

**Sellutehtaan typpioksidipäästöt ja niihin vaikuttavat tekijät –
yhteenveto tämän päivän tietämyksestä**

Raportti Suomen soodakattilayhdistykselle

Mikko Hupa
Åbo Akademi

Turku
10.10.2005

Mikko Hupa

Sellutehtaan typpioksidipäästöt ja niihin vaikuttavat tekijät – yhteenveto tämän päivän tietämyksestä

1. Tausta ja johdanto

Euroopan sellutehtaitten päästöjen hallintaa ja päästösäännösten kehittämistä ohjaa EU:n dokumentti:

Integrated pollution prevention and control (IPPC), reference document on best available techniques in the pulp and paper industry, 2001, European Commission, European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau, December 2001, 475 p

Dokumentti on julkaistu verkkosivulla <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>.

Tässä ns. IPPC-dokumentissa määritellään mm. parhaat käytettävissä olevat tekniikat, ”BAT –suositukset” sellutehtaan typpioksidipäästöjen rajoittamisen kannalta.

Dokumentin taulukossa 2.43 (s. 107) annetaan typpioksidipäästöille haarukka 1,0 – 1,5 kg NO_x/ADt, kun tehtaalla käytetään ”sopivaa yhdistelmää parhaita käytettävissä olevia tekniikoita”. Lukuun sisältyvät soodakattilan, meesauunin sekä hajukaasukattilan tms. päästöt, mutta ei mahdollisen apukattilan tai kuorikattilan päästöt.

Dokumentin sivulla 108 on edelleen esitetty seuraava yhteenveto BAT-suosituksista NO_x –päästöjen suhteen:

NO_x emissions: The emission of nitrogen oxides can be controlled by burner design (low NO_x burners) and modified combustion conditions (primary methods).

- The design of the recovery boiler (staged air feed systems) can result in relatively low NO_x concentrations. The recovery boiler is however responsible for the largest contribution to the total NO_x emission because of the large amount of liquors that are being burnt. Increased black liquor dry solids can lead to a slightly increase of NO_x emissions. Achievable emission levels are in the range of

80 - 120 mg NO_x/Nm³ (40 - 60 mg NO_x/MJ) or 0.7 - 1.1 kg NO_x/ADt respectively. Process steam production is between about 13 and 18 GJ/ADt of pulp.

- The lime kiln is also a source of NO_x emission in kraft mills because of the high combustion temperature. In lime kilns the type of fuel also influences the NO_x formation. Higher NO_x levels are measured with gas firing than with oil firing. In oil firing the NO_x emission of the lime kiln is in the range of 100 - 200 mg/Nm³ or 0.1 - 0.2 kg NO_x/ADt whereas gas fired kilns achieve 380 - 600 mg/Nm³ or 0.4 - 0.6 kg NO_x/ADt. Combustion of malodorous gases in the lime kiln can also increase NO_x emissions. The possibilities to decrease the NO_x emissions by adjusting the kiln running parameters, the flame shape, the air distribution and the excess oxygen is limited but can lead to slight reduction of NO_x formation (about 10 - 20%).

- A separate furnace for TRS burning adds about 0.1 - 0.2 kg NO_x/ADt.

Secondary methods as selective non-catalytic reduction (SNCR) are not in operation.

Dokumentti on julkaistu v. 2001 ja sen taustatiedot, kuten valikoitujen tehtaitten ilmaan joutuvia päästöjä koskeva taulukko 2.42 (s. 106) ovat 1990-luvulta. Onkin selvää, että dokumenttia kirjoitettaessa puuttui olennaista tutkimustietoa erityisesti typpioksidien osalta.

Typen kulku ja typpioksidipäästöjen muodostus sellutehtaan talteenotto-prosessissa on osoittautunut monimutkaisemmaksi ja monisäikeisemmäksi kuin aikaisemmin tiedettiin. Tutkimukset mustalipeän polton typen oksidien muodostuksen yksityiskohdista aloitettiin jo 1990-luvulla. Kuitenkin kokonaiskuva typen yhdisteitten kiertokulusta sellutehtaalla on selkiintynyt vasta varsin äskettäin; kokonaiskuvaan liittyvät avaintutkimukset on pääosin julkaistu 2000-luvulla. Olennainen osa näistä tutkimuksista on tehty Suomessa (ks. kirjallisuusluettelo) ja Suomi onkin tämän kysymyksen selvittelyssä johtavassa asemassa maailmalla.

Tässä raportissa tehdään lyhyt katsaus sellutehtaan typpioksidipäästöihin liittyvästä tämän hetken tietämyksestä. Tarkoituksena on koota yhteen näkökohtia, joilla on merkitystä, kun määritetään sellutehtaan typpioksidipäästöjen kokonaismääriä ja erityisesti ottaa esiin niitä uusia tutkimustuloksia, joita ei ollut käytössä yllä mainittua IPPC-dokumenttia tehtäessä.

IPPC-dokumentin käyttämässä yksikössä kg NO_x/ADt päästö on aina laskettu ilmakeivää sellutonnin kohti. Dokumentin typpioksidisumma on kirjoitettu NO_x, mutta määritetty laskettavaksi typpidioksidina eli NO₂:na. Näin IPPC-dokumentin päästöyksikkö vastaa tässä raportissa käytettyä yksikköä kg NO₂/ADt.

Tämä raportti on kirjoitettu Suomen soodakattilayhdistys ry:n toimeksiannosta.

2. Typen kulku talteenotto-prosessissa

Typpioksideja pääsee sellutehtaalta lähinnä soodakattilan tai meesauunin savukaasujen mukana. Joissakin tehtaissa on erillinen hajukaasujen polttokattila, josta myös pääsee jonkin verran typpioksideja ilmakehään. Typpipäästöjä tulee lisäksi hajukaasujen käsittelyn seurauksena. Näissä päästöissä ammoniakki on pääkomponenttina.

Kuviossa 1 on esitetty yhteenveto typen kiertokulusta talteenotto-prosessissa. Kuvio perustuu äskettäisiin Åbo Akademin tutkimuksiin ja se antaa ensi kertaa kokonaiskuvan ns. reaktiivisen typen (eli kaiken muun paitsi ilman molekyylytypen) käyttäytymisestä sellutehtaalla (Kymäläinen et al., ks. viiteluettelo).

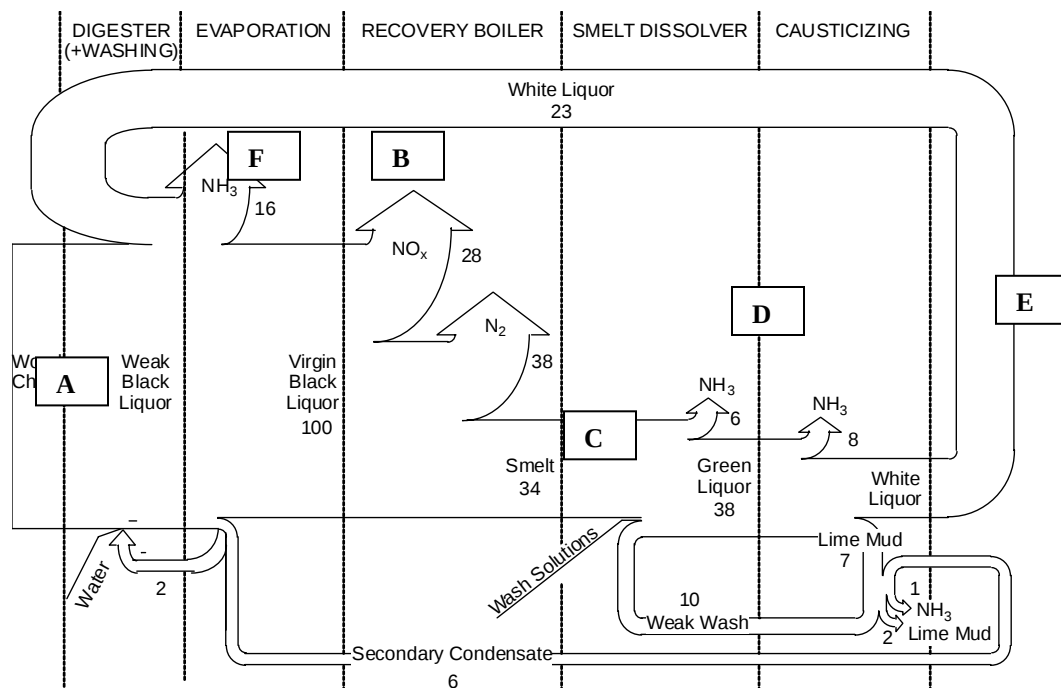
Puuraaka-aine sisältää luonnollisena komponenttina orgaanisia typpiyhdisteitä, tyypillisesti 0,05-0,20 % (typpenä) kuiva-aineesta (kohta A kuvassa 1). Puun typpiyhdisteet liukenevat normaalissa keitossa käytännöllisesti katsoen täydellisesti keittoliipeään ja siirtyvät näin mustaliipeän kautta haihduttamoon ja edelleen soodakattilaan. Soodakattilassa tyypillisesti noin kolmannes mustaliipeän tyydestä hapettuu typpioksidiksi ja muodostaa savukaasujen NO_x-päästön (kohta B). Näin ollen puuraaka-aineen typpipitoisuus vaikuttaa soodakattilan typpioksidipäästöihin lähes suoraviivaisesti.

Ns. termisen typpioksidin, eli ilman tyydestä peräisin olevan NO:n osuus normaalissa soodakattilapoltoissa on nykytutkimuksilla pystytty osoittamaan merkityksettömäksi. (Sen sijaan meesauunissa termistä NO:ta syntyy, erityisesti maakaasun polton yhteydessä)

Mielenkiintoinen ja täysin uusi oli havainto, että toinen olennainen osa mustaliipeän orgaanisesta tyydestä siirtyy soodakattilapoltoissa pohjasulaan uutena aikaisemmin tuntemattomana yhdisteenä, natriumsyanaattina NaOCN (Kuva 1, kohta C). Sulan syanaattityppi siirtyy liuottimen kautta sulan muiden suolojen joukossa viherliipeään, jossa syanaattityppi muuntuu vähitellen alkalisen hydrolyysin seurauksena ammoniakiksi.

Viherliipeässä ja edelleen valkoliipeässä muodostuva ammoniakki haihtuu osittain heikkojen hajukaasujen joukkoon (D). Pääosaltaan ammoniakki kuitenkin jatkaa valkoliipeän mukana takaisin keittoon (E). Keitosta ammoniakki siirtyy puun orgaanisten typpiyhdisteitten joukossa mustaliipeään. Haihduttamossa ammoniakki lopulta erottuu lipeästä käytännöllisesti katsoen kvantitatiivisesti, ja siirtyy väkeviin hajukaasuihin ja metanoliin (F).

Typpiyhdisteitten kokonaispäästö tehtaalta riippuu näin ollen toisaalta soodakattilan NO_x-päästöistä (B), toisaalta siitä, miten sulan kautta kemikaalikiertoon syntyviä ammoniakki-virtoja käsitellään. Vanhoissa laitoksissa, joissa laihojen hajukaasujen käsittely on vajavaista, olennainen osa valkoliipeän valmistuksen ammoniakkihöyryistä (D) on päässyt ilmakehään muiden laihojen hajukaasujen mukana ammoniakkipäästönä, jota ei aikaisemmin ole osattu seurata.



Kuvio 1. Typen kierto sellutehtaan talteenottoprosesissa. Perustuu Åbo Akademin tutkimuksiin (Kymäläinen et al.)

Uudemmissa prosesseissa laihat hajukaasut kerätään tehokkaasti ja ne viedään esimerkiksi soodakattilaan polttoilman mukana, jolloin valkolipeän valmistuksen ammoniakkipäästöt saadaan talteen. Toisaalta nämä ammoniakkipäästöt saattavat jatkokäsittelyn yhteydessä lisätä esimerkiksi soodakattilan NO_x-päästöjä.

Väkevien hajukaasujen ammoniakki (F) joutuu – tehtaan prosessikytkennöistä riippuen – soodakattilalle, meesauunille, tai myös erilliseen hajukaasujen polttokattilaan. Kaikissa näissä väkevien hajukaasujen ammoniakki vaikuttaa voimakkaasti laitteitten NO-päästöön.

On huomattavaa, että EU:n IPPC-dokumenttia kirjoitettaessa sulan syanaattitypen aiheuttamaa ammoniakin muodostuksesta viher- ja valkolipeässä ei vielä ollenkaan tunnettu. Laihojen hajukaasujen ja hönkien keräily oli tuolloin vielä vajavaista eikä hajukaasujen typpipäästöihin (ammoniakkipäästöjä) osattu kiinnittää mitään huomiota. Dokumentissa ei näin ollen myöskään mainita hajukaasujen sisältämän ammoniakin olennaista vaikutusta NO_x-päästöihin kun hajukaasujen keräilyä tehostetaan ja kaasuja johdetaan polttoon.

Sekä laihojen että väkevien hajukaasujen jatkokäsittelyn aiheuttamat mahdolliset NO_x-päästöt ja niihin vaikuttavat tekijät ovat edelleen intensiivisen tutkimuksen alla.

Myös soodakattilan ja meesauunin typpikemian optimoinnin osalta tutkimukset ovat käynnissä. Missä määrin soodakattilan savukaasujen NO_x-päästöä voidaan vähentää samalla kun sulan kautta kiertoon siirtyvän syanaatin määrä on hallittu? Voidaanko sulan syanaattimääriin – ja sitä kautta viherlipeään siirtyviin ammoniakkimääriin - vaikuttaa kattilan ajolla? Voidaanko meesan polttoon soveltaa low-NO_x –polton periaatteita ilman, että itse meesan laatu kärsii?

3. Typpitaseet ja typpioksidipäästöt tämän päivän tehtailta

Kuvassa 2 on esitetty esimerkki äskettäisestä typpitasemittauksesta eräällä suomalaisella sellutehtaalla. Tällaisia tasemittauksia, joissa myös viher- ja valkolipeäkierron ammoniakin kohtalo on otettu huomioon, on tehty vasta vain muutamia, kaikki toistaiseksi Suomessa tai Ruotsissa. Mittaukset ovat vaativia. Taseitten sulkeminen vaatii luotettavat tiedot paitsi typpiyhdisteitten pitoisuuksista oikeissa kohdin prosessia, myös varsin tarkat arviot kaikkien olennaisten massavirtojen määristä. Juuri massavirtojen osalta onkin varsin paljon epävarmuutta. Esimerkiksi soodakattilan savukaasumäärien mittauksissa on ilmennyt huomattavaa epätarkkuutta ja osa julkaistuista soodakattiloitten NO_x-päästöistä onkin selvästi vääriä juuri tästä syystä. Savukaasuvirtojen määrittämiseen tällaisiin tarkoituksiin ei toistaiseksi ole ollut olemassa yhteisesti sovittua standardia. Luotettavimmaksi menettelyksi on osoittautunut polttoainevirtaan, polttoaineanalyysiin ja savukaasukoostumukseen perustuva laskennallinen savukaasumäärän arvio. Tätä menettelyä on käytetty Kuvan 2 tehdastaseita laskettaessa.

Hankaluudestaan huolimatta vasta tällaisten taseitten avulla voidaan tehdä luotettavia vertailuja ja johtopäätöksiä eri prosessien kokonaispäästöistä.

Esimerkkitehdas valmisti tasetta tehtäessä lyhytkuituista sellua hienopaperin ja taivepaperin valmistukseen n. 56 ilmakeivaa tonnia tunnissa (ADt/h). Raaka-aineina olivat koivu, haapa sekä sahanpuru, joiden typpipitoisuudet olivat vastaavasti 0,13 %, 0,09 % ja 0,17 %. Kaavioitten typpivirrat on esitetty yksikössä kg alkuainetyppeä tuotettua ilmakeivaa sellutonnin kohden, eli kg N/ADt.

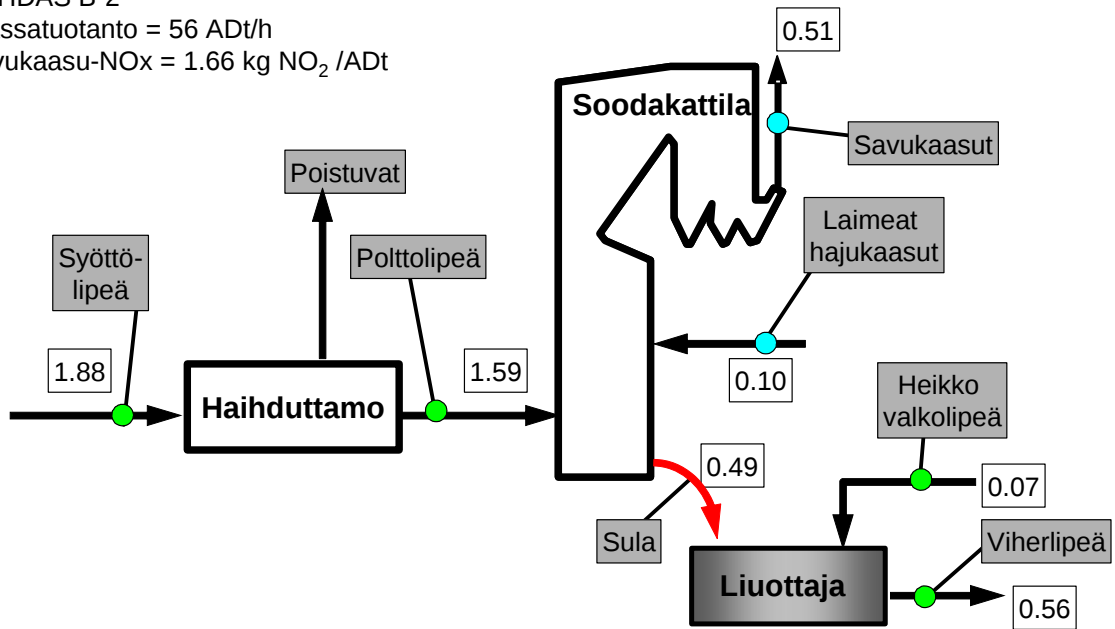
Mustalipeän mukana kulkee haihduttamoon typpiyhdisteitä 1,88 kg N/ADt. Lisäksi laimeitten hajukaasujen mukana tulee soodakattilaan n. 0,10 kg N/ADt polttoilmaan sekoitettuna. Tästä kattilaan tulevasta kokonaistyppivirrasta 0,51 kg N/ADt muodostaa typpioksidia savukaasuihin, joka lainsäädännön käyttämässä yksikössä vastaa typpioksidipäästöä 1,66 kg NO₂ /ADt.

Sulaan siirtyy 0,49 kg/ADt typpeä syanaattimuodossa, joka viherlipeän kautta (valkolipeän palautusvirran mutkistamassa kierrossa) kulkeutuu osin laimeisiin

TEHDAS B-2

massatuotanto = 56 ADt/h

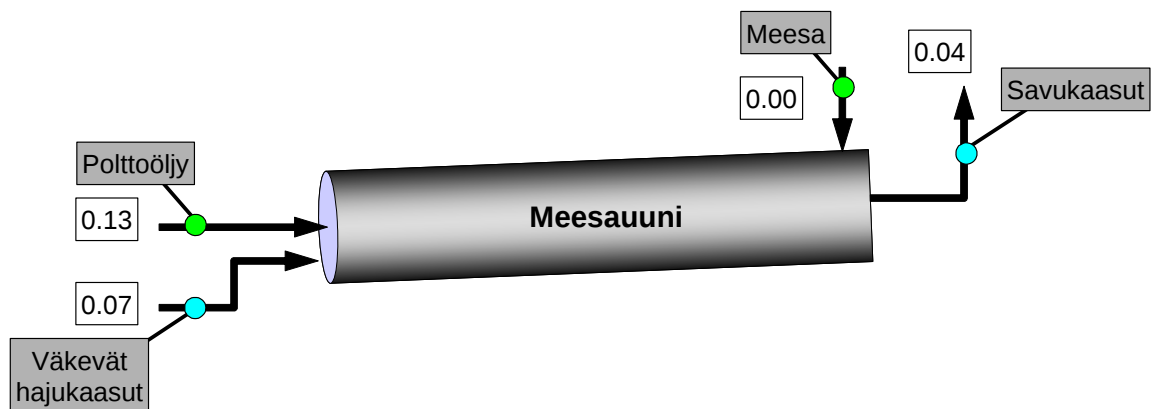
savukaasu-NO_x = 1.66 kg NO₂ /ADt



TEHDAS B-2

massatuotanto = 56 ADt/h

savukaasu-NO_x = 0.14 kg NO₂ /ADt



Kuva 2. Typpiyhdisteitten virrat soodakattilan (ylempi kaavio) ja meesauunin (alempi kaavio) ympäriltä, Tehdas B-2. Kuvion ruutujen typpivirrat on esitetty kiloina alkuainetyyppiä ilma-kuivaa sellutonnin kohti, eli yksikössä kg N/ADt

hajukaasuihin, mutta pääosin keittoon ja sitä kautta mustalipeään. Mustalipeästä tämä ammoniakki siis vapautuu haihduttamossa väkeviin hajukaasuihin, jotka tällä tehtaalla poltetaan meesauunissa.

Meesauunissa poltetaan pääpolttoaineena raskasta polttoöljyä, jonka mukana uuniin tulee myös orgaanista typpeä. Meesauunin savukaasupäästöt ovat 0,04 kg N/ADt, eli 0,14 kg NO₂/ADt. Näin ollen tämän esimerkkiprosessin typpioksidien kokonaispäästöt ovat 1,80 kg NO₂/ADt.

Taulukkoon 1. on koottu joukko äskettäisiä typpimittauksia nykyaikaisilla suomalaisilla tehtailla. Tulokset esitetään mittauksiin osallistuneitten tehtaitten suostumuksella. Prosessit eroavat toisistaan huomattavasti. Puuraaka-aineet ja tuotteet ovat erilaisia, samoin prosessien sisäiset kierrot, ja erityisesti hajukaasujen käsittelyt.

Myös soodakattiloiden päästöt vaihtelevat välillä 1,07 ja 1,66 kg NO₂/ADt. Puuraaka-aineen typpipitoisuus selittää suuren osan tästä vaihtelusta mutta myös muut tekijät vaikuttavat. Kuitenkin on olennaista, että nämä luvut ovat selvästi korkeampia kuin EU:n dokumentin BAT-kuvauksessa (ks. tämän raportin alkuun):

*”Achievable emission levels are in the range of 80 - 120 mg NO_x/Nm³ (40 - 60 mg NO_x/MJ) or 0.7 - 1.1 kg NO_x/ADt respectively.” **

Kun taulukossa 1 meesauunin päästöt otetaan huomioon niillä tehtailla joilta luotettavaa mittaustietoa on olemassa, kokonaispäästö nousee välille 1,55-1,84 kg NO₂/ADt, joka myös on selvästi korkeampi kuin BAT-kuvauksen 1,0 – 1,5 kg NO₂/ADt.

IPPC-dokumentin taulukossa 2.42 (s. 106) valikoiduille esimerkkitehtaille annetut päästöluvut vaikuttavat nykytiedon mukaan kovin matalilta. On vaikeaa eritellä yksityiskohtaisesti, mistä tällainen selvä ero nykytilanteen ja IPPC-dokumentin tehtaitten välillä on peräisin. On kuitenkin ilmeistä, että IPPC-dokumenttia tehtäessä tiedot tehtaitten typpioksidien kokonaispäästöistä olivat vielä osin puutteellisia ja näin annettujen yksittäisten mittaustulosten luotettavuuteen voi suhtautua melkoisin varauksin. Typen oksidien päästömittaukset yhdistettynä koko tehtaan typpitaseeseen siten, että tulokset ovat luotettavia kokonaispäästön osalta, opittiin tekemään vasta 2000-luvun alussa.

*) On syytä epäillä että IPPC dokumentin tässä lauseessa on yksikkövirhe; 80-120 mg NO_x/Nm³ ei vastaa sulkujen haarukkaa 40-60 mg NO_x/MJ. Oletettavasti ensimmäisen lukuparin yksikkönä on ajateltu tilavuusmiljoonasosia, ppmv. Eli teksti pitänee lukea: ”Achievable emission levels are in the range of 80 – 120 ppm (40 - 60 mg NO_x/MJ) or 0.7 - 1.1 kg NO_x/ADt respectively.” – Tämä virhe ei vaikuta kokonaispäästöjen lukuarvoihin.

Taulukko 1. Yhteenvedo äskettäisistä tyypitasemittauksista suomalaisilla sellutehtailla.

	Tehdas	A-havu	A-koivu	B-1	B-2	C	D
Tuotanto mittaushetkellä	ADt /h	67	71	55	56	65	77
Sellu ¹⁾	-	havu- ja lehtipuuosellua	havu- ja lehtipuuosellua	ECF- ja TCF-valkaistua lehtipuuosellua	lyhytkuituista sellua	TCF-valkaistua havusellua	ECF-valkaistua havusellua
Soveltuvuus / tuote ¹⁾	-	pehmo- ja hienopaperin sekä laineri	pehmo- ja hienopaperin sekä laineri	hienopaperin ja taivekartongin valmistukseen.	hienopaperin ja taivekartongin valmistukseen	armeeraus-sellua ja täysvalkaistua pehmapaperisellua.	SC ja LWC sekä pääll. paino- ja erikoispaperit
Raaka-aine ¹⁾	-	havu	koivu	koivu, haapa, sahanpuru	koivu, haapa, sahanpuru	havu	havu
Tyypipitoisuus	% ka	0.07 %	0.10 %	koivu=0.13% haapa=0.09% sahanp. = 0.17%	koivu=0.13% haapa=0.09% sahanp. = 0.17%	0.13% ²⁾	0.13% ²⁾
Soodakattila							
Mustalipeävirtaus	kg ka/s	31.9	29.1	20.7	27.4	30.9	38.5
Tyypipitoisuus	% ka	0.07 %	0.09 %	0.09 %	0.09 %	0.05 %	0.08 %
mustalipeätyyppi, N _{in} , ML	kg N /ADt	1.28	1.20	1.99	1.88	1.13	1.37
Poltto soodakattilassa	K= Kyllä, - = ei						
mustalipeä		K	K	K	K	K	K
väkevät hajukaasut		K	K	-	-	K	K
laimeat hajukaasut		K	K	K	K	K	K
metanoli		K	K	-	-	K	K
bioliete		K	K	-	-	-	K
BCTMP liete		-	-	-	-	-	K
Poltto meesauunissa	K= Kyllä, - = ei						
maakaasu				-	-	-	K
polttoöljy				K	K	-	-
raskas öljy				-	-	K	-
väkevät hajukaasut				K	K	K	-
laimeat hajukaasut				-	-	-	K
metanoli				K	-	-	-
Päästöt							
NOx, soodakattila	ppm (3% O ₂)	95	125	89	148	105	113
	kg N/ AD/t	0.33	0.46	0.38	0.51	0.39	0.46
	kg NO ₂ / ADt	1.07	1.52	1.23	1.66	1.29	1.52
NOx, meesauuni	ppm (3% O ₂)	3)	3)	272	148	256	140
	kg N/ AD/t	3)	3)	0.10	0.04	0.17	0.08
	kg NO ₂ / ADt	3)	3)	0.32	0.14	0.55	0.28
NOx, kokonaispäästöt	kg NO ₂ / ADt	-	-	1.55	1.80	1.84	1.80

¹⁾ <http://www.metsabotnia.com>

²⁾ Cole, D and Rapp, M. 1981

³⁾ ei mitattu

4. Päästöjen vähentämisen menetelmistä

Kehitteellä ja kokeiluasteella on joukko potentiaalisia menetelmiä joilla sellutehtaitten NO-päästöjä voitaisiin mahdollisesti nyt tai tulevaisuudessa vähentää. Osa näistä on mainittu IPPC-dokumentissakin. Tässä näitä tekniikoita käsitellään lyhyesti ja arvioidaan niiden merkitys nykytiedon valossa.

Soodakattila:

Yläilman käyttö (OFA, Over Fire Air), jossa konventionaalisten ilmatasojen (usein kolme) lisäksi kattilaan lisättäisiin uusi korkeammalle sijoitettu ilmataso (neljäs taso), esitetään mahdollisena tekniikkana vähentää NO-päästöjä 10-25 % alkutilanteesta riippuen. Ylempien ilmatasojen avulla NO-päästöön vaikuttamiseen polttotekniikan keinoin tulee lisävapausasteita ja 10-25 % vähennys on nykytiedonkin mukaan mahdollinen. Toisaalta tämä tekniikka edellyttää melko mittavan muutoksen tulipesän ilmansyöttöjärjestelmiin, sekä useissa tapauksissa pelkistävän kaasukehän korroosiota kestävästä erikoisputken, compound-putken, ulottamista kattilan alaosaan aina ylimpään ilmatasoon saakka, mikä on varsin olennainen ja kallis muutostyö kattilalla. On myös tullut selväksi, että yläilman – tai muiden ilmajakojen optimointiin perustuvien vähennyskeinojen – käyttö ei ole tehokasta, jos kattiloitten kuormataso on kovin korkea, tai jos kattilat toimivat ylikuormalla, kuten monilla tehtailla on tilanne tänä päivänä.

Ammoniakin syöttö kuumiin (n. 900-1000 C) savukaasuihin aikaansaa ns. selektiivisen ei-katalyyttisen pelkistysreaktion (SNCR), jossa typpioksidi muuntuu ammoniakin vaikutuksesta molekyylitypeksi, N₂. Prosessi on tunnettu voimakattiloitten puolelta, mutta sen tehokkuus ja käytettävyyssoodakattilaolosuhteissa on edelleen epävarma. Yhtenä ongelmana on mm. kattilan vaihteleva kuorma, joka siirtää SNCR-tekniikalle otollista lämpötilaikkunaa eri kohtiin savukaasukanavassa, jolloin NO-reduktion tehokkuus vaihtelee. Myös tekniikkaan mahdollisesti liittyvästä savukaasukanavan korroosioriskin lisääntymisestä tarvitaan lisää kokemustietoa. Tekniikkaa ollaan kokeilemassa ja tuloksia odotetaan lähiaikoina. Potentiaalinen vähennysteho lienee soodakattilaolosuhteissa (matala alkutaso, vaihteleva lämpötila, kaasujen muitten komponenttien vaikutus) 30-50 % luokkaa.

Selektiivinen katalyyttinen reduktio (SCR), jossa ammoniakin syöttö jäähtyneisiin savukaasuihin erityisessä katalyyttisessä reaktorissa on myös tunnettu ja kaupallisesti käytössä oleva tekniikka voimakattiloissa, mutta vasta kokeiluasteella soodakattiloissa. Ongelmana tämän tekniikan osalta on savukaasujen pölyn riittävän tehokas poisto ennen katalyyttistä reaktoria ja katalyytin kestävyys. Näin myöskään tekniikan käyttöaloudesta ei ole varmaa käsitystä. Tekniikkaa ollaan alustavasti kokeiltu soodakattilan savukaasuista erotetussa sivuvirrassa, mutta täyden kokoluokan demonstraatiota ei ole vielä raportoitu.

Kummassakin edellä mainitussa tekniikassa reagoimattoman ammoniakkin jääminen osittain savukaasuihin ammoniakkipäästönä on myös tekijä, josta käytännön kokemustieto vielä puuttuu ja joka saattaa rajoittaa tekniikoitten vähennystehokkuutta.

Meesauuni:

Öljyn polttaminen meesauunissa on kokemusten mukaan antanut pienempiä päästöjä kuin maakaasun, vaikka öljyssä on merkittäviä määriä orgaanista typpeä, jota maakaasussa ei ole. Syynä on maakaasuliekin korkeammat lämpötilat, jotka aiheuttavat suuremman termisen typpioksidin muodostuksen kuin öljyllä.

Meesauunin poltossa voidaan pyrkiä samanlaiseen low-NO_x –poltintekniikkaan kuin voimalaitoksissa. Meesauunin pääprosessi aiheuttaa kuitenkin huomattavasti tiukempia reunaehtoja poltolle kuin voimakattiloissa. Low-NO_x –tekniikan soveltaminen meesauunissa vaatiikin olennaisesti enemmän teknistä testausta kuin konventionaalisissa kattiloissa, ja myös NO-vähennys jäänee selvästi pienemmäksi kattilapolton kokemuksiin verrattuna.

Hajukaasut:

Hajukaasujen poltto soodakattilassa on potentiaalinen lisälähde NO:lle hajukaasujen sisältämän ammoniakkin takia. Uusimmat kokemukset viittaavat kuitenkin siihen, että NO:n lisäys voidaan pitkälti välttää, jos hajukaasujen syöttö suoritetaan oikella tavalla ja oikeaan kohtaan soodakattilan tulipesässä.

Hajukaasujen poltto meesauunissa aiheuttaa useimmissa tapauksissa selvän lisäyksen NO-tasoon. Low-NO_x –tekniikan kehittäminen meesauunipolttoon, kun mukana on pääpolttoaineen lisäksi hajukaasuja, vaatii lisäpanostusta, eikä varmaa teknistä ratkaisua ole vielä saatavilla.

Hajukaasujen ammoniakkiongelma ei ollut tunnettu IPPC-dokumenttia kirjoitettaessa, eikä siitä ole dokumentissa mitään mainintaa, mikä osaltaan saattaa selittää raportin matalat BAT-suositukset NO-päästöille.

5. Johtopäätökset

Sellutehtaan typpioksidipäästöjen muodostus on viimeaikaisten tutkimusten perusteella osoittautunut huomattavasti mutkikkaammaksi ja monisäikeisemmäksi kuin miten tilanne nähtiin kun IPPC-dokumenttia valmisteltiin.

Erityisesti soodakattilan sulaan muodostuva syanaatti ja sen kautta kemikaalikiertoon syntyvä ammoniakki ovat olennaisia uusia tekijöitä, joiden merkitys on opittu ymmärtämään vasta aivan viime vuosina. Sulan syanaatista syntyvä ammoniakki siirtyy osaltaan hajukaasuihin ja on sitä kautta olennainen potentiaalinen lisälähde tehtaan typpipäästöihin.

Sellutehtaan typpioksidien kokonaispäästöjen osalta ei voida antaa yleistä ”tyypillistä” tai ”hyvää” päästö määrää. Monet tehdaskohtaiset tekijät vaikuttavat olennaisesti, vaikka niitä ei ole erityisesti huomioitu IPPC-dokumentissa. Tällaisia tekijöitä ovat mm. seuraavat:

- Puuraaka-aineen typpipitoisuus säättää pitkälti soodakattilan NO_x-tasoa. Lehtipuitten typpipitoisuus on yleensä selvästi korkeampi kuin havupuitten
- Sellukeiton saanto vaikuttaa omalta osaltaan ominaispäästölukuun, kun se annetaan yksikössä kg NO_x/ADt.
- Hajukaasujen käsittelyn järjestely vaikuttaa olennaisesti. Poltetaanko väkevät hajukaasut soodakattilalla, meesauunissa vai erikseen? Kerätäänkö laihat hajukaasut talteen ja mihin ne johdetaan?
- Muitten polttoaineitten, kuten öljyn tai erityisesimerkkinä biolietteen, käyttö soodakattilalla vaikuttaa olennaisesti soodakattilan NO_x-päästöön.
- Meesauunin pääpolttoaine vaikuttaa olennaisesti. Öljy tuo orgaanisen typen kautta lisää polttoaine-NO_x:ta. Maakaasulla termisen NO_x:n muodostusta on vaikea hallita. Uunikohtaiset erot ovat suuria, poltintekniikan kehitys ja optimointi eri polttoaineille on kesken.

Sellutehtaitten typpioksidipäästöjen osalta tutkimustoiminta jatkuu ja useita kokonaistyyppitasemittauksia on käynnissä. Näiden pohjalta typpioksidien kokonaispäästöistä ja niihin vaikuttavista tekijöistä saadaan lähitulevaisuudessa huomattavasti varmempaa tietoa.

6. Viiteluettelo

Kymäläinen, M., Forssén, M., Hupa, M., The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process in a Kraft Pulp Mill. Part I: A General View, *Journal of Pulp and Paper Science*, 25 (1999) 12, pp. 410-417

Forssén, M., Kilpinen, P., Hupa M., NO_x Reduction in Black Liquor Combustion – Reaction Mechanisms Reveal Novel Operational Strategy Options, *TAPPI Journal* 83 (2000) 6

Kymäläinen, M., Forssén, M., DeMartini, N., Hupa, M., The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process in a Kraft Pulp Mill. Part II: Ammonia Formation in Green Liquor, *Journal of Pulp and Paper Science* 27 (2001) 3, pp. 75-81

Kymäläinen, M., Forssén, M., Kilpinen, P., Hupa, M., Nitrogen Oxide Formation in Black Liquor Single Droplet Combustion, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 4 (2001) 16, pp. 346-354

Kymäläinen, M., Holmström, M., Forssén, M., Hupa, M., The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process in a Kraft Pulp Mill, Part III: The Effect of Some Process Variables, *Journal of Pulp and Paper Science* 27 (2001) 9, pp. 317-324

Kymäläinen, M., Forssén, M., Jansson, M., Hupa, M., The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process in a Kraft Pulp Mill, Part IV: Smelt Nitrogen and its Formation in Black Liquor Combustion, *Journal of Pulp and Paper Science* 28 (2002) 5, pp. 151-158

Kymäläinen, M., Forssen, M., DeMartini, N., Hupa, M., Ammonia Formation and Release in the Kraft Recovery Cycle: An Overview. Understanding the Formation Process can Lead to Better Control of Emissions, *Pulp & Paper Canada* 103 (2002) 5, pp. 38-41

Tamminen, T., Forssén, M., Hupa, M., Dust and Flue Gas Chemistry during Rapid Changes in the Operation of Black Liquor Recovery Boilers: Part 3—Gaseous Emissions, *TAPPI Journal* 85 (2002) 7, pp. 25-29

DeMartini, N., Forssén, M., Murzin, D.Y., Hupa, M., The fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill: Part V: Kinetics of ammonia formation from cyanate in industrial green liquor, *Journal of Pulp and Paper Science* 30 (2004) 12, pp. 329-334

DeMartini, N., Forssén, M., Niemelä, K., Samuelsson, Å., Hupa, M., Release of nitrogen species from the recovery processes of three kraft pulp mills. *TAPPI Journal* 3 (2004) 10, pp. 3-8

Vakkilainen, E., Iisa, K., Pekkanen, M., Nitrogen Oxide Emissions from Recovery Boilers/Pulp Mills – Scandinavian Perspective, TAPPI Fall Meeting, 2005.