermaking characteristics of plantation grown *E. camaldulensis* and *E. viminalis*. Pulping Conference, San Francisco, CA, USA, October 19–23, 1997, Book 2, 635–651.

Lähdesmäki P and Pietiläinen P 1996. Role of arginine at different stages of pine growth [in Finnish]. *Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja* 598, 71–78.

Lövblad R, Malmström J, Boström C-Å, Strippel H and Cooper DA 1993. NO_x-emission characteristics for lime kilns in the pulp industry. Environmental Conference, TAPPI, Boston, MA, USA, March 28–31, 1993, Book 2, 661–673.

Madgwick HAI ja Frederick DJ 1988. Nutrient concentrations within stems of *Pinus radiata*. *New Zealand J. For. Sci.* 18(1988):2, 221–225.

Magnusson H, Mörk K and Warnqvist B 1979. Non-process chemical elements in the kraft recovery system. Pulping Conference, TAPPI, Seattle, WA, USA, September 24–26, 1979, 77–83.

Magnusson H, Mörk K and Warnqvist B 1980. Processfrämmande ämnen i sulfatmassafabriken. *Scan Forsk-rapport* 224 (1980), 61 p.

Malm H 1997. Bildning av ammoniak i alkaliska lösningar inom sulfatmassafabrikens kemikalieåtervinning. Diploma thesis, Åbo Akademi, 49 p. + app.

Maňková B 1996. Sulphur and nitrogen content of conifers and broadleaved vegetative organs in Slovakia. *Ekológia* 15(1996):2, 225–237.

Martin DM 1995. The pyrolysis of fuel nitrogen from black liquor. Ph.D. Thesis, Institute of Paper Science and Technology, 398 p.

Martin DM and Malcolm EW 1995. The impact of black liquor composition on the release of nitrogen in the kraft recovery furnace. Engineering Conference, TAPPI, Dallas, TX, USA, September 11–14, 1995, Book 2, 833–840.

Martin DM, Malcolm EW and Hupa M 1994. The effect of fuel composition on nitrogen release during black liquor pyrolysis. In: Chemical and physical processes of combustion, Eastern States Section of the Combustion Institute, Pittsburgh, PA, USA, 294–297.

Martin-Löf J, Mjöberg J and Sjöblom K 1992. Reduction of atmospheric emissions from pulp industri. Swedish Environmental Protection Agency, Report 4008, 89 p. + app.

Martius C 1992. Density, humidity, and nitrogen content of dominant wood species of flood-plain forests (várzea) in Amazonia. Holz Roh- Werkst. 50(1992), 300–303.

Marutzky R and Roffael E 1977. Über den Stickstoffgehalt in Holz, Rinden und Biomasse. Holz-Zentralblatt 103(1977):28, 424.

McDonald AG, Fernandez M, Kreber B and Laytner F 2000. The chemical nature of kiln brown stain on radiata pine. Holzforschung 54(2000):1, 12–22.

McGrath R 1972. Protein measurement by ninhydrin determination of amino acids released by alkaline hydrolysis. Anal. Biochem. 49(1972), 95–102.

McMullan EE and Ebell LF 1970. Disc electrophoresis of soluble proteins of conifer foliage. Phytochemistry 9(1970), 2281–2285.

Merrill W and Cowling BE 1966a. Role of nitrogen in wood deterioration: amounts and distribution of nitrogen in tree stems. Can. J. Bot. 44(1966), 1555–1580.

Merrill W and Cowling BE 1966b. Role of nitrogen in wood deterioration. IV. Relationship of natural variation in nitrogen content of wood to its susceptibility to decay. Phytopathology 56 (1966), 1324–1325.

Mothes K and Engelbrecht L 1952. Über Allantoinensäure und Allantoin. I. Ihre Rolle als Wanderform des Stickstoffs und ihre Beziehungen zum Eiweißstoffwechsel des Ahorns. Flora 139 (1952), 586–616.

Mugg JB 1959. The methanol-extractable materials in newly formed aspenwood. Tappi 42 (1959):4, 289–

Murneek AE 1930. Quantitative distribution and seasonal fluctuation of nitrogen in apple trees. Am. Soc. Hort. Sci. Proc. 27(1930), 228–231.

Nelson ND 1978. Xylem ethylene, phenol-oxidising enzymes, and nitrogen and heartwood formation in walnut and cherry. *Can. J. Bot.* 56(1978), 626–634.

Nichols KM, Thompson LM and Empie HJ 1993. A review of NO_x formation mechanisms in recovery furnaces. *Tappi J.* 76(1993):1, 119–124.

Nickel S 1960. Beitrag zur quantitativen Proteinstickstoff-Bestimmung in Holz. *Holzforschung* 24(1960):5, 150–152.

Nielsen HK and Hurrell RF 1985. Tryptophan determination of food proteins by h.p.l.c. after alkaline hydrolysis. *J. Sci. Food Agric.* 36(1985):9, 893–907.

Niemelä K 1990. Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor. *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser A II. Chemica* 229, 142 p.

Niemelä K 2001c. Identification of novel volatile sulfur and nitrogen compounds in kraft pulping process streams. 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Nice, France, June 11–14, 2001, Vol. I, 125–128.

Niemelä K and Kottila M 1991. The formation of volatile compounds during heat treatment of pine and birch kraft black liquors (unpublished results recorded for M.Sc. Thesis of Kottila), Helsinki University of Technology, Finland.

Nsimba-Lubaki M and Peumans WJ 1986. Seasonal fluctuations of lectins in barks of elderberry (*Sambucus nigra*) and black locust (*Robinia pseudoacacia*). *Plant Physiol.* 80 (1986), 747–751.

Ohtsuki K and Hatano H 1970. Alkaline hydrolysis of protein for amino acid analysis [in Japanese]. *Nippon Kagaku Zasshi* 91(1970):11, 1068–71.

Olsson J 1999. Reduction of volatile compounds in kraft mill condensates. Licentiate Dissertation, Lund University, Department of Chemical Engineering 1, 44 p. + app.

Onslov H 1921. On the stability of tryptophan in baryta hydrolysis. *Biochem. J.* 15(1921), 383–391.

Orman HR and Will GM 1960. The nutrient content of *Pinus radiata* trees. *New Zealand J. Sci.* 3(1960), 510–522.

Ovington JD 1957. The volatile matter, organic carbon and nitrogen contents of tree species grown in close stands. *New Phytol.* 56(1957), 1–11.

Pan X-J and Sano Y 1999. Atmospheric acetic acid pulping of rice straw IV: physico-chemical characterization of acetic acid lignins from rice straw and woods. *Holzforschung* 53 (1999):6, 590–596.

Pettersson M 1996. LCA för SCNR-teknik i sodapanna. SSVL, Miljö 95/96, Rapport nr. 7, 17 p. + app.

Pietiläinen P and Lähdesmäki P 1995. The key steps of nitrogen metabolism in pine cells [in Finnish]. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 598, 55–70.

Pollard JK and Sproston T 1954. Nitrogenous constituents of sap exuded from the sapwood of *Acer saccharum*. Plant Physiol. 29(1954), 360–364.

Popović B 1966. Untersuchungen über den Stickstoffgehalt von Kiefernstammholz in einigen älteren Beständen Schwedens. Oikos 17(1966):84–95.

Prager EM, Fowlder DP and Wilson AC 1976. Rates of evolution in conifers (Pinaceae). Evolution 30(1976), 637–649.

Putman LJ, Laks PE and Pruner MS 1989. Chemical constituents of black locust bark and their biocidal activity. Holzforschung 43(1989):4, 219–224.

Putman LJ, Pruner MS and Laks PE 1991. Properties of protein constituents of black locust bark. Wood Sci. Technol. 25(1991):1, 1–6.

Reuter G 1957. Über den Stickstoffhaushalt der Betulaceen und anderen Laub- und Nadelhölzer. Flora 144(1957), 420–446.

Reuter G and Wolfgang H 1954. Vergleichende Untersuchungen über den Charakter der Stickstoff-Verbindungen von Baumblutungssäften bei *Betulaceen* und anderen Holzarten. Flora 142(1954), 146–155.

Robert DR, Bardet M, Gellerstedt G and Lindfors EL 1984. Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 3. On the structure of dissolved lignins. J. Wood Chem. Technol. 4 (1984):3, 239–263.

Roberts LS, Toivonen P and McInnis SM 1991. Discrete proteins associated with overwintering of interior spruce and douglas-fir seedlings. Can. J. Bot. 69(1991), 437–441.

Routala O 1936. Wood chemistry and wood-based chemical industry [in Finnish]. WSOY, Porvoo, Finland, 584 p.

Sauter JJ 1981. Seasonal variation of amino acids and amides in the xylem sap of *Salix*. Z. Pflanzenphysiol. 101(1981), 399–411.

Sauter JJ and van Cleve B 1994. Storage, mobilisation and interrelations of starch, sugars, protein and fat in the ray storage tissue of poplar trees. Trees 8(1994), 297–304.

Sauter JJ, van Cleve B and Wellenkamp S 1989. Ultrastructural and biochemical results on the localization and distribution of storage proteins in a poplar tree and in twigs of other tree species. *Holzforschung* 43(1989):1, 1–6.

Sauter JJ and Wellenkamp S 1998. Seasonal changes in content of starch, protein and sugars in the twig wood of *Salix caprea* L. *Holzforschung* 52(1998):3, 255–262.

Sauter JJ, Westphall S and Wisniewski M 1999. Immunological identification of dehydrin-related proteins in the wood of five species of *Populus* and *Salix caprea* L. *J. Plant Physiol.* 154(1999), 781–788.

Schroeder J 1874. Beiträge zur Chemie des Holzes. *Tharandter Forstl. Jahrbuch* 24(1874), 52–75.

Schwalbe CG and Becker E 1919. Die chemische Zusammensetzung einiger deutschen Holzarten. *Z. Angew. Chem.* 32(1919), 229–231.

Schwalbe CG and Becker E 1920. Die chemische Zusammensetzung des Erlenholzes. *Z. Angew. Chem.* 33(1920), 14–16.

Sengl M, Ledl F and Severin T 1989. Maillard-Reaktion von Rinderserumalbumin mit Glucose hochleistungs-flüssigkeitschromatographischer Nachweis des 2-Formyl-5-(Hydroxymethyl)pyrrol-1-Norleucins nach alkalischer Hydrolyse. *J. Chromatogr.* 463(1989):1, 119–125.

Short I, Sahgal A and Hayduk W 1983. Solubility of ammonia and hydrogen sulfide in several polar solvents. *J. Cgem. Eng. Data* 28(1983):1, 63–66.

Siltala M 1988. Nutrients in pine wood and their distributions [in Finnish]. M.Sc. Thesis, University of Helsinki, 71 p. + app.

Sjöström J 1990. Fractionation and characterization of organic substances dissolved in water during groundwood pulping of spruce. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 5(1990):1, 9–15.

Someshwar AV 1992. An analysis of kraft recovery furnace NO_x emissions and related parameters. *NCASI Techn. Bull.* 636, 62 p.

Someshwar AV 1999a. Ammonia emissions from kraft smelt dissolving tanks, slaker vents, and causticizer vents. *NCASI Techn. Bull.* 789, 41 p. + app.

Someshwar AV 1999b. A review of NO_x emission control strategies for industrial boilers, kraft recovery furnaces, and lime kilns. *NCASI Special Report* 99-01, 30 p.

Stepien V, Sauter JJ and Martin F 1992. Structural and immunological homologies between the storage proteins in the wood and the bark of poplar. *J. Plant Physiol.* 140(1992), 247–250.

Stepien V, Sauter JJ and Martin F 1994. Vegetative storage proteins in wood plants (review). *Plant Physiol. Biochem.* 32(1994):2, 185–192.

Stewart CM 1957. Status of cambial chemistry. *Tappi* 40(1957):4, 244–256.

Stripple H 1997. Analys- och provtagningsmetoder för kväve i massaindustrin. Metodutveckling och basinformtaion för kvävekartering. SSVL, Miljö 95/96, Rapport nr. 14, 50 p.

Stripple H and Tomani P 1997. Kartering av kväve och fosfor i två massabruk. SSVL, Miljö 95/96, Rapport nr. 15, 96 p.

Sudachkova NE, Milyutina IL, and Semenova GP 2000. Proteins and free amino acids in wood of pine (*Pinus sylvestris*) and larch (*Larix sibirica* and *L. gmelinii*) from Central Siberia [in Russian]. *Chem. Plant Raw Mater.* 4(2000):1, 69–76.

Tarpey T, Tran H and Mao X 1996. Emissions of gaseous ammonia and particulate containing ammonium compounds from a smelt dissolving tank. *J. Pulp Pap. Sci.* 22(1996):4, J145–J150.

Telkkinen U-T 1996. The amount and influence of nitrogen in kraft pulping recovery with closed-loop technology [in Finnish]. Licentiate thesis, Helsinki University of Technology, 118 p.

Telkkinen U-T 1999. Nitrogen in kraft pulping [in Finnish]. *Vesitalous* 40(1999):3, 37–38.

Terziev N 1995. Migration of low-molecular sugars and nitrogenous compounds in *Pinus sylvestris* L. during kiln and air drying. *Holzforschung* 49(1995):6, 565–574.

Theander O, Bjurman J and Boutelje JB 1993. Increase in the content of low-molecular carbohydrates at lumber surfaces during drying and correlations with nitrohen content, yellowing and mould growth. *Wood Sci. Technol.* 27(1993), 381–389.

Thornberg JP and Northcote DH 1961. Changes in the chemical composition of a cambial cell during its differentiation into xylem and phloem tissue in trees. I. Main components. *Biochem. J.* 81(1961), 449–455.

Tinkler CK 1921. “Fumed” oak and natural brown oak. *Biochem. J.* 15(1921), 477–486.

Titus JS and Kang SM 1982. Nitrogen metabolism, translocation and recycling in apple trees. *Hort. Rev.* 4(1982), 204–246.

Todd JM, Marable NL and Kehrberg NL 1984. Methionine sulfoxide determination after alkaline hydrolysis of amino acid mixtures, model protein systems, soy products and infant formulas. *J. Food Sci.* 49(1984):6, 1547–1551.

Vakkilainen E 2000. Estimation of elemental composition from proximate analysis of black liquor. *Pap. Puu* 82(2000):7, 450–454.

Varhimo A 1988. KCL Report (1988).

Veverka PJ, Nichols KM, Horton RR and Adams TN 1993. On the form of nitrogen in wood and its fate during kraft pulping. Environmental Conference, TAPPI, Boston, MA, USA, March 28–31, 1993, Book 2, 777–780.

Weichelt T 1981. Reaktionsprodukt aus Stickstoff und Lignin sowie dessen oxidativer Abbau. Z. Acker- Pflanz. 150(1981):6, 480–488.

Weichelt T and Khairy A 1981. Chemische Bindungen des Lignins mit Ammoniak und Aminen. Z. Pflanzenern. Bodenk. 144(1981), 101–111.

Westermarck U, Hardell H-L and Iversen T 1986. The content of protein and pectin in the lignified middle lamella/primary wall from spruce fibers. Holzforschung 40(1986):2, 65–68.

Wetzel S and Greenwood JS 1989. Proteins as a potential nitrogen storage compound in bark and leaves of several softwoods. Trees 3(1989), 149–153.

Wetzel S and Greenwood JS 1991a. A survey of seasonal bark proteins in eight temperate hardwoods. Trees 5(1991), 153–157.

Wetzel S and Greenwood JS 1991b. The 32-kilodalton vegetative storage protein of *Salix microstachya* Turz. Plant Physiol. 97(1991), 771–777.

Whitmore FW 1982. Lignin-protein complex in cell walls of *Pinus elliottii*: amino acid constituents. Phytochemistry 21(1982):2, 315–318.

Whitty K, Backman R, Forssén M, Hupa M, Rainio J and Sorvari V 1997. Liquor-to-liquor differences in combustion and gasification processes: pyrolysis behaviour and char reactivity. J. Pulp Pap. Sci. 23(1997):3, J119–J128.

Wong AHH and Wilkes J 1988. Association of tissue characteristics with susceptibility to decay in the sapwood of *Pinus radiata*. Holzforschung 42(1988):6, 399–402.

Wright TW and Will GM 1958. The nutrient content of Scots and Corsican pines growing on sand dunes. Forestry 31(1958):1, 13–25.

Yoneda T, Yoda K and Kira T 1977. Accumulation and decomposition of big wood litter in Pasoh forest, West Malaysia. Jap. J. Ecol. 27(1977), 53–60.

Young HE 1971. Preliminary estimates of bark percentages and chemical elements in complete trees of eight species in Maine. For. Prod. J. 21(1971):5, 56–59.

Young HE and Guinn VP 1966. Chemical elements in complete mature trees of seven species in Maine. Tappi 49(1966):5, 190–197.

Ziegler H 1968. Biologische Aspekte der Kernholzbildung. Holz Roh- Werkst. 26(1968):2, 61–68.



Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys, LUT – uudet kappaleet 5.9.2018

1 SOIHDUT JA HAJUKAASUKATTILAT SEKÄ YHTEISTOIMINTA (UUSI)

Tyypillisesti tehtailla, joilla on soihtu, toimii soihtu pelkille väkeville hajukaasuille varapolttopaikkana. Joskus väkevien lisäksi soihtua käytetään myös tehtaan laimeille hajukaasuille varapolttopaikkana. Laimeiden hajukaasujen suuri tilavuusvirta on huomioitava jos soihtua halutaan käyttää niiden varapolttopaikkana.

Soihdut eivät ole millään tehtaalla koko ajan päällä. Joissakin tehtaissa on minimoitu soihdun käynnistuksen ja hajukaasujen käännön välistä aikaa pitämällä soihdun palamisilmapuhallin koko ajan päällä ja minimikierroksilla. Tällä toiminnolla pitkäkestoinen tuuletussekvenssiosio voidaan hypätä yli soihdun käynnistyksessä (automatisoitu) ja nopeuttaa näin soihdun polttimeen käynnistysaikaa jolla saadaan minimoitua hajukaasujen mahdollista ulosajoaikaa. Lisäksi jatkuva palamisilmalla tuuletus pitää soihdun sisuskalut kuivana.

Joillakin tehtailla väkeviä hajukaasuja voidaan myös pantata putkistossa tietyn aikaa, kun kääntö soihdulle on mahdollista. Tämä edellyttää koko väkevien keräilyn suunnittelua siten, että kaasun panttaus on koko keräily- ja siirtoputkiston ja laitteiston mahdollisena paineen nousuna huomioitu.

Soihtutoimittajia on haastatelluilla tehtailla ollut pääsääntöisesti kahta eri toimijaa. Joillakin tehtailla on kokemusta historian saatossa molemmista toimijoista. Tehtailla on myös erityyppisiä soihtuja käytössä: ulkovaipan jäähdytys on hoidettu joko pakkojäähdytyksellä tai luonnonvetojäähdytyksellä. Jos soihdun poltin sijaitsee rakennuksen sisätiloissa, on kyseessä pakkojäähdytteinen, ja jos soihtu sijaitsee täysin ulkona, on kyseessä yleensä luonnonvetojäähdytteinen ulkovaippa.

Useilla tehtailla on myös väkevien ja laimeiden hajukaasujen polttoon tarkoitettu hajukaasukattila.

1.1 Soihdun käytöstä huomioitavaa

Soihtu on nykyään useimmiten varapolttopaikka.

1.2 Hajukaasukattilan käytöstä huomioitavaa

Hajukaasukattilat ovat tyypillisesti jatkuvia polttopaikkoja.

2 VAARANARVIOINNISSA HUOMIOITAVAA (UUSI)

Vastuu hajukaasujärjestelmän toimivuudesta ja prosessiratkaisuista on laitteiden suunnittelijoilla. Vastuu hajukaasujärjestelmän oikeasta ja huolellisesta käytöstä on laitoksen käyttäjillä. Soodakattilayhdistys suosittelee että ennen järjestelmän hankkimista toimittaja ja loppukäyttäjä suorittavat laitoksen poikkeamatarkastelun (HAZOP) ja käyvät yhdessä läpi vaaranarvioinnin vaatimat tiedot. Soodakattilayhdistys on raporttisarjassaan julkaissut raportin [11/2001 ”Soodakattilalaitoksen vaaranarviointi”](#).

Vaaranarvioinnin helpottamiseksi Soodakattilyhdistys on koonnut tyypillisiä haasteita. Kullakin tehtaalla pitäisi hajukaasujärjestelmiä auditoitaessa tarkastella onko mahdollista että esitetyt vaarat toteutuvat ja kuinka hajukaasujärjestelmässä on niihin varauduttu.

2.1 Keittäminen

Keittämön väkevien hajukaasujen keräilystä tulevat painepiikit ovat selkeä hajupäästöjen aiheuttaja. Painepeikkejä syntyy mm. keittimen paisunta/pasutushöyryjen lauhdutuksen riittämättömyydestä, säätöpiirin hitaudesta, lauhduttimen lauhdelastiin joutumisesta ja riittämättömän lauhteenpoiston vuoksi.

Tällainen painepiikki kumuloituu muihin väkevien hajukaasujen keräilyn prosesseihin. Etenkin, jos yli-/alipainesuojaratkaisussa keittämön ja haihduttamon alueen väkevien hajukaasujen keräilyssä on hajukaasut viety yhteiseen vesilukkoastiaan, pääsee painepiikki purkautumaan näistä keittämön ja haihduttamon tyhjökaivon vesitoimisista yli-/alipainesuojista taivaalle aiheuttaen ympäristöön merkittäviäkin hajuhaittoja.

Tarkastettava:

1. Keittämön alttius paineen heilahteluille
2. Väkevien keräilyjärjestelmän toiminta painepiikillä 4 kPa

2.2 Avoin laimeiden keräily

Säiliöalueiden laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmät ovat usein ns. avoimella keräilyllä toteutettuja. Tällöin laimeiden hajukaasujen keräily-yhteet on kytketty säiliöalueilla säiliöiden keskeltä kattoa lähtevän pystysuuntaisen huokausputken kyljestä. Keräilyyn lähtevään linjaan on asennettu käsi- tai automaattitoiminen venttiili, jolla on käyntiajan yhteydessä säädetty riittävä alipaine kohteeseen niin, että säiliö ei höngi ulos ajon aikana. Tällöin vedetään tarkoituksella koko ajan hieman ilmaa huokauslinjan kautta keräilyyn.

Tarkastettava:

1. Mittauksin onko suljettu laimeiden keräily etenkin haihduttamoalueen vahvamustalipeäsäiliöiltä ja tuhkan sekoitussäiliöltä aina alle LEL:n pitoisuuksissa.
2. kestävätkö säiliöt mahdollisen hajukaasujärjestelmän aiheuttaman yli- tai alipaineen. ettei aiheuteta säiliöiden lommahtamista

2.3 Vesipatsaalla toteutetut yli- ja alipainesuojat sekä lauhteenpoistot

Yli-/alipainesuojien nestetäyttöiset suojaukset perustuvat hydrostaattisen paineen muodostamaan painesuojaan yli- ja alipainetta varten, joka aikaansaadaan vesipatsaan korkeudella. Tehtaan osastojen välillä vesipatsaiden korkeudet voivat vaihdella suurestikin eri yli-/alipainesuojissa.

Uusimmissa sellutehdasratkaisuissa pyritään väkevien ja laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmät suunnittelemaan ja toteuttamaan täysin suljettuna. Näin pystytään minimoimaan turhat kanavisto- ja laitekokoja kasvattavat vuotoilmat ja myös hajuhaittoja aiheuttavat hönkimiset taivaalle. Jos sellutehtaat haluavat modifioida olemassa olevaa avointa laimeiden hajukaasujen keräilyä suljetummaksi/suljetuksi, tulee etenkin olemassa olevien säiliöiden yli-/alipaineenkestot tarkistaa huolella, onko keräilyä mahdollista toteuttaa suljetummaksi, ettei aiheuteta säiliöiden lommahtamista.

Tarkastettava:

1. Vesipatsaat eivät käytön aikana voi kuivua
2. Vesipatsaan poistumisesta on hälyytys
3. vesipatsaan korkeus vastaa suunniteltua yli-/alipainetta

2.4 Haihduttamon tyhjökaivo väkeissä hajukaasuissa

Haihduttamoissa on tyhjökaivoja, joissa on ns. putkivesilukko ylikaadolle. Riippuen ylikaadon putkivesilukon vesilukkokorkeudesta ja ajettavasta väkevien hajukaasujen alipaineesta tyhjökaivon kaasuille voidaan aiheuttaa tilanne jossa vedetään ilmaa väkevien hajukaasujen järjestelmään ja aiheutetaan mahdollisuus hajukaasuräjähdyksille.

Tarkastettava:

1. Vesilukon pinnankorkeus
2. Kaasunkeräilyn alipaine
3. Alipaineensäädön säätöparametrit.

2.5 Likaislauhteiden käsittely

Pääsääntöisesti syntyneet likaislauhteet kerätään ja käsitellään likaislauhteiden stripperillä. Osalla tehtaista stripperiltä tulevat metanolipitoiset kaasut johdetaan metanolinnesteytyslaitokselle. Joskus stripperikaasut johdetaan omana kaasulinjanaan polttoon. Eri puhtausasteella omaavia lauhteita hyödynnetään kuitulinjalla ja kaustistamalla pesuvesinä.

Tarkastettava:

1. Tärpätin ja metanolin erotuksen toiminta
2. mahdollisuus lauhtumiseen syntyville kaasuille

2.6 Haihduttamon likaislahdesäiliö

Haihduttamoalueen likaislahdesäiliö kerää erilaisia palavia jakeita jotka saattavat erottua lauhteen pintaan ja rikastua säiliön yläosaan. Likaislauhteen pinnalle kevyempänä jakeena nouseva tärpätti voi päästä tietyissä säiliön ajotilanteessa sekundäärilauhteen joukkoon.

Tarkastettava:

1. Yli-/alipaineenkestot
2. että säiliön ylikaato on väkevien keräilyyn soveltuva
3. onko varustettu/tarvitaanko dekantoivaa väliseinää
4. ovatko tulevat linjat varustettu kiintoaineen poistolla / kuinka kiintoaineen poisto huomioidaan
5. onko säiliön ylikaato varustettu joko mekaanisella läpällä tai nestetäyttöisellä vesilukolla

2.7 Lipeän paisunta haihduttamoalueella

Vahvamustalipeäsäiliöt ovat paineettomia, vapaasti hengittäviä säiliöitä, jotka otetaan laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Kun puhutaan soodakattilaan polttoon menevän vahvamustalipeän varastosäiliöstä, on tärkeää tiedostaa hajukaasujen keräilyyn osalta, onko tehtaalla kyse paineellisesta polttolipeäsäiliöstä vai vahvamustalipeäsäiliöstä josta polttoon menevä lipeä pumpataan.

Haihduttamoalueen lipeäsäiliöiden keräilyssä on ilmennyt vahvamustalipeäsäiliöiden (ka. 30-60%) selkeää hönkimistä taivaalle. Yhdeksi runsasta hönkimistä aiheuttavaksi

syyksi on selvinnyt lipeän riittämätön paisunta haihduttamon sarjoilla. Lipeä ei pääse paisumaan syystä tai toisesta haihdutinsarjojen paisuntasäiliöillä jolloin lipeä tulee liika kuumana vahvalipeäsäiliölle. Kuuma lipeä paisuu säiliössä aiheuttaen ympäristölle tuntevia hajuhaittoja ja kohonneita TRS-pitoisuuksia haihduttamon laimeissa hajukaasuissa.

Tarkastettava:

1. Haihduttamon paisunnan toiminta
2. Säiliöön syötettävän lipeän lämpötila

2.8 Polttolipeäsäiliö ja vahvamustalipeäsäiliö

Johtuen kohonneesta polttolipeän kuiva-ainepitoisuudesta (>75%DS) polttolipeäsäiliö on tehty paineelliseksi. Paineellisen polttolipeäsäiliön lämpötila on käytön aikana korkea, mm. sekoittimen käyttö tuo säiliöön seisokin aikana lisäenergiaa pitäen säiliön lämpötilan korkealla, säiliön lämpötilan laskiessa mustalipeän polton ylläpito ja sen käynnistys vaikeutuu, niin siksi säiliön polttolipeäsäiliön lämpötilaa pidetään seisokin aikanakin korkealla. Korkea lämpötila ja alkalinen läsnäolo pitää yllä keittoreaktioita jotka tuottavat väkeviä hajukaasuja. Siksi polttolipeäsäiliö on kytkettävä väkevien hajukaasujen keräilyjärjestelmään.

Paineellisen lipeäsäiliön hajukaasujen poiston sulkeminen seisokin ajaksi on johtanut paineen nousuun ja säiliön räjähtämiseen ylipaineesta. Joskus on paineellisia polttolipeäsäiliöitä kytketty tehdasseisokin aikaisen kaasausmahdollisuuden takia myös laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Tämä kytkentämalli on aiheuttanut laimeiden hajukaasujen väkevöitymistä seisokin aikana putkistoihin ja laitteistoihin, ja tehtaan osastojen käynnistykseen yhteydessä pahimmillaan hajukaasuräjähdyksiä. Tällainen kytkentämalli on aiheuttanut lisäksi mm. lipeän kulkeutumista haihduttamon laimeiden hajukaasujen keräilyyn pesurille ja sitä myötä aiheuttanut ongelmia lauhdutuksen nestekierrossa.

Väkevät ja laimeat hajukaasut tulee aina pitää erillään niin kaasu- kuin likaislauhdepuolilla. Paineellista polttolipeäsäiliötä ei tule koskaan kytkeä laimeiden hajukaasujen keräilyyn missään tilanteessa.

Normaali kytkentä hajukaasuille paineellisesta polttolipeäsäiliöstä on haihduttamon 3. tai 4. yksikköön, ja tehtaan ylös- ja alasajotilanteita varten kytkentä väkevien hajukaasujen keräilyyn vesilukkoastialle lauhdutuksen kautta.

Tarkastettava:

1. Paineellisen polttolipeäsäiliön ylipainesuoja
2. Paineellisen polttolipeäsäiliön seisokin aikainen hajukaasujen poisto
3. Paineellisen polttolipeäsäiliön aiheuttaman ylipaineen vaikutus lauhdejärjestelmään

2.9 Soodakattilan liuottajan höngät

Liuottajan hönkäpesurit ovat hajuhaittojen lähteenä silloin, kun tehdas hönkäpesurin hönkiä ei ole kytketty soodakattilan palamisilmasysteemiin. Joillakin tehtailla liuottajan höngät ainoastaan johdetaan pölypesurin kautta taivaalle tai soodakattilan savukaasupesurin kautta taivaalle.

Nykyaikaisissa tehtaissa liuottajan, sekoitus- ja vuotosäiliön höngät käsitellään erityyppisillä lauhduttavilla pesureilla ja johdetaan soodakattilan sekundääri-ilmasysteemiin.

Tarkastettava:

1. Liuottajan hönkien ????

2.10 Laimeat hajukaasut soodakattilan eri ilmatasoille

Eräillä tehtailla laimeita hajukaasuja johdetaan erillisille ilmatasoille. Tilanteissa, joissa soodakattilan kuormaa joudutaan muuttamaan, saattaa myös erillisilman kokonaismäärän muutoksiin tulla vaateita jolloin laimeat hajukaasut joudutaan tällöin kääntämään pois taivaalle tai varapolttopaikkaan.

Tarkastettava:

1. Hajukaasujen polttomahdollisuus koko kattilan käyntialueella

2.11 Hajukaasujen esilämmittimien lämmönsiirtopintojen likaantuminen

Joillain tehtailla on ajoittain ongelmana hajukaasujen esilämmittimen (höyrypatteri) tukkeutuminen, jolloin laimeat hajukaasut joudutaan johtamaan ohiajolinjan kautta taivaalle. Näillä tehtailla tukkeutuville esilämmittimille tulee mm. soodakattilan liuottajan ja sekoitussäiliön hönkiä tehtaasta laimeiden hajukaasujen lisäksi.

Hajukaasupesureiden ja lauhduttimien jälkeisellä kaasun lämpötilalla on merkitystä kosteuspitoisuuteen.

Tarkastettava:

1. Esilämmittimien ajonaikainen pesumahdollisuus
2. Kääntömahdollisuus lämmittimien pesun ajaksi

2.12 Lauhteiden pääsy soodakattilaan

Lauhteiden (hajukaasuista, käyttöhöyrystä) pääsy hajukaasujärjestelmien kautta soodakattilaan on aiheuttanut useita tulipesäräjähdyksiä.

Kappaleessa 5 on kuva 5-1, joka on esimerkki laimeiden hajukaasujen kanavistosta. Kuvan systeemissä ilmarenkaasta otetaan niin yläpuolelta kuin alapuolelta ilma-aukkoihin palamisilmaa/laimeita hajukaasuja. Jos kanavistoon pääsee lauhdetta/vettä, jonka puhallin kuljettaa eteenpäin, niin kaikki vesitys tapahtuu ilmarenkaan alaosan alimmasta kohdasta eli ilma-aukoille johtavista ostoista.

Tarkastettava:

1. Vesitykset hajukaasukanavissa
2. Vesitykset mahdollisissa höyrylinjoissa

2.13 Hajukaasupesurien lämmönsiirtimen likaantuminen

Hajukaasujen keräilyssä käytetään tyypillisesti hajukaasupesureita kerätyn kaasun tilavuusvirran alentamiseksi ja lauhdelastiongelmien välttämiseksi. Hajukaasupesureiden niin pesukierron kuin jäähdytysvesikierron puolella on ollut likaantumiso ongelmia.

Jäähdytysveden puolella likaantumista on aiheuttanut mm. kesällä raakaveden lämpötilan nousun aikaansaama limoittuminen. Pesurin pesukierron puolella

tukkeentumista ovat aiheuttaneet kiintoainepartikkelit, joiden kulkeutumisreittejä ei ole saatu selvitettyä.

Tarkastettava:

1. Hajukaasupesurien pesumahdollisuus käytön aikana
2. Mahdollisuudet likaavien aineiden joutumiseen keräilyyn

2.14 Kaustistamon laimeat hajukaasut

On vielä tehtaita, joissa kaustistamon laimeiden hajukaasujen keräilylähteet eivät ole 100% keräilyssä. Esim. kaustistamon alueilla voi olla kohteita joita ei ole otettu keräilyyn tai alueen hajukaasut on keräilty osittain mutta johdettu esim. lämmöntalteenoton jälkeen vain taivaalle.

Nykyaikaisilla moderneilla tehtailla kaustistamon laimeiden hajukaasujen keräily on täysin suljettu ja hajukaasut johdetaan joko muiden tehtaan laimeiden hajukaasujen kanssa soodakattilalle palamisilmaksi tai meesauunille sekundääri-ilman joukkoon.

Tarkastettava:

1. Kaustistamon keräämättömien kaasujen hajupitoisuus

2.15 Mäntyöljykeittämön höngät

Havupuutehtailla on mäntyöljylaitos. Mäntyöljylaitokselle voidaan rakentaa H_2S pesuri tai mäntyöljykeittämön rikkivetytitoiset kaasut johdetaan laimeiden hajukaasujen pesurille esim. haihduttamon laimeiden pesurille, joka on varustettu pH:n säädöllä H_2S :n pesua varten.

On syytä huomioida, että mäntyöljykeittämön suovan rikkihappopalstoituksessa syntyvä rikkivety (H_2S) ei ole räjähtävällä pitoisuudella vaan ainoastaan tappavalla tuhansia ppm:ia sisältävällä pitoisuudella, mm. tästä syystä mäntyöljykeittämön höngät on hyvä alkalipestä ennen kytkentää muiden laimeiden hajukaasujen joukkoon.

Myös putkiston materiaalivalinta mäntyöljykeittämön hönkälinjojen osalta on syytä tarkistaa, ettei kaasuputkisto pääse syöpymään ja aiheuttamaan etenkin sisätiloihin vuotovaaroja ennen kaasujen alkalipesua.

Tarkastettava:

1. Linjojen materiaalit
2. Kaasujen alkalipesun tarve
3. Kaasujen turvallinen johtaminen mm. mahdolliset seisokit huomioiden

2.16 Hakesiilon höngät

Perinteisesti hakesiilon höngät johdettiin täysin käsittelemättömänä taivaalle ilman mitään esikäsitteilyä (pölyn/hakkeen poistoa) ja mahdollista tärpättilauhdutinta (alentaa tärpättisaantoa). Prosessiratkaisuissa jossa hakesiilolla hyödynnetään hakkeen pasutuksessa keittimen mustalipeän paisunnan TRS-pitoisia höyryjä aiheuttavat hakesiilon ulos vapaasti johdettavat höngät hajuhaittoja ympäristöön. tyypillisesti hakesiilon höngät kerätään laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään.

Uusimmissa tehtaissa käytetään keittimeltä poistuvan mustalipeän lämpöenergiaa hakkeen pasutuksessa käytettävän puhtaan tuorehöyryn valmistamiseen. Tämä on toteutettu erityyppisillä (höyry-neste, neste-neste) höyryn kiehuttimillä eli ns.

reboilereilla sen sijaan, että johdettaisiin paisunnan TRS-jakeita sisältäviä höyryjä suoraan hakesiiloon.

Hakesiilolle hakkeen pasutusta varten johdettavat paisunnan höyryt ovat olleet pääsiallisina tekijöinä useissa laimeissa hajukaasuissa tapahtuneisiin hajukaasuräjähdyksiin niin Suomessa kuin maailmallakin. Laimeiden hajukaasujen pitoisuudet ovat päässeet nousemaan yli alemman räjähdysrajan (LEL) mm. hakesiilon häiriötilanteissa.

Tarkastettava:

1. Miten hakesiilo toimii kun hakkeen korkeus on matala
2. Voiko hakesiilon hönkien TRS pitoisuus ylittää LEL-rajaa alemman varmuusrajan

2.17 Tärpätti

Ainakin muutamalla tehtaalla on havaittu tärpättijaetta kuitulinjan massan pesussa, ja ainakin yhdellä tehtaalla oli tullut vastaan tärpättijakeen pääsy sekundäärilauhteiden joukkoon ja sitä kautta muualle tehtaalle sekundäärilauhdetta hyödyntäviin prosesseihin.

Tärpätin kulkeutumista likaislauhteiden käsittelyn kautta puhtaampien lauhteiden joukkoon tulisi tarkastella niin säiliökuvien (soveltuuko säiliö havupuutehtaille, onko väliseinää tärpätin dekantoimiselle) kuin putkistokytcentöjen osalta (mahdollisia kääntöventtiileitä).

Tarkastettava:

1. Mahdollinen tärpätin kulkeutuminen lauhteissa

2.18 Laimeiden hajukaasujen lauhteet

Pääsääntöisesti laimeiden hajukaasujen lauhteet johdetaan keräilyyn. Jos laimeiden hajukaasupesurin lauhteet johdetaan kanaaliin, niin aiheutetaan hajuhaittaa.

Nykyaikaisissa tehtaissa kunkin osaston (kuitulinja, haihduttamo, kaustistamo, soodakattilan liuottaja) lauhdutusjärjestelmien lauhteet johdetaan kullakin osastolla takaisin prosessikiertoon. Kuitulinjan mahdolliset kuitupitoiset lauhteet palaavat takaisin kuitulinjan prosessiin ja kaustistamon meesapitoiset lauhteet takaisin kaustistamon prosessiin. Haihduttamon laimeiden hajukaasujen pesurin lauhteet johdetaan laimeiden hajukaasujen pesureilta haihduttamon likaislahdesäiliöön. Lauhteiden erilliskäsittely vähentää stripperille tulevaa laimeiden hajukaasujen likaislahdemäärää ja vähentää myös likaantumista, joka on aiemmin johtunut esim. kulkeutuneista kuiduista tai meesasta.

Tarkastettava:

1. Lauhdejärjestelmien toiminta kun mukaan tulee kiinteää ainetta

2.19 Haihduttamon käyntiinajo

Kun haihduttamoa ajetaan käyntiin, on lipeän kuiva-ainevahvuuksilla merkitystä etenkin havupuutehtaille haihduttamon peräpään kuohaamiselle ja sitä myötä väkevien hajukaasujen keräilylle haihduttamon tyhjöpumpun kautta. Havupuuajossa suopaa on päässyt jollain tehtaalla väkevien hajukaasujen keräilyyn ja polttoon asti.

Lisäksi käyntiinajon yhteydessä on tullut tehtailla vastaan suuret keräilyyn tulevat väkevien hajukaasujen kaasumäärät. Tehtailla on pohdittu ovatko

käyntiinajotilanteiden suuret väkevien hajukaasujen kaasumäärät (etenkin haihduttamon tyhjöjärjestelmästä) pitoisuuksiltaan väkevien hajukaasujen määritelmän eli yli ylemmän räjähdysrajan alueella vai räjähtävällä alueella.

Tarkastettava:

1. Väkevien hajukaasujen polton kapasiteetin riittävyys erityisesti haihduttamon käynnistyksen yhteydessä
2. Väkevien hajukaasun linjojen toiminta jos niihin pääsee kuohaa

2.20 Soodakattilan väkevien polttimen ongelmat

Yhdellä tehtaalla on ollut soodakattilan väkevien hajukaasujen polttimella tukkeentumisongelmia liekinestinelementin otsapinnalla ja itse väkevien hajukaasujen polttimessa olevien hajukaasuaukkojen osalta tietyllä osaa aukkoja. Tukoksista on löytynyt jonkinlaista kiintoainetta, jota ei ole vielä tarkemmin analysoitu. Tehtaalla on epäilyksenä haihduttamon tyhjökaivon kautta tuleva suopa tai keittämöltä asti tuleva hienonhieno kiintoaines.

Väkevien polttimen stabiilisuus on ollut ongelma usealla tehtaalla. Väkevien poltin asennetaan tyypillisesti lipeäruiskujen alapuolelle jossa se joutuu toimimaan yhdessä sekundääri-ilmajärjestelmän kanssa ja on alttiina lipeäpisaroille. Eri ajomalleilla saattaa tulipesän alaosassa olla polttimen kuorman vaihdellessa epästabiilisuutta jolloin poltin tukkeutuu.

Tarkastettava:

1. Mahdollisten esilämmittimien tukkeutumisen hallinta
2. Mahdollisten liekinestimien tukkeutumisen hallinta
3. Mahdollinen väkevien polttimen ja ilmajärjestelmän epästabiilisuus

2.21 Varapolttopaikkojen häiriöt

Useammalla tehtaalla on etenkin väkevien hajukaasujen poltossa soodakattilan väkevien hajukaasujen polttimen lisäksi varapolttopaikkana yksi tai useampi erityyppinen varapoltin, esim. soihtu soodakattilan katolla ja erillispolttokattila. Joillakin tehtailla väkevien hajukaasujen ja laimeiden hajukaasujen varapolttopaikkana toimii meesauuni tai biokattila. Laimeiden hajukaasujen varapolttopaikkana toimii erillispolttokattilat. Kaikkien polttopaikkojen ollessa häiriössä voidaan hajukaasut johtaa piippuun.

Eräällä tehtaalla soihtupolttoon käynnön yhteydessä olleet kaasunvirtaamattomuusongelmat johtuivat käytettävän matalapainehöyrylinjan lauhteenpoiston riittämättömyydestä ja höyrynlauhteenpoistimen toimimattomuudesta. Kaasulinjaan johdettu höyrynlauhde esti polttimelle menevän kaasuvirtauksen. Lisäksi polttimen vesityslinjan koko oli kyseiselle lauhdemäärän poistamiselle liian pieni (DN25).

Lisäksi itse soihtupolttimelta lähtevien vesityksien keräilyille ja lauhteiden johtamiselle erilliseen pumppausastiaan on erilaisia putkivetomalleja. Tärkeää olisi tiedostaa, missä prosessin ajopaineissa polttimelle tulevat eri väkevien hajukaasujen (jatkuva toimiva prosessi, eräkeitto, erillinen väkevöitin, likaislauhteiden strippauksen kaasut SOG) linjat ovat ja onko niiden vesitykset kytketty samaan lauhteenkeräilytুক্কിin, onko tukissa aina riittävä nestepinta erottamaan eri ajopaineissa olevat kaasut ja palamisilmat (ettei paineta väkeviä esim.

alhaisempipaineiseen palamisilmalinjastoon tai päinvastoin palamisilmaa laimentamaan väkevien tulolinjaa, jolloin kaasun palaminen voi tapahtua jo siirtoputkessa).

Tarkastettava:

1. Hajukaasujärjestelmien (DNCG, CNCG) lauhteenpoistolinjojen riittävä koko ($\geq$ DN50), koskien niin putkistoa kuin laitteitakin (polttimet, puhaltimet, jne.).
2. Soihdun pitäminen lämpimänä varallaolon aikana
3. Lauhteen mahdollinen kertyminen polttimeen varallaolon aikana
4. Höyrylinjojen lauhteen poistot
5. Hajukaasujen käynnön automaatio