



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Savukaasumäärän laskenta Suomen
soodakattiloissa**

**Esa Vakkilainen, Kari Luostarinen,
Simo Lyytinen, LUT-yliopisto
29.9.2020**

16A0913-E0205

LUT University

Esa Vakkilainen, Kari Luostarinen, Simo Lyytinen

Savukaasumäärän laskenta Suomen soodakattiloissa

Lappeenranta 2020

Abstract

Esa Vakkilainen, Kari Luostarinen, Simo Lyytinen

Flue gas amount in Finnish recovery boilers

Lappeenranta 2020

This work updates flue gas calculation procedure in Finnish recovery boilers with new 2019 data used for verification. It was prepared under FRBC Liquor firing subcommittee.

Finnish recovery boiler committee wanted to clarify how the typical flue gas flow in recovery boilers [$\text{m}^3_{\text{dry,6\%O}_2}/\text{ADt}$] is affected by the type of wood used in pulping. It is known that wood species used affect the pulp yield and the organic portion that is directed to recovery with black liquor and thus to the generated flue gas flow.

A simple calculation tool to determine the flue gas flow to recovery boiler has not been available. The object is to look at how in ordinary Finnish integrated and non-integrated mill one can determine the flue gas flow. Flue gas calculation helps also to check the correctness of flue gas flow in environmental measurements.

The review of literature, collected data and calculations in this research indicate a clear difference in the formed amounts of flue gases between mills using hardwoods and softwoods. This difference in should be taken into account, when emission allowances are given. With real data from cooking the method described in this study can be used to check the accuracy of recovery boiler flue gas flow measurement especially before the next round of evaluations.

Keywords: flue gas flow, emissions, recovery boiler, forest industry

Tiivistelmä

Esa Vakkilainen, Kari Luostarinen, Simo Lyytinen
Savukaasumäärän laskenta Suomen soodakattiloissa
Lappeenranta 2020

Työssä päivitetään Soodakattilayhdistyksen valitseman, tehtaiden edustajista ja muista toimijoista koostuvan Ympäristötyöryhmän valvonnassa savukaasumäärän laskentaa ja vertaillan tuloksia suomalaisilla soodakattiloilla vuonna 2019 kerättyihin tietoihin.

Suomen Soodakattilayhdistys on ollut halukas selvittämään, miten keiton puulaji vaikuttaa savukaasuvirtoihin [$\text{m}^3_{\text{kuivaa}, 6\% \text{O}_2} / \text{ADt}$] soodakattilassa. Sellutehtaan käyttämä puulaji vaikuttaa keiton saannon kautta, talteenottoon mustalipeän mukana menevään orgaanisen aineksen ja siten syntyvien savukaasujen määrään.

Sellutehtaan savukaasuvirtojen määrittelyyn ei ole olemassa yksinkertaista työkalua. Savukaasuvirtaa olisi hyvä tutkia toisaalta miten tavallisella suomalaisella integroidulla ja integroimattomalla tehtaalla savukaasuvirta määritetään. Savukaasumäärän laskenta auttaa myös tarkistamaan ympäristömittausten savukaasuvirtauksen laskentaa.

Tehdyn kirjallisuustarkastelun, kerätyn tiedon sekä laskennan tuloksien perusteella muodostuvissa savukaasumäärissä voitiin havaita selvä ero männyn ja koivun välillä. Ominaisavukaasumäärän erot tulisi ottaa myös tarkemmin huomioon päästötarkastelussa käytettäessä eri puulajeja. Todellisilla keiton ominaisuuksilla työssä esitettyä laskentamenetelmää voitaisiin hyödyntää soodakattiloiden savukaasumittausten tarkistamisessa, varsinkin ennen seuraavaa raportointikierrosta.

Hakusanat: savukaasumäärä, päästö, soodakattila, metsäteollisuus

Sisältö

Abstract
Tiivistelmä

Lyhenteet	7
1 Johdanto	9
1.1 Savukaasumäärien raportointi	10
1.2 Tehtaiden ja kattiloiden esittäminen	10
1.3 Raportin rakenne	10
2 Suomen soodakattilat	11
2.1 Kohdekattilat	11
2.2 Mustalipeät	12
3 Savukaasumäärät	16
3.1 IPPC BAT BREF	16
3.2 Savukaasumäärät maittain ja puolajeittain	17
3.3 Savukaasumäärät Suomessa	19
4 Sellun keitto	21
4.1 Keitossa käytetyt puulajit	21
4.2 Keittoprosessin erot havu- ja lehtipuilla	22
5 Savukaasumäärän laskenta	24
5.1 Mustalipeän lämpöarvon laskeminen	24
5.2 Alkuaineanalyysin approksimointi	25
5.3 Savukaasumäärän laskeminen	28
6 Laskennan tulokset verrattuna EU raportointi	30
6.1 Tyypilliset savukaasuvirrat eri saannoilla	30
6.2 Suomen sellutehtaiden savukaasuvirrat EU-raportti	32
7 Tiedonkeruu	35
7.1 Savukaasumäärän vertailu kahdeksassa kattilassa	35
7.2 Vertailu laskennan ja raportoidun savukaasuvirran välillä	37
7.3 Savukaasumäärä ja NO _x	38
7.4 Haasteita tiedonkeruussa	40
7.5 Haasteita laskennassa	41
8 Yhteenveto	42
Viitteet	43
Liite A: Kyselykaavake	46
Liite B: Laskentasivu	47
Liite C: Saadut vastaukset	53

Lyhenteet

ADt	ilmakuiva tonni sellua
d	päivä
ka	kuiva-ainetta
kgka	kilogramma kuiva-ainetta
MCR	Suurin jatkuva kapasiteetti
tka	tonnia kuiva-ainetta

1 Johdanto

Suomen Soodakattilayhdistys on aiemmin teettänyt kandityön Lyytinen, Simo (2017). ”Soodakattilan savukaasuvirrat eri puulajeilla” (<http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe201704246240>). Suomen Soodakattilayhdistys oli halukas selvittämään miten soodakattilassa puulajit vaikuttavat tyypillisiin savukaasuvirtoihin [$\text{m}^3\text{n}_{\text{kuivaa}}/\text{ADt}$]. Sellutehtaan käyttämä puulaji vaikuttaa sellun saantoon ja talteenottoon menevään orgaanisen määrään. Sellutehtaan savukaasuvirtojen määrittelyyn ei ole olemassa yksinkertaista työkalua. Savukaasuvirtaa olisi hyvä tutkia toisaalta lähtökohtana uusi tehdas ja toisaalta miten tavallisella suomalaisella integroidulla ja integroimattomalla tehtaalla savukaasuvirta määritetään. Savukaasumäärän laskenta auttaa myös tarkistamaan ympäristömittausten savukaasuvirtauksen laskentaa.

Savukaasumäärän mittaus piipussa on haastavaa ja mittausepävarmuus on suuri. Sen takia olisi hyvä olla myös laskennallisia tapoja savukaasumäärän arviointiin, jotta mittausten tarkistaminen olisi helpompaa.

Tässä raportissa täydennetään kandityön tuloksia tehdyn mallilaskennan ja koottujen 2019 tulosten perusteella. Mallilaskennassa on pyritty yksinkertaisesti tekemään työkalu, jolla soodakattilan mitattua savukaasuvirtaa voidaan tarkentaa, kun sitä verrataan laskennalliseen arvoon.

Tietoja on kerätty lähettämällä tehtaille kyselylomakkeet 2019, joista on koostettu vuoden lopulla yhteenveto. Soodakattiloille on käytetty kirjainkoodeja A-U, koska tehtaita ei haluta yksilöidä. Soodakattiloiden kirjainkoodit noudattavat Soodakattilayhdistyksen raportointitapaa.

Työ raportoitiin Soodakattilayhdistyksen ympäristötyöryhmälle; Kari Saari UPM-Kymmene, Pietarsaari, Jukka Röppänen Andritz Oy, Helsinki, Teemu Klemetti Stora Enso Oyj, Imatra, Kurt Sirén Oy Sirra Ab, Kirkkonummi, Jarmo Mansikkasalo Valmet Technologies Oy, Tampere, Jorma Torniainen Laktium Oy, Espoo, Oskari Frösén AFRY

Finland Oy, Vantaa, Antti Tikkanen AFRY Finland Oy, Vantaa, Anna Nuotio AFRY Finland Oy, Vantaa, siht. jonka kommenttien perusteella raporttia muutettiin.

1.1 Savukaasumäärien raportointi

Kun puhutaan ominaissavukaasumäärästä, paljon sotkua aiheuttaa se puhutaanko kuivasta vai kosteasta savukaasusta, sekä missä happipitoisuudessa savukaasumäärä raportoidaan. EUn päästöraportoinnin vaatimus on mittaushappipitoisuuden korjaaminen raportointihappipitoisuuteen 6% O₂ kuivissa pienemmät (Euroopan Komissio 2014).

Tässä raportissa on pyritty kaikki savukaasuvirrat ilmoittamaan kuivina ja 6% O₂ pitoisuudessa.

1.2 Tehtaiden ja kattiloiden esittäminen

Raportissa on vältetty tehtaiden ja kattiloiden tunnistettavaa nimeämistä. Kukin soodakattila on indikoitu tunnuskirjaimen avulla. Kukin tehdas on identifioitu sen kattiloiden mukaan, eli tehtaita ei ole numeroitu tai merkitty tunnuskirjaimin.

1.3 Raportin rakenne

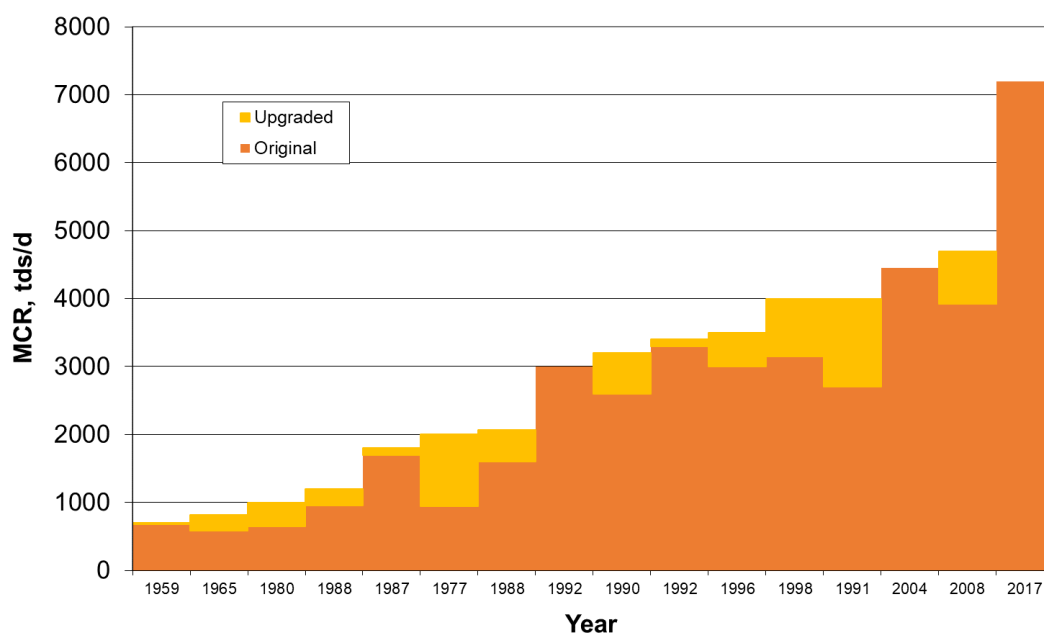
Luvussa 2 on esitetty Suomen soodakattiloiden nykytila. Luvussa 3 käydään läpi tämän raportin laadintaan johtanut haaste. EU IPPC BAT BREF dokumenttia laadittaessa Suomen soodakattilat raportoivat paljon toisistaan poikkeavia tietoja (European Commission 2015). Luvussa 4 on esitetty väite, että saantoerojen takia savukaasumäärät poikkeavat eri tehtailla toisistaan. Luvussa 5 esitellään tässä raportissa tiedonkeruussa ja laskennassa käytetty excel. Luvussa 6 esitellään mitä laskenta tarkoittaa havu- ja koivutehtaille eri savukaasumäärillä. Luvussa 7 esitellään soodakattiloilta 2019 kerätty tieto ja vertaillaan sitä laskennalliseen. Luvussa 8 esitetään johtopäätökset.

2 Suomen soodakattilat

Tietoja Suomen soodakattiloista on kerätty aiemmin LUT-yliopiston tekemässä Soodakattilayhdistyksen projektissa ”Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa 2018”. Mukana oli 14 suomalaista sellutehdasta.

2.1 Kohdekattilat

Suomessa on käytössä yhteensä 16 soodakattilaa. Kattiloiden lipeän polttoteho vaihteli 650 tka/d aina 6750 tka/d keskitehon ollessa 2700 tka/d. Ikäero vanhimman ja nuorimman välillä oli 58 vuotta ja keski-ikä oli 29 vuotta. Kattiloiden tietoja on ilmoitettu taulukossa 2.1 normaalin ja kuvassa 2.1 mustalipeän suurimman polttokapasiteetin mukaan.



Kuva 2.1: Suomalaiset soodakattilat, ikä ja suurin lipeän polttokapasiteetti.

Taulukko 2.1: Tietoja kattiloista (ikä vuonna 2019)

Koodi	Käynnistys- vuosi	Ikä	Tulipesän leveys [m]	Tulipesän syvyys [m]	Tulipesän korkeus [m]	Pohjan ala [m ²]	Lipeän poltto normaali [tka/d]
N	1959	60	6.9	6.9	17.3	47.1	650
A	1965	54	7.6	7.6	15.5	57.8	820
P	1980	39	7.4	6.4	22.2	47.8	1000
B	1988	31	8.0	8.0	18.0	64.0	1150
D	1987	32	10.1	10.4	27.6	105.0	1500
M	1977	42	9.9	9.9	23.0	98.0	1850
L	1991	28	10.1	10.4	27.8	105.0	2070
K	1990	29	12.6	11.8	31.5	148.7	3000
E	1992	27	13.7	13.3	40.7	182.2	3000
R	1992	27	12.6	11.8	37.4	148.6	3000
J	1996	23	12.6	12.6	38.5	158.8	3000
F	1998	21	12.5	13.3	36.5	166.3	3900
C	1991	28	12.4	12.8	35.6	158.7	4000
O	2004	15	14.4	15.6	41.0	224.6	4000
T	2008	11	14.0	14.0	36.5	196.0	4700
U	2017	2	18.3	17.7	38.6	323.3	6750

2018 poltettiin Suomessa tyypillisesti 44390 tka/d. Mediaanikattila poltti 3000 tka/d ja keskimääräinen kattila poltti 2800 tka/d.

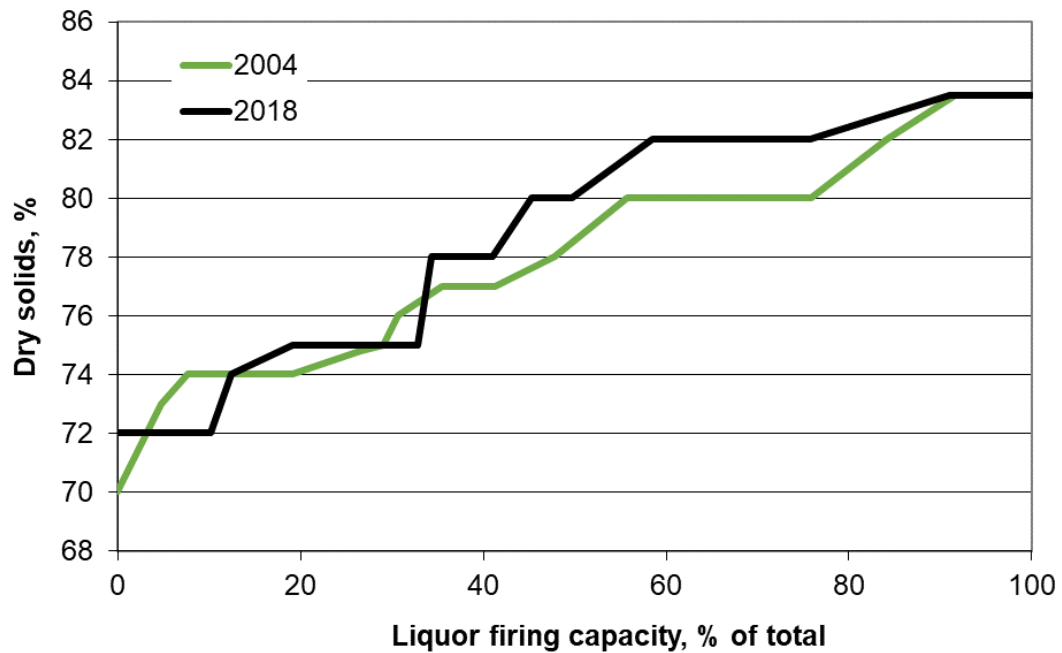
2.2 Mustalipeät

Tehtaiden ilmoittamat mustalipeäarvot vuonna 2018 on ilmoitettu taulukossa 2.2. Kuusi kattilaa käyttää pelkästään havua. Kymmenen kattilaa käyttää pääsääntöisesti sekalipeää. Käytännössä keitettävissä puulajeissa ei ole tapahtunut suurta muutosta, vaan n. 36 % on lehtipuulipeää.

Mustalipeän kuiva-aine on noussut vuodesta 2004 vuoteen 2018 noin 1 %-yksikön eli tasolta 78 % tasolle 79 %. Korkeampi kuiva-aine lisää kattilan kapasiteettia, pienentää rikki- ja pölypäästöjä sekä lisää höyryn ja sähkön tuotantoa. Suomessa siirryttiin 1990-luvun lopulla useissa tehtaissa noin 80 % lipeän kuiva-aineeseen.

Taulukko 2.2: Tietoja poltettavista lipeistä 2018

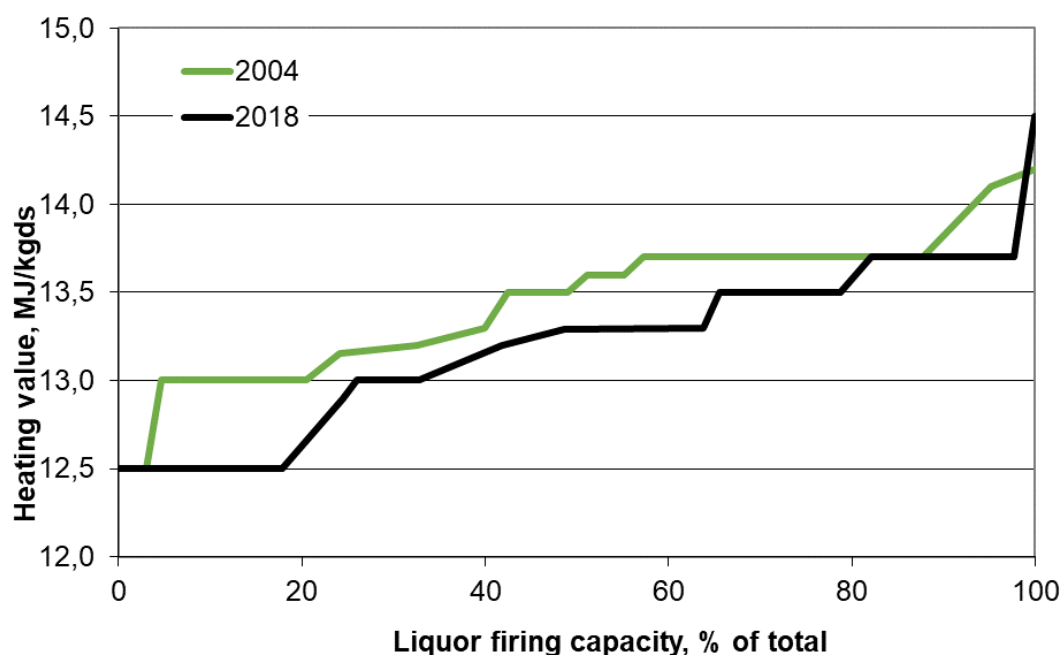
Koodi	Puulaji havu [%]	Puulaji koivu [%]	Kuiva-aine [%]	Polttolipeän HHV [MJ/kgka]
A	50	50	80	13.5
B	35	65	80	13.5
C	65	35	75	12.5
E	40	60	72	13.7
F	100		80	12.5
J	65	35	78	13
K	100		82	13.29
L	30	70	75	13.7
M	100		78	13.7
N	52	48	75	13
O	100		83.5	13.2
P	38	62	72	13.5
R	100		74	12.9
T	32	68	82	13.5
U	50	50	82	13.3



Kuva 2.2: Mustalipeän kuiva-aineet vuosina 2004 ja 2018 suhteellisen polttokapasiteetin mukaan.

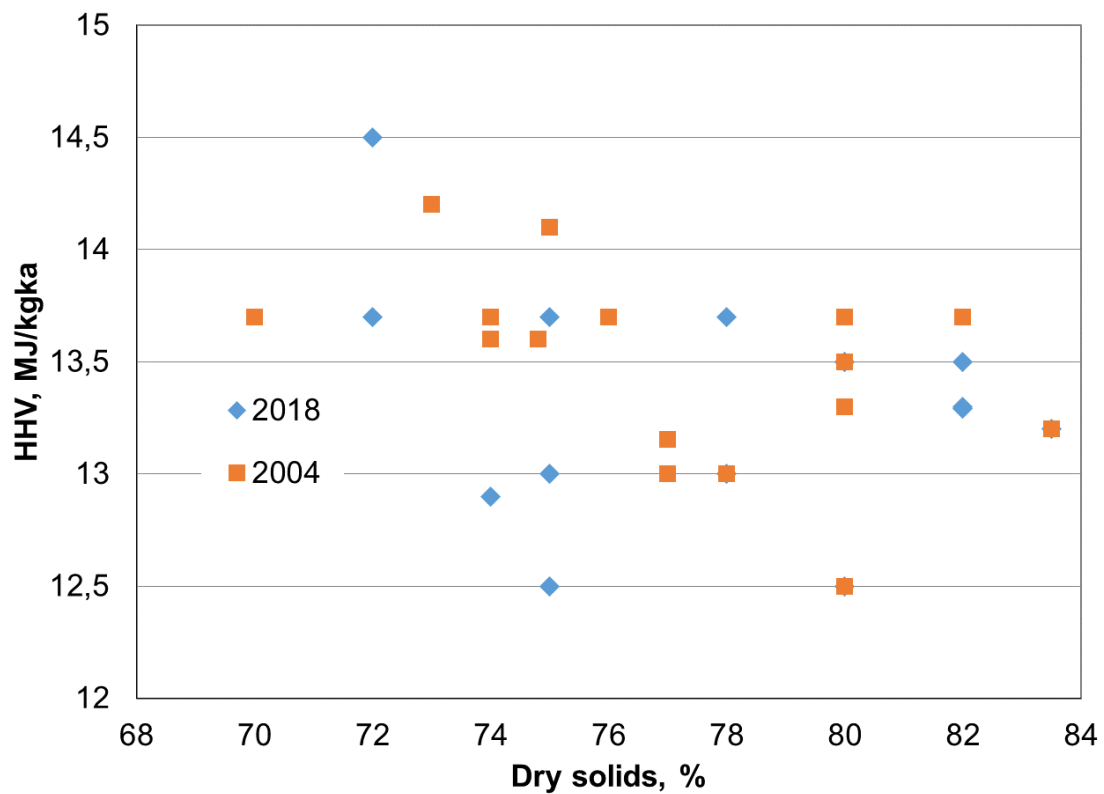
Kun 2004 seitsemän kattilaa ilmoitti lipeän kuiva-aineeksi 80 % tai sen yli, niin 2018 kahdeksan toimi samoin. Kahdeksan kattilaa ilmoitti kuiva-aineen laskeneen ja viidellä se oli noussut. Kuiva-aineen laskua selittää esimerkiksi suurempi kattilan polttokapasiteetti ilman että haihduttamon kapasiteettia on lisätty. Yleensä tehtailla ei ole tehty suuria korvausinvestointeja kuiva-aineen nostoon, jos rikki päästöt eivät ole lähteneet nousuun, vaan pysyneet luparajoissa.

Mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo on laskenut vuodesta 2004 vuoteen 2018 noin 0.3 MJ/kg:ksi eli 2 %. Oletettu syy on jatkuva pyrkimys parantamaan keiton saantoa. Yhä suurempi osa puun orgaanisesta aineksesta päättyy selluksi. Matalampi kuiva-aineen lämpöarvo lisää kattilan kapasiteettia, kun se ilmaistaan tka/m². Vain kahdella kattilalla raportoitiin hieman korkeampi mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo. Muut kattilat raportoivat laskevia lämpöarvoja eli korkeampaa saantoa keitossa.



Kuva 2.3: Mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvot vuosina 2004 ja 2018 suhteellisen polttokapasiteetin mukaan.

Lämpöarvolla ja kuiva-aineella ei ole kovin systemaattista korrelaatiota, kuva 2.4. Kuiva-ainetta on nostettu monella tehtaalla, vaikka keittoon ei ole tehty muutoksia ja vastaavasti toisinpäinkin. Voisi helposti olettaa, että uusi tehdas takaa hyvän saannon ja korkean lipeän kuiva-aineen. Näin varmaan onkin, mutta ne saadaan aikaan myös tehtaalla, joka on käynnistysvuodeltaan vanhempi.



Kuva 2.4: Mustalipeän lämpöarvot 2004 ja 2018 kuiva-aineen mukaan.

3 Savukaasumäärät

Poltettavan mustalipeän ominaisuudet (lämpöarvo ja kuiva-aine) vaihtelevat eri tehtaiden välillä. Lämpöarvo muodostuu keitettävän puulajin ja keittomenetelmän mukaan ja se korreloi syntyvän savukaasumäärän kanssa. Lipeän ominaisuudet voivat vaihdella huomattavasti, lyhyessäkin ajassa kun keiton puulaji tai keiton massatyyppe muuttuu.

3.1 IPPC BAT BREF

Euroopan komission parhaan käytettävissä olevan teknologian raportti vuodelta 2015 asettaa ohjearvoja paperi- ja selluteollisuuden prosesseille ja päästöille. Eri päästöjen pitoisuudet taulukon 3.1 mukaan eivät ota huomioon esim. saannon vaikutusta soodakattilan savukaasumäärään. Raportti asettaa rajat päästöjen pitoisuuksille, mikä asettaa eri lopputuotetta tuottavat tehtaat ominaispäästöjen tarkastelussa eriarvoiseen asemaan. Koska vuosittainen ominaispäästö määrä riippuu savukaasumäärästä tuotettua sellutonnia kohden, tulisi saannon sekä eri puulajien vaikutus ominaissavukaasumääriin ottaa huomioon. Vuosittainen ominaispäästö määrään lasketaan päästöjen pitoisuuden avulla kerrottuna savukaasumäärällä tuotettua ilmakeivaa sellutonnia kohden.

Taulukko 3.1: Parhaan käytettävissä olevan tekniikan mukaiset päästötasot soodakattilalle

Päästötyyppi		Vuosikeskiarvo [mg/m ³ n _{kuiva,6%O₂}]	Vuosikeskiarvo [kg/ADt]
SO ₂	DS < 75 %	5–50	-
	DS 75–83 %	5–25	
TRS	-	1–5	-
Kaasumainen rikki (TRS ja SO ₂ -S)	DS < 75 %	-	0.03–0.17
	DS 75–83 %	-	0.03–0.13
NO _x (havupuu)	DS < 75 %	120–200	0.8–1.4
	DS 75–83 %		1.0–1.6
NO _x (lehtipuu)	DS < 75 %	120–200	0.8–1.4
	DS 75–83 %		1.0–1.7
Hiukkaset	Uusi laitos	10–25	0.02–0.2
	Olemassa olevat	10–40	0.02–0.3

Euroopan komission raportissa nostetaan esille ainoastaan eukalyptusta käyttävät tehtaات ja niiden ominaispäästöt. Koska eukalyptuksen keiton saanto on merkittävästi korkeampi kuin havu- ja lehtipuilla yleensä, ovat niiden ominaispäästöt myös pienemmät (European Commission 2015). Myös pohjoismaisten puulajien väliset erot pitäisi ottaa huomioon ominaispäästöjen tarkastelussa. Esimerkiksi mänty- ja koivusellun väliset erot keiton saannossa vaikuttavat oleellisesti tuotettuihin ominaissavukaasumääriin.

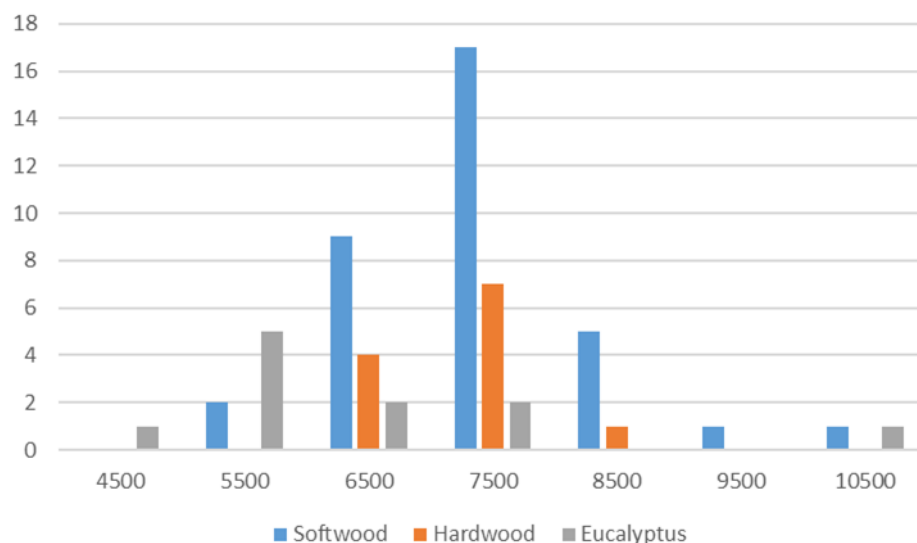
3.2 Savukaasumäärät maittain ja puulajeittain

Taulukossa 3.2 on Euroopan unionin IPCC BAT BREF dokumenttiin raportoidut maakohtaiset keskiarvot soodakattiloiden kuivista savukaasuista 6% O₂. Keskimäärin maat raportoivat lähes samoja savukaasuvirtoja per sellutonni. Ainoastaan Portugali, jossa pääraaka-aine on eukalyptus raportoi merkittävästi pienempiä arvoja.

Taulukko 3.2: Maittain raportoidut savukaasumäärien kuiva 6% O₂, keskiarvot
Keskiarvot **m³n_{kuiva,6%O₂}/ADt**

Austria	7289
Finland	7299
France	7696
Germany	7574
Portugal	6055
Spain	7121
Sweden	7236

BAT BREF dokumenttiin tehtaات eivät raportoineet kustakin puulajista tehtyä sellumäärää, vaan ainoastaan mitä puulajeja käytettiin.



Kuva 3.1: Savukaasumäärät jaettuna luokkiin tehtaittain BAT BREF; kpl tehtaita $\pm 500 \text{ m}^3\text{n}_{\text{kuiva},6\%\text{O}_2}/\text{ADt}$ kukin luokka.

On kuitenkin mahdollista raportoida kuivat savukaasumäärät 6% O_2 laajoina joukkoina, taulukko 3.3 ja kuva 3.1. Esimerkiksi eukalyptustehtaat käyttävät käytännössä vain eukalyptusta. Samoin havutehtaat käyttävät vain mäntyä ja kuusta. Mahdolliset puhtaat lehtipuutehtaat, mutta pääasiassa sekä havua että lehtipuuta käyttävät tehtaat on ryhmitelty joukoksi Seka.

Taulukko 3.3: Raportoidut soodakattilan savukaasumäärät puulajiryhmittäin, $\text{m}^3\text{n}_{\text{kuiva},6\%\text{O}_2}/\text{ADt}$

Puulaji	Keskiarvo	Hajonta	Maksimi	Minimi
Havu	7487	1114	10491	5394
Seka	7213	598	8092	6076
Eukalyptus	6263	1640	10366	4235

Huomataan että puhdas havusellu synnyttää suurimman savukaasumäärän. Sekatehtaiden keskimääräiset soodakattiloiden savukaasumäärät ovat erittäin lähellä toisiaan, mutta kun lehtipuun määrää lisätään (havu->seka), niin savukaasumäärä laskee koska saanto on suurempi. Erityisesti eukalyptustehtaiden keskimääräiset savukaasumäärät paljon

pienempiä. Merkille pantavaa on myös, että kolme eurooppalaista soodakattilaa raportoi yli 9000 m³n_{kuiva,6%O₂}/ADt savukaasuvirtoja, jotka ovat isohkoja.

3.3 Savukaasumäärät Suomessa

Suomalaisissa tehtaissa Euroopan unionin IPCC BAT BREF dokumenttiin 2011 raportoitu savukaasumäärä vaihtelee, taulukko 3.4. Savukaasumäärä per tonni tuotettua sellua vaihtelee paljon. Savukaasumäärän vaihtelua ei ole aiemmin systemaattisesti tutkittu. Raportoinnin tarkistamiseksi oikeanpuolisena sarakkeena on savukaasumäärä, joka saataisiin, jos raportoitu NO_x sellutonna kohti jaettaisiin raportoidulla pitoisuudella. Jos raportointi on kohdallaan, niin raportoitu ja laskettu savukaasumäärä olisivat lähes samat. Näin onkin suurelle osalle tehtaista.

Taulukko 3.4: 2011 Raportoidut vuoden 2008 NO_x päästöt ja savukaasumäärä (kuiva, 6% O₂) verrattuna laskennalliseen arvoon suomalaisille soodakattiloille

	Raportoitu			Laskettu
	kgNO ₂ /ADt	mgNO ₂ /m ³ n	m ³ n _{kuiva,6%O₂} /ADt	m ³ n _{kuiva,6%O₂} /ADt
A+B	1.58	150	10491	10533
L	1.36	175	6800	7760
D+E	1.26	220	5800	5727
F	1.78	162	8250	10988
I	1.22	171	7128	7135
J	1.42	193	7630	7358
K	1.85	252	7356	7341
L	1.35	170	7250	7941
M	2.01	236	7600	8517
O	1.05	124	7400	8468
P	1.63	202	8000	8069
R	1.13	149	7600	7584
T	1.43	185	6642	7730

Taulukossa 3.4 on tehtaات, joilla on kaksi kattilaa (A+B ja D+E) raportoitu molemmat kattilat yhdessä. Alhaisin savukaasumäärä on $5800 \text{ m}^3_{\text{n}_{\text{kuiva},6\%\text{O}_2}}/\text{ADt}$ ja suurin savukaasumäärä on $10491 \text{ m}^3_{\text{n}_{\text{kuiva},6\%\text{O}_2}}/\text{ADt}$. Herää kysymys, että jos savukaasumäärä tuotettua sellutonnia kohti vaihtelee 1:2, niin voiko tehtailla kuitenkin olla sama päästövaatimus kgNO_x/ADt . On huomattava, että vaikka savukaasujen maakohtaiset keskiarvot ovat lähellä toisiaan, niin yksittäisten tehtaiden savukaasumäärät eroavat toisistaan paljon.

4 Sellun keitto

Suomen tehtaissa keitettiin vuonna 2018 noin 8694000 tonnia kemiallista sellua. Sellun keitosta syntyi mustalipeää, joka poltettiin soodakattiloissa. Puulajeja ei raportoida.

4.1 Keitossa käytetyt puulajit

Sellun valmistuksessa käytetyt puulajit voidaan jakaa havu- ja lehtipuulajeihin. Suomessa käytetään tyypillisesti lehtipuista koivua sekä havupuista mäntyä ja kuusta. Sulfaattisellun keitossa mäntypuun käyttö on kuitenkin yleisempää. Maailmalla käytetään näiden lisäksi muun muassa lehtipuihin kuuluvaa eukalyptusta. Selluloosan keittoon vaikuttavia puulajien ominaisuuksia ovat muun muassa kuidun pituus ja kokojakauma, puun kemiallinen koostumus, tiheys sekä vesipitoisuus. Myös puun kasvupaikan sijainti ja ikä sekä lahoamisaste vaikuttavat keittoprosessiin ja siten myös keiton saantoon. Tärkeimmät keiton parametreihin vaikuttavat ominaisuudet ovat kuitenkin puun morfologinen ja kemiallinen koostumus. (Gustafsson et al. 2011)

Havu- ja lehtipuiden koostumuserot vaikuttavat sellun keittoon sekä polttoon menevään mustalipeään. Puun tärkeimmät rakenneosat ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Selluloosan osuus havu- ja lehtipuissa on tyypillisesti samaa luokkaa eli noin 40–45 % puun kuiva-aineesta. Havupuut sisältävät kuitenkin yleensä lehtipuita vähemmän hemiselluloosaa ja enemmän ligniiniä. (Willför *et al.* 2011) Suuruusluokat eri puiden kemiallisia koostumuksista on esitetty taulukossa 4.1.

Taulukko 4.1: Eri puulajien koostumuksia

Puulaji	Selluloosa, %	Hemiselluloosa, %	Ligniini, %	Uuteaineet, %
Kuusi	42	28	28	2
Mänty	42	26	27	5
Koivu	40	37	20	3
Eukalyptus	50	20	27	3
Akaasia	50	24	23	3

Lehtipuut sisältävät tyypillisesti useita erityyppisiä soluja, kuten kuitu-, putkilo-, peruskudos- sekä säteittäisiä peruskudossoluja. Eri solujen määrä ja jakautuminen vaihtelevat eri puiden välillä. Toisin kuin havupuut, lehtipuut eivät koostu suurimmaksi osaksi yhdestä tietyn tyyppisestä solusta. Lehtipuiden kuidut ovat tyypillisesti huomattavasti lyhyempiä ja putkilon paksuus on ohuempi verrattuna havupuihin.

Mustalipeä sisältää keiton aikana puusta liuenneita orgaanisia aineita, epäorgaanisia keittokemikaaleja ja vettä. Puun orgaanisesta aineksesta neljä merkittävintä ovat ligniini, polysakkaridit, karboksyylihapot sekä uuteaineet. (Vakkilainen 2000) Mustalipeän orgaanisen aineen määrä vaikuttaa suoraan syntyviin savukaasuihin.

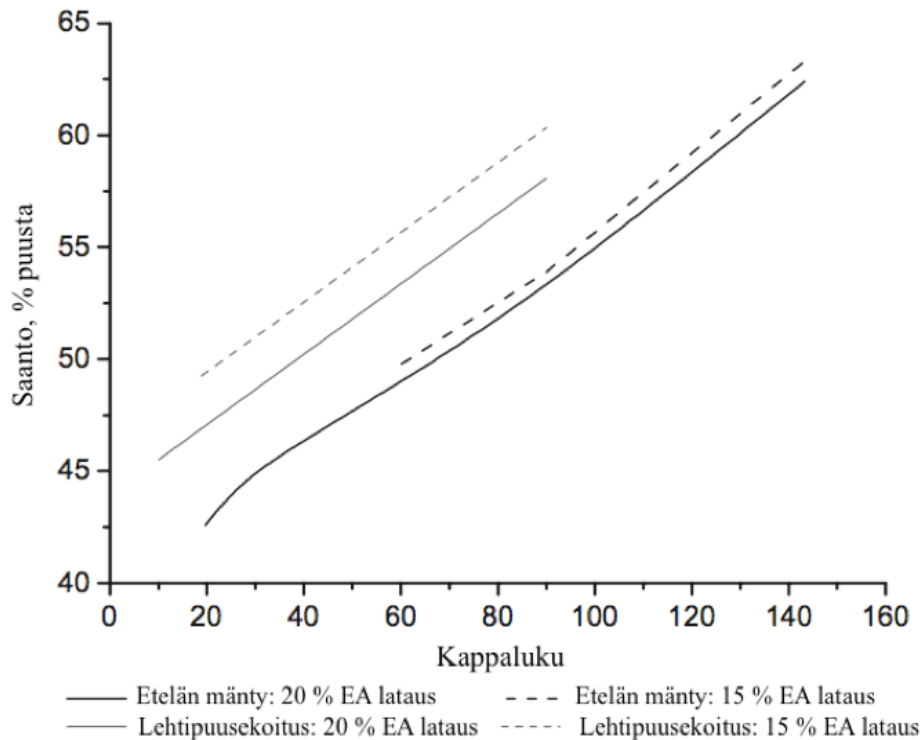
4.2 Keittoprosessin erot havu- ja lehtipuilla

Sellun keitossa käytettävän puulajin kemiallinen ja morfologinen koostumus määräävät pääosin keiton lopputuloksen, mutta myös keiton ominaisuuksilla on vaikutusta lopputulokseen. Keiton ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa ainoastaan puulajin ominaisuuksien sallimissa rajoissa. (Gustafsson *et al.* 2011)

Selluloosan hyvän laadun ja korkean saannon saamiseksi ligniinin poisto eli delignifiointi rajoitetaan yleensä tiettyyn rajaan, jolle käytetään termiä kappaluku. Havupuille valkaistavan, ruskean massan kappaluku on yleensä 25–30 ja lehtipuulle 14–20. (Sixta *et al.* 2006) Kappaluvulla tarkoitetaan kuiduissa jäljellä olevaa ligniinin määrää keiton jälkeen. Ligniinin poistoa jatketaan usein keiton jälkeen happivalkaisuvaiheessa, jonka takia ilmoitetaan yleensä myös kappaluku happivalkaisun jälkeen.

Keiton saantoprosentti vaikuttaa mustalipeään jäävään orgaanisen aineksen määrään. Saannolla tarkoitetaan sitä prosenttiosuutta, joka kuivasta puusta saadaan selluksi. Selluloosan keiton saanto moderneissa tehtaissa on tyypillisesti havupuilla luokkaa 46–49 % ja lehtipuilla 50–53 %. Keiton saanto riippuu kappaluvusta ja havupuille tyypillisesti saantoprosentti nousee 0.14 % yhtä kappaluvun nostoa kohden, kun taas lehtipuilla se nousee 0.16 %. Aktiivisen alkaliannoksen määrä keitossa vaikuttaa myös

keittoprosessin saantoon. Lehtipuilla vaikutus on huomattavasti suurempi johtuen pienestä glukomannaanien määrästä. Prosentin nosto aktiivisen alkalien määrässä laskee saantoa noin 0.15 % havupuulle, kun lehtipuulle se laskee noin 0.4 %. Keiton saanto kappaluvun suhteen lehtipuulle sekä männylle on esitetty kuvassa 4.1. (Sixta *et al.* 2006)



Kuva 4.1: Keiton saanto kappaluvun suhteen (Sixta *et al.* 2006).

Käytetty puulaji vaikuttaa delignifioinnin nopeuteen. Ligniinin poiston nopeus on eri havu- ja lehtipuiden kohdalla, mikä johtuu niiden sisältämän ligniinin erilaisesta rakenteesta. Havupuiden ligniini on pääosin *guaiacyl* -ligniiniä, kun lehtipuiden ligniini koostuu *guaiacyl* -ligniinistä ja *syringul* -ligniinistä. *Syringul* -ligniinin määrä vaikuttaa suoraan parantavasti ligniinin poiston nopeuteen. (Sixta *et al.* 2006) Koska lehtipuut sisältävät havupuita vähemmän ligniiniä, myös se nopeuttaa keittoa. Lehtipuun ligniini on myös sellaisessa muodossa, että siihen päästään helpommin käsiksi. Tästä johtuen lehtipuiden ligniinin poiston nopeus on suurempi kuin havupuiden. (Gustafsson *et al.* 2011)

5 Savukaasumäärän laskenta

Savukaasumäärän laskentaa on kehitetty Soodakattilayhdistyksen projekteissa perustuen alun perin amerikkalaiseen kirjallisuuteen. Soodakattilassa muodostuvat tyypilliset savukaasuvirrat lasketaan sellutehtaan keiton parametrien sekä muiden tuotantolukujen perusteella. Koska mustalipeän alkuaineanalyysiä ei ole käytössä, approksimoidaan se mustalipeän kuiva-aineen korkeamman lämpöarvon avulla. Mustalipeän lämpöarvo määritetään soodakattilan massataseen ja rakenneosien lämpöarvojen avulla. Alkuaineanalyysin perusteella voidaan määrittää muodostuvien savukaasujen määrä.

5.1 Mustalipeän lämpöarvon laskeminen

Soodakattilan massataseesta voidaan laskea muodostuvan mustalipeän eri komponenttien määrät tuotettua sellutonnin kohti. Mustalipeän kokonaislämpöarvo saadaan komponenttien lämpöarvojen summasta painotettuna komponenttien massaosuuksilla. Eri osakomponenttien lämpöarvot on esitetty taulukossa 5.1.

Taulukko 5.1: Mustalipeän eri komponenttien lämpöarvot kuivaa kohti

Komponentti	Lämpöarvo, kJ/kgka
Havupuun ligniini	26 900
Lehtipuun ligniini	25 110
Hiilihydraatit	13 555
Pihka, rasvahapot	37 710
Natriumsulfidi	12 900
Natriumthiosulfaatti	5 790

Alkuarvoina korkeamman lämpöarvon laskentaan tarvitaan käytetty puulaji ja keiton ominaisuuksia, kuten valkaisuamattoman ilmakeivän sellun päivätuotanto, happivalkaisun saanto ja keiton kokonaissaanto, kappaluvut ennen ja jälkeen happivalkaisun, pesuvaiheiden tehokkuus valkaistulle ja valkaisuamattomalle sellulle sekä suovan talteenoton tehokkuus. Lisäksi tarvitaan tietää, kuinka paljon syntyy vettä puun happojen

neutraloinnissa, lauhtumattomien kaasujen määrä sekä rikki- ja happipitoisuus lauhtumattomissa kaasuissa. Valkolipeästä syötetään alkuarvoina laskentaan aktiivisen alkaaliannoksen osuus puuta kohti, valkolipeän sulfiditeetti sekä kuiva-ainepitoisuus, kaustisoinnin tehokkuus ja valkolipeän reduktioprosentti. Happivalkaisussa käytetyn hapettuneen valkolipeän määrä sekä metanolin muodostuminen happivalkaisussa tulee myös syöttää laskentaan. Näiden avulla voidaan laskea mustalipeän eri komponenttien määrät tuotettua valkaistua ilmakeuivaa sellutonnin kohden ja sitä kautta mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo. Laskennan avulla saadaan myös mustalipeän kuiva-aineen massavirta soodakattilaan tuotettua ilmakeuivaa sellutonnin kohden. Laskenta perustuu Frederickin (1997) esittämään mustalipeän lämpöarvon laskentaan. Esimerkilaskelma mustalipeän lämpöarvon laskennasta mäntypuulle on esitetty liitteissä A ja B. Laskennassa käytetään alkuarvoina teoreettisia tyypillisiä arvoja. Tehdaskohtaiseksi se saadaan vaihtamalla arvot vastaamaan tarkasteltavan tehtaan toimintaa.

5.2 Alkuaineanalyysin approksimointi

Saadun mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvon avulla voidaan approksimoida sen alkuaineanalyysi savukaasulaskentaa varten. Alkuaineanalyysiin kuuluu yleensä hiilen, vedyn, typen, rikin, natriumin, kaliumin, kloridin sekä hapen massaosuudet. Korkeamman lämpöarvon perusteella ratkaistaan ensin hiilen määrä. Approksimointi perustuu satojen mustalipeäanalyyseiden perusteella tehtyihin korrelaatioihin (Vakkilainen 2000).

$$C = 2.2022 \cdot HHV + 3.4839 \quad (1)$$

missä	C	hiilen massaosuus	[m-%]
	HHV	mustalipeän ylempi lämpöarvo	[MJ/kgka]

Jos liitteen mukaisilla keiton parametreilla mäntysellulle saatiin ylemmäksi lämpöarvoksi 15.132 MJ/kgka, niin yhtälön 1 mukaan voidaan laskea muodostuneen mustalipeän sisältämä hiilen massaosuus.

$$C = 2.2022 \cdot 15.132 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{ka}}} + 3.4839 = 36.8 \%$$

Mustalipeän sisältämän vedyn massaosuus voidaan laskea hiilen massaosuuden avulla. Massaosuuden laskenta perustuu tehtyihin mustalipeäanalyyseihin (Vakkilainen 2000).

$$H = 0.104 \cdot C \quad (2)$$

missä H vedyn massaosuus [m-%]

Sijoittamalla yhtälöön 2 jo laskettu hiilen massaosuus mustalipeässä, saadaan laskettua vedyn massaosuus. Esimerkkilaskelman mukaisella hiilen massaosuudella saadaan vedyn määräksi laskettua.

$$H = 0.104 \cdot 36.8 \% = 3.8 \%$$

Epäorgaanisten aineiden määrä voidaan approksimoida mustalipeän korkeamman lämpöarvon avulla. Epäorgaaninen osuus sisältää natriumin, rikin, kaliumin ja kloridin massaosuudet kuiva-aineessa.

$$IO = 51.8462 - 1.8012 \cdot HHV \quad (3)$$

missä IO epäorgaanisten massaosuus [m-%]

Mäntysellun mustalipeän ylemmällä lämpöarvolla 15.132 MJ/kg_{ka} voidaan määrittää epäorgaanisten aineiden osuus. Yhtälön 3 mukaisesti saadaan mustalipeän epäorgaanisten massaosuudeksi.

$$IO = 51.8462 - 1.8012 \cdot 15.132 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{ka}}} = 24.6 \%$$

Natriumin massaosuus mustalipeässä voidaan laskea epäorgaanisten massaosuuden ja rikin, kaliumin sekä kloridin erotuksena. Rikin, kaliumin ja kloridin massaosuuksille käytetään mustalipeäanalyyysien perusteella määritettyjä arvoja.

$$Na = IO - S - K - Cl \quad (4)$$

missä S rikin massaosuus [m-%]

K	kaliumin massaosuus	[m-%]
---	---------------------	-------

Cl	kloorin massaosuus	[m-%]
----	--------------------	-------

Esimerkin mukaisilla mustalipeän arvoilla saadaan laskettua sen sisältämä natriumin määrä. Yhtälön 4 mukaan saadaan natriumin massaosuudeksi laskettua.

$$\text{Na} = (24.6 - 4.5 - 1.5 - 0.3) \% = 18.3 \%$$

Mustalipeän sisältämän hapen määrä saadaan, kun oletetaan ettei mustalipeä sisällä muita alkuaineita. Hapen määrä voidaan laskea vähentämällä 100 % jo lasketut muiden alkuaineiden massaosuudet.

$$\text{O} = 100 \% - \text{C} - \text{H} - \text{N} - \text{S} - \text{Na} - \text{K} - \text{Cl} \quad (5)$$

missä	O	hapen massaosuus	[m-%]
-------	---	------------------	-------

Esimerkiksi mäntysellun valmistuksessa muodostuvan mustalipeän sisältämä hapen määrä voidaan laskea yhtälön 5 mukaisesti. Hapen määräksi saadaan esimerkin mukaisilla arvoilla laskettua.

$$\text{O} = (100 - 36.8 - 3.8 - 0.1 - 4.5 - 18.3 - 1.5 - 0.3) \% = 34.7 \%$$

Näin saadaan mustalipeän kuiva-aineelle approksimoitua alkuaineanalyysi. Lasketut alkuaineanalyysit mänty- ja koivusellulle esimerkkiarvoilla on esitetty taulukossa 5.2. Laskuissa on käytetty havusellulle saantoa 45 % ja koivusellulle 51 %.

Taulukko 5.2: Laskettu mustalipeän alkuaineanalyysi massaosuuksina

Komponentti	Koivu [m-%]	Mänty [m-%]
C	33.1	36.8
H	3.4	3.8
N	0.1	0.1
S	4.9	4.5
Na	20.9	18.3
K	1.5	1.5
Cl	0.3	0.3
O	35.7	34.7
IO	27.6	24.6

Alkuaineanalyysin perusteella voidaan määrittää muodostuneiden savukaasujen määrä sekä ominaissavukaasumäärä tuotettua ilmakeivää sellutonnin kohden käyttämällä Soodakattilayhdistyksen taselaskentaa. Savukaasumäärä lasketaan kuutiona savukaasua yhtä tuotettua ilmakeivää sellutonnin kohden.

5.3 Savukaasumäärän laskeminen

Soodakattilassa syntyy savukaasuja mustalipeän palamisen seurauksena. Savukaasut muodostuvat stökiometristen palamistuotteiden lisäksi kattilaan tulevasta ylimääräisestä palamisilmasta, palamisilman mukana tulleesta tyypestä sekä lisätystä vesihöyrystä. Stökiometrisiä eli täydellisen palamisen palamistuotteita mustalipeälle ovat hiilidioksidi ja vesihöyry, jotka muodostuvat hiilen ja vedyn palamisesta. Vesihöyryä tulee lisää savukaasuihin nuohouksen, ilmankosteuden ja mustalipeän sisältämän veden ansiosta. (Adams 1997) Palamisreaktioita voidaan tarkastella stökiometrisillä palamisyhtälöillä.



Savukaasujen kokonaismäärän laskeminen perustuu Adamsin (1997) esittämään sula- ja savukaasukomponenttien taselaskentaan. Osa hiilestä reagoi natriumin, kaliumin ja hapen kanssa muodostaen natrium- sekä kaliumkarbonaattia. Kaikki mustalipeän sisältämä hiili

ei siis pala hiilidioksidiksi muodostaen savukaasuja. Natrium, rikki, kloori ja kalium muodostavat sulareaktioissa natrium- ja kaliumkarbonaatin lisäksi muun muassa natriumsulfidia, natriumsulfaattia ja natriumkloridia. (Adams 1997) Palamisen ilmakertoimena käytetään laskennassa 1,2 eli palamisessa on 20 % ylimääräistä ilmaa.

Savukaasujen tiheydeksi oletetaan 1.234 kg/m^3 . Ilman kosteuden oletetaan olevan $0,0135 \text{ kg H}_2\text{O/kg}$ kuivaa ilmaa. Laskennassa jätetään huomioimatta natriumsulfaattisisäys, koska Suomen soodakattiloilla sitä ei ole enää käytössä. Nuohoushöyryn ja mustalipeän lämmityshöyryn vaikutukset muodostuviin savukaasuihin jätetään huomioimatta, koska tarkastellaan ainoastaan puulajin vaikutusta kuivaan savukaasuun. (Vakkilainen 2017.) Tarkasteltavien tehtaiden savukaasut lasketaan edellä esitetyllä tavalla mänty- ja koivusellulle sekä kokonaissavukaasumäärä painotettuna puun käytön prosenttiosuuksilla.

6 Laskennan tulokset verrattuna EU raportointi

Kappaleessa viisi esitettyä laskentamenetelmää käyttäen pystytään laskemaan soodakattilaan menevän mustalipeän massavirta tuotettua sellutonnia kohden, approksimoimaan mustalipeän ominaisuuksia sekä laskemaan syntyvä savukaasuvirta. Tässä kappaleessa savukaasuvirtojen laskentaa suoritettiin teoreettisilla keiton arvoilla.

6.1 Tyypilliset savukaasuvirrat eri saannoilla

Työssä laskettiin mänty- sekä koivusellulle tyypilliset savukaasuvirrat käyttäen modernille tehtaalle tyypillisiä keittoparametreja sekä tuotantoa. Käytetyt laskennan alkuarvot mänty- ja koivusellulle on esitetty liitteessä. Kuiva savukaasumäärä 6% O₂ laskettiin havusellulle saantoprosenteilla 41–48 %. Koivusellulle käytettiin laskennassa saantoprosentteja 48–55 %. Käytännössä saantoprosentin vaihtuessa muutkin keiton arvot voivat vaihdella. Esimerkiksi saannon ja keiton kappaluvun riippuvuus vaikuttaisi laskentaan, mutta tätä ei kuitenkaan huomioitu taulukoissa.

Taulukko 6.1: Tyypilliset savukaasumäärät männylle eri saantoprosenteilla

Saanto [%]	Savukaasumäärä [m ³ n _{kuiva,6%O₂} /ADt]
41	9583
42	9256
43	8943
44	8644
45	9468
46	9158
47	7825
48	7575

Taulukko 6.2: Tyypilliset savukaasumäärät koivulle eri saantoprosenteilla

Saanto [%]	Savukaasumäärä [m ³ n _{kuiva,6%O₂} /ADt]
48	6720
49	6498
50	6284
51	6079
52	6714
53	6497
54	5509
55	5333

Taulukoista 6.1 ja 6.2 voidaan huomata, että mänty- ja koivusellulle lasketut teoreettiset savukaasumäärät eri saantoprosenteilla vaihtelevat merkittävästi puulajien välillä. Koivusellun suurempi saantoprosentti ja eroavaisuudet puuaineen koostumuksessa

pienentävät soodakattilan ominaissavukaasumäärää. Keiton eroavaisuudet, kuten kappaluku vaikuttavat syntyvän mustalipeän orgaanisen eli palavan aineksen määrään. Kappaluku ennen happivalkaisua käytettäessä koivusellua oli esimerkin mukaisissa laskuissa 18, kun mäntysellulla käytettiin arvoa 28. Esimerkiksi koivusellulle tyypillisellä saantoprosentilla 51 % ja mäntysellun saannolla 44 % männyn savukaasumäärä on 2565 normaalikuutiometriä enemmän tuotettua sellutonnia kohden. Edellä mainituilla saantoprosenteilla mäntysellun savukaasumäärä on 42 % koivusellua suurempi. Vaikka olettaisi mäntysellun saannoksi 48 % niin koivun savukaasumäärä on pienempi. Jos vertaillaan saatuja tuloksia männyn- ja koivun välillä alkaen pienimmistä saantoprosenteista koko tarkasteluvälille, mäntysellun tuotannolla soodakattilan savukaasumäärät ovat keskimäärin 43 % koivusellua suuremmat. Erot johtuvat keiton erilaisista ominaisuuksista käytettäessä koivua ja mäntyä. Koivu sisältää tyypillisesti vähemmän ligniiniä, kuin havupuut sekä sen keitossa ligniinin poistoa voidaan jatkaa pitempään eli pienempään kappalukuun. Tämän takia saantoprosentti on korkeampi ja mustalipeään jää vähemmän palavaa orgaanista ainesta.

Laskennan perusteella voidaan todeta, että mänty- ja koivusellun merkittävästi poikkeavat savukaasumäärät aiheuttavat erisuuruisen päästömäärän käytettäessä samaa päästöjen pitoisuutta. BAT -dokumentti asettaa mänty- ja koivusellua valmistavat tehtaat eriarvoiseen asemaan sallittujen soodakattilan päästöjen pitoisuuksien vuoksi, koska se ei ota tarpeeksi huomioon savukaasumäärissä olevaa eroa. Esimerkiksi BAT BREF taulukon mukaan sallittu NO_x -päästöjen vuotuinen keskiarvo on 120–200 $\text{mg/m}^3 n_{\text{kuiva}, 6\% \text{O}_2}$ niin havu- kuin lehtipuulle. Vuotuiset keskiarvot NO_x -päästöille laskettuna koivulle 51 % saannolla ja männylle 45 % saannolla ovat 1.3 kg NO_x/ADt ja 1.8 kg NO_x/ADt . Havusellua valmistava tehdas tuottaa siis teoreettisilla savukaasumäärillä 0.5 kg enemmän NO_x -päästöjä tuotettua sellutonnia kohden. Taulukon mukaan sallittu NO_x -päästöjen vuotuinen keskiarvo on 75–83 % kuiva-aineella havusellulla on 1.0–1.6 kg NO_x/ADt ja koivusellulla 1.0–1.7 kg NO_x/ADt .

6.2 Suomen sellutehtaiden savukaasuvirrat EU-raportti

Suomen sellutehtaille laskettiin teoreettiset savukaasumäärät ja verrattiin niitä EU raportoinnissa ilmoitettuihin savukaasumääriin. Vertailua laskettujen ja ilmoitettujen savukaasumäärien välillä haittaa se, että keiton parametrit vaihtelevat. Vertailukelpoisempia tuloksia saadaan, vain jos jokaisen tehtaan savukaasumäärä lasketaan kyseisen tehtaan keiton- ja tuotannonparametrien mukaisesti.

Laskennassa tarkasteltiin 15 soodakattilaa 13 eri sellutehtaalla. Kahden tehtaan soodakattiloita ei sisällytetty tarkasteluun. Tehtaat on identifioitu niiden soodakattiloiden avulla, koska tehtaita ei haluta yksilöidä. Kahdella tehtaalla on käytössä kaksi soodakattilaa, joiden savukaasuja tarkasteltiin työssä yhteenlaskettuna. Eri tehtaiden tuotannosta tiedettiin ainoastaan niiden käyttämän havu- ja lehtipuun määrä prosentteina sekä mustalipeän kuiva-ainepitoisuus polttoon mennessä. Tiedot perustuvat BAT-raportoinnin kyselylomakkeisiin Suomen sellutehtaille koskien vuoden 2008 tietoja (European Commission 2011). Havupuuna käytettiin laskennassa mäntyä, vaikka tehtailla käytetään todennäköisesti myös pieniä määriä kuusta. Saantoprosenttina käytettiin eri tehtaiden laskennassa männylle 45 % ja koivulle 51 %. Kullekin tehtaalle laskettiin savukaasumäärä mänty- ja koivupuulle edellä esitetyn laskennan mukaisesti. Laskennassa alkuarvoihin vaihdettiin kullekin tehtaalle sen mustalipeän tunnettu kuiva-ainepitoisuus. Tehtaan kokonaissavukaasumäärä laskettiin yhteen havu- ja koivusellun savukaasumääristä eri puulajien prosenttiosuuksilla painotettuna. Taulukossa 6.3 on esitetty eri tehtaiden puun käytön prosenttiosuudet, mustalipeän kuiva-ainepitoisuudet sekä ilmoitetut, että lasketut savukaasumäärät.

Tehtailla joilla on kaksi kattilaa savukaasumäärän ilmoittaminen poikkeaa merkittävästi muista tehtaista. Tehtaalla jossa soodakattilat D+E savukaasumäärät on ilmoitettu yhtenä lukuna, joka on huomattavasti teoreettista savukaasumäärää pienempi. Tehtaalla jossa soodakattilat A+B on ilmoitettu savukaasumäärä kummallekin soodakattilalle erikseen, mikä yhteenlaskettuna poikkeaa melko merkittävästi teoreettisesti lasketusta savukaasumäärästä.

Taulukko 6.3: Suomen sellutehtaiden soodakattiloiden ilmoitetut sekä lasketut savukaasumäärät 2008.

Kattila	Havu [%]	Koivu [%]	Mustalipeä kuiva-aine [%]	Savukaasu (ilmoitettu) [m ³ n _{kuiva,6%O2} /ADt]	Savukaasu (laskettu) [m ³ n _{kuiva,6%O2} /ADt]	Savukaasu (ero) [m ³ n _{kuiva,6%O2} /ADt]
A+B	100	0	80	4235 / 6256	8642	1849
C	60	40	78	6800	7725	925
D+E	45	55	73	5800	7477	1677
F	100	0	81	8250	8620	370
I	44	56	70	7128	7529	401
J	100	0	78	7630	8688	1058
K	65	35	82	7356	7761	405
L	100	0	70	7250	8898	1648
M	60	40	75	-	7793	N.A.
O	52	48	82	7400	7450	50
P	35	65	77	7600	7144	-456
R	62	38	73.2	7500	7885	385
T	38	62	82.3	6642	7109	467

Taulukosta 6.3 voidaan huomata, että ilmoitetut arvot vastaavat melko hyvin keskimääräisillä luvuilla laskettuja arvoja muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Pääsääntöisesti laskettu savukaasumäärä on ilmoitettua arvoa n. 10% isompi. Liian suuret lasketut savukaasumäärät voivat johtua käytetyistä laskentaparametreista. Laskennassa käytetyt keiton saannot ovat ehkä liian huonoja. Lisäksi erilaiset matalalämpöiset lisävirrat kuten bioliete lisäävät poltettavia tonneja, mutta eivät lisää kuivaa savukaasuvirtaa. Pelkästään havupuuta käyttävillä tehtailla, lasketut savukaasumäärät ovat huomattavan paljon ilmoitettua suurempia. Tehtailla, joissa poltetaan mustalipeitä korkealla kuiva-aineella, teoreettiset savukaasumäärät vastasivat parhaiten ilmoitettuja arvoja.

Tehtaiden ominaissavukaasumäärät vaihtelevat melko paljon riippumatta käytettyjen puulajien prosenttiosuuksista. Taulukosta 6.3 voidaan kuitenkin huomata, että pääsääntöisesti koivun suurempi käyttö tuotannossa näkyy pienemmissä ominaissavukaasumäärissä. Jos ei huomioida soodakattiloille D+E ilmoitettua

savukaasumäärää $5800 \text{ m}^3/\text{ADt}$ kahdelle soodakattilalle, pienin ilmoitettu sekä laskettu savukaasumäärä on kattilalla T, jolla on suurin mustalipeän kuiva-ainepitoisuus.

7 Tiedonkeruu

Soodakattiloiden savukaasumääristä haluttiin kerätä tarkennettuja tietoja kyselyllä, joka lähetettiin 8/2019 kaikille soodakattiloille Suomessa. Tietoja pyydettiin vielä uudestaan. Vastausprosenttiin jäi parantamista, mutta puolelle eli kahdeksalle soodakattilalle kuudestatoista saatiin tarkennettu laskenta (kattilat D, E, F, M, N, O, P ja U).

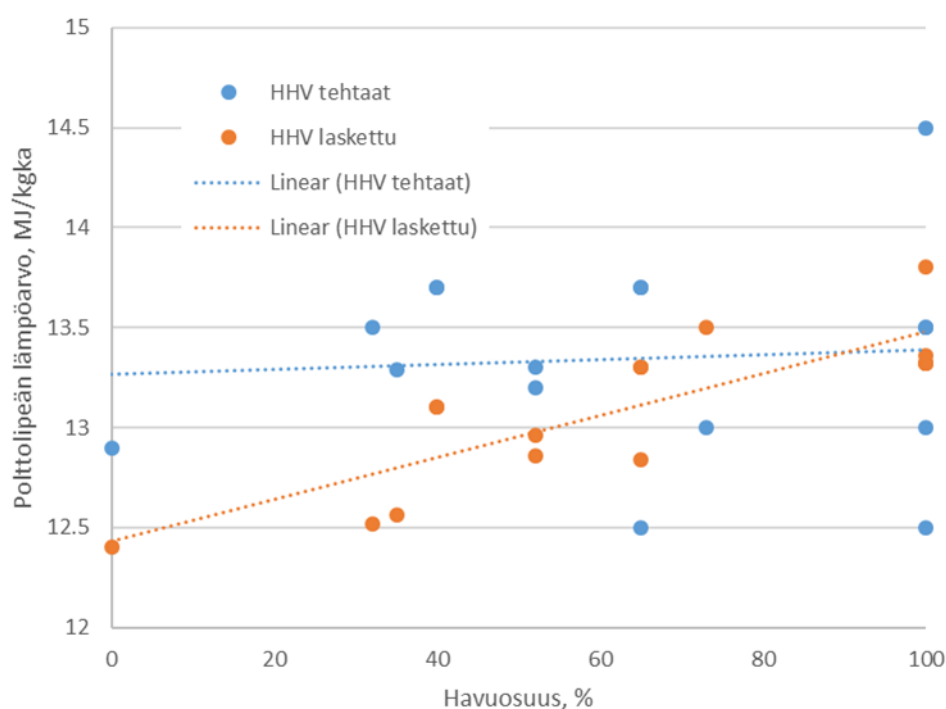
7.1 Savukaasumäärän vertailu kahdeksassa kattilassa

Kooste raportoiduista tiedoista ovat liitteessä. Raportoinnin tueksi on käytetty myös äskeistä Soodakattilayhdistyksen raporttia, ”Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa (2018)”. Taulukossa 7.1 on koottuna 2018 toiminnassa olleet Suomen soodakattilat sekä niille lasketut savukaasumäärät havu-koivuosuuksien avulla.

Taulukko 7.1: Suomen soodakattiloiden lasketut savukaasumäärät 2018

Kattila	Havu [%]	Koivu [%]	Mustalipeän kuiva-aine [%]	HHV (ilmoitettu) [MJ/kgka]	HHV (laskettu) [MJ/kgka]	Savukaasu (laskettu) [m ³ n _{kuiva,6%O2} /ADt]
A	100	0	80	13.5	13.32	8359
B	100	0	80	13.5	13.32	8359
C	65	35	75	12.5	13.30	7561
D	40	60	72	13.7	13.10	7148
E	40	60	72	13.7	13.10	7148
F	100	0	80	12.5	13.36	8600
J	100	0	78	13.0	13.32	8360
K	35	65	82	13.29	12.56	6877
L	65	35	75	13.7	13.30	7561
M	65	35	78	13.7	12.84	6626
N	73	27	77	13.0	13.50	8196
O	52	48	83.5	13.2	12.86	7087
P	100	0	72	14.5	13.80	5704
R	0	100	74	12.9	12.40	6079
T	32	68	82	13.5	12.52	6808
U	52	48	82	13.3	12.96	7287
keskiarvo				13.3	13.1	7359

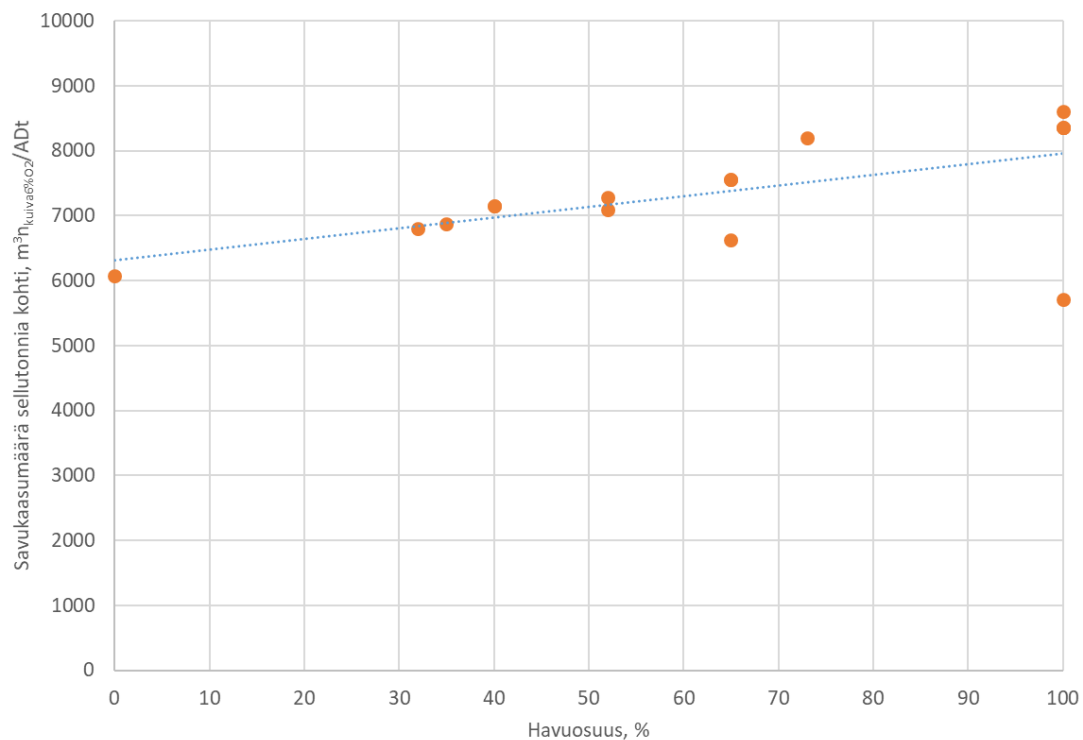
Neljä ensimmäistä saraketta taulukossa 7.1 on mustalipeän polttomenetelmistä ja kaksi viimeistä on tässä raportissa kerätyistä tiedoista. HHV tarkoittaa polttolipeän lämpöarvoa. Laskennalliset mustalipeän lämpöarvot ja aiemmin kerätyt mustalipeän lämpöarvot ovat lähellä toisiaan, kuva 7.1. Kuitenkaan kerätyt lämpöarvot eivät ole voimakkaasti puulajipitoisuuden mukaan korreloivia, toisin kuin laskennalliset. Yleensä kuitenkin kirjallisuudessa lehtipuulipeän lämpöarvo on alhaisempi kuin havulipeän. Koska keräysajankohdasta ei ole tietoa eikä kerätyn arvon edustavuudesta ole selvyyttä, johtopäätöksiä on haastava tehdä.



Kuva 7.1: Polttolipeän lämpöarvo puulajin mukaan.

Laskennallinen savukaasumäärä on esitetty kuvassa 7.2 puulajin funktiona. Kuten saattaa päätellä, savukaasumäärä on selkeästi puulajiin korreloiva. Havulla tulee enemmän savukaasua kuin lehtipuulla. Kuvassa näkyy myös keittotavan (saannon) vaikutus eli samalla havupitoisuudella on eroja savukaasumäärässä.

Valitettavasti raportoidut kuivat savukaasumäärät eivät olleet aivan yksikäsitteisiä kerätyissä tiedoissa. Kuitenkin kuvan 7.2 lineaarinen soviteviiva auttaa yhdistyksen jäseniä arvioimaan mitä kuiva savukaasumäärä voisi kussakin kattilassa olla.



Kuva 7.2: Savukaasumäärä tonnia valkaistua selluloosaa kohti puulajin mukaan.

7.2 Vertailu laskennan ja raportoidun savukaasuviran välillä

Eräs Suomen sellutehdas (kattila T) raportoi keräyksen yhteydessä laajasti omasta savukaasuvirrastaan sekä tehtaan toiminnasta. Siksi on mahdollista tavanomaista paremmin vertailla laskentaa ja mittauksia. Oletusannoilla laskettu kuiva savukaasumäärä on isompi, mutta ero on $\sim 300 \text{ m}^3\text{n}$ eli reilusti pienempi ($< 5\%$) kuin mittauksen mukainen savukaasumäärä. Tämä tarkoittanee että jos lasketaan oikeilla luvuilla saadaan mittauksen mukainen savukaasumäärä.

Taulukko 7.2: Joitain pääparametrejä, kattila T, ajohapessa

Muuttuja	Laatu	Mitattu	Laskettu
Savukaasumäärä (kuiva)	m ³ n/kgka	4.35	4.81
Savukaasumäärä (märkä)	m ³ n/kgka	5.31	5.51
Savukaasu sellutonnin kohti (kuiva)	m ³ n/ADt	6983	7298
Savukaasu sellutonnin kohti (märkä)	m ³ n/ADt	8519	8351

On huomattava, että tässä soodakattilassa on pesuri, jolloin mitattu märkä savukaasumäärä laskee (vettä lauhtuu pesurissa) verrattuna laskennalliseen märkään savukaasumäärään (vesihöyry savukaasuissa poistuu lauhtumattomana). Edelleen on korostettava, että märän, lauhtuvan savukaasun mittaukset ovat erittäin haastavia.

7.3 Savukaasumäärä ja NO_x

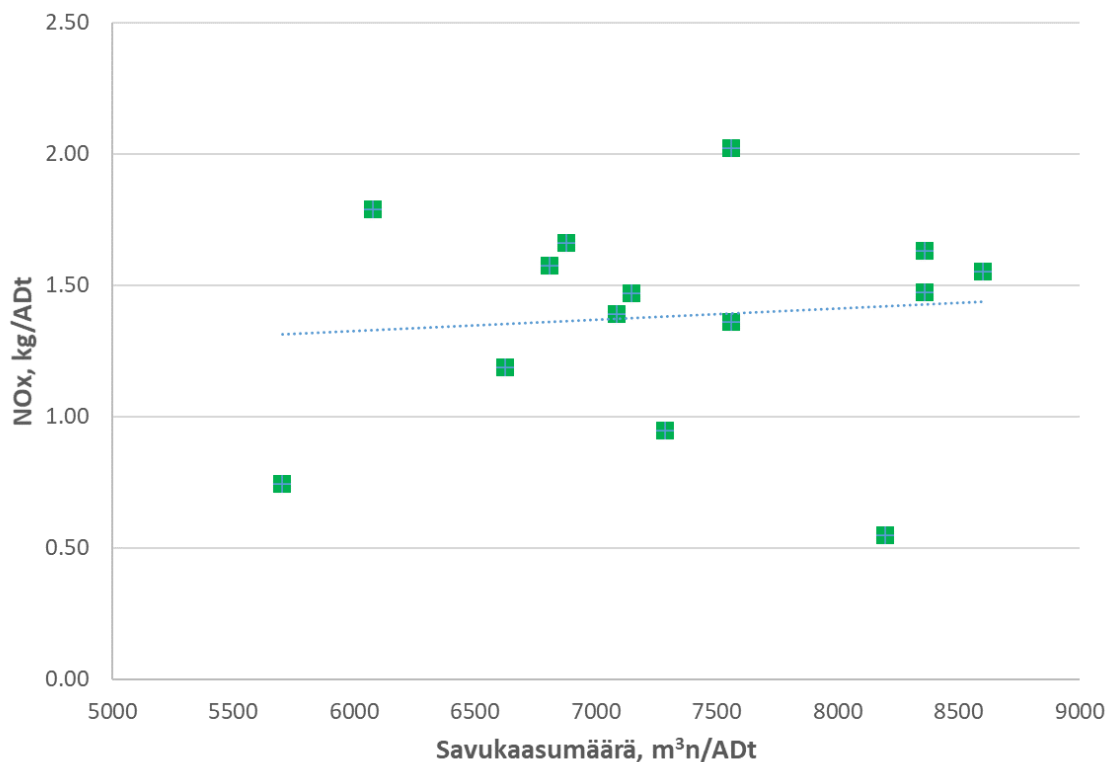
Ympäristötyöryhmän ehdotuksesta tarkasteltiin vielä uusimpia savukaasupäästöjä ja vertailtiin niitä laskettuihin päästöihin savukaasumäärän avulla, Taulukko 7.3.

Taulukko 7.3: Suomen soodakattiloiden lasketut päästöt ja savukaasumäärät

Kattila	Havu [%]	Koivu [%]	Mustalipeän kuiva-aine [%]	NO _x (ilmoitettu) [kg/ADt]	NO _x (jos 200) [kg/ADt]	Savukaasu (laskettu) [m ³ n _{kuiva,6%O₂} /ADt]
A+B	100	0	80	1.63	1.67	8359
C	65	35	75	1.36	1.51	7561
D+E	40	60	72	1.47	1.43	7148
F	100	0	80	1.55	1.72	8600
J	100	0	78	1.47	1.67	8360
K	35	65	82	1.66	1.38	6877
L	65	35	75	2.02	1.51	7561
M	65	35	78	1.19	1.33	6626
N	73	27	77	0.55	1.64	8196
O	52	48	83.5	1.39	1.42	7087
P	100	0	72	0.75	1.14	5704
R	0	100	74	1.79	1.22	6079
T	32	68	82	1.58	1.36	6808
U	52	48	82	0.95	1.46	7287
keskiarvo						7359

Taulukossa 7.3 on käytetty ilmoitettuja savukaasupäästöjä vuodelta 2018, sarake NOx (ilmoitettu). Ilmoitettu NOx on koko tehtaan NOx. Sinä soodakattilan NOx päästöihin on lisätty meesauunin NOx sekä mahdollisesti erillisen hajukaasukattilan NOx. Niitä vertailtiin sellaiseen päästöön, joka saataisiin, jos kullakin kattilalla olisi ollut suurin BAT päästötaso 200 mg/m³n, sarake NOx (jos 200). Lähes kaikissa tapauksissa laskennallinen päästö oli isompi kuin raportoitu, mikä tarkoittaa, että soodakattiloiden NOx on alempi kuin ylin BAT pitoisuusraja.

Ilmoitetulla päästödatalla voidaan kuitenkin testata saatuja oletuksia. Ilmoitettu NOx (kgNO₂/ADt) on esitetty savukaasumäärän suhteessa, kuva 7.3. Kuten oletettiin, niin suurempi soodakattilan savukaasumäärä tuotettua sellutonnia kohti näyttäisi korreloivan tehtaan korkeamman NOx päästön kanssa. Epävarmuus on kuitenkin korkea, koska soodakattilan savukaasumäärä vaikuttaa vain soodakattilan NOx määrään.



Kuva 7.3: 2018 ilmoitettu NOx savukaasumäärän mukaan.

7.4 Haasteita tiedonkeruussa

Yleisesti tiedonkeruu osoittautui todella haasteelliseksi. Keräysaika venyi kevästä 2019 syksyyn 2019 eikä kaikkien tehtaiden kanssa päästy keskustelemaan raportoitujen arvojen edustavuudesta. Kullakin tehtaalla soodakattilan savukaasuvirta esitetään raporteissa, mutta sen yksiköstä on haasteellista ottaa selvää. Yhtenäistä raportointia savukaasuvirrasta ei tehdä. Olisi ehkä ollut selvempää, että olisi kerätty yhtenveto kerran vuodessa riippumattoman tahon tekemistä tarkoista mittauksista savukaasuista, missä mm. tärkeimmät päästömittaukset NO_x ja SO_x kalibroidaan.

Savukaasumäärän raportoinnissa on siis todella iso haaste se, että pitää erittäin tarkasti miettiä mikä seuraavista savukaasuvirroista raportoidaan.

- | | |
|---|-------------------------|
| – kuiva savukaasuvirta nimellisolosuhteissa, NTP | $m^3n(\text{kuivaa})/s$ |
| – kostea savukaasuvirta nimellisolosuhteissa, NTP | $m^3n(\text{kostea})/s$ |
| – kuiva savukaasuvirta todellisissa olosuhteissa | $m^3(\text{kuivaa})/s$ |
| – kostea savukaasuvirta todellisissa olosuhteissa | $m^3(\text{kostea})/s$ |
| – kuiva savukaasuvirta nimellisolosuhteissa, NTP, 6% O ₂ | $m^3n(\text{kuivaa})/s$ |
| – kostea savukaasuvirta nimellisolosuhteissa, NTP, 6% O ₂ | $m^3n(\text{kostea})/s$ |
| – kuiva savukaasuvirta todellisissa olosuhteissa, ~3% O ₂ | $m^3(\text{kuivaa})/s$ |
| – kostea savukaasuvirta todellisissa olosuhteissa, ~3% O ₂ | $m^3(\text{kostea})/s$ |

Kun puhutaan ominaissavukaasumäärästä paljon sotkua aiheuttaa juuri kuiva- ja kostea savukaasu, sekä päästöraportoinnin vaatimus mittaushappipitoisuuden korjaamiseen raportointihappipitoisuuteen, esim. 3% tai 6% O₂ kuivissa.

Vuotojen takia happipitoisuus nousee kohti piippua, jossa happipitoisuus on tyypillisesti suurin ja siten suurin virtausmäärä. On huomattava, että jos pitoisuus ja savukaasuvirtaus raportoidaan samassa kohdassa ja samassa happipitoisuudessa ei virhettä päästöjen massavirrassa tule.

7.5 Haasteita laskennassa

Selkeä haaste tehdyssä tiedonkeruussa on se, että talteenottohenkilöstön piti täyttää kupongissa tietoja kuten saanto, jotka kuuluvat enemmän kuitulinjan henkilöstön tietotaidon piiriin.

Toimitettuun tietojenkeruuseen oli päässyt virheellistä dataa joka onneksi ei vaikuttanut savukaasumääriin. Ligniinin lämpöarvo oli laskennassa sama excel virheen takia. Tämä oli onneksi helppo korjata raportoituhiin tuloksiin. Oikea ligniinin lämpöarvodata on esitetty Taulukossa 5.1 ja on oikein raportin ohessa toimitetussa excelissä ja liitteessä B.

Vaikutus oli, että havumustalipeän lämpöarvo oli noin 1 MJ/kgka liian korkea. Koivumustalipeän lämpöarvo oli oikein. Vastaavasti kokonaislämpömäärä kattilaan oli liian korkea riippuen havuosuudesta. Savukaasun ja ilman massavirrat olivat oikein.

8 Yhteenveto

Lähtökohtana työlle oli Suomen Soodakattilayhdistyksen tarve selvittää eri puulajien käytön vaikutuksia muodostuviin ominaissavukaasuihin ja päästöjen määrään. Työn tavoitteena oli selvittää soodakattilan tyypilliset savukaasumäärät eri puulajeilla sekä tarkistaa laskennallisesti Suomen soodakattiloiden ilmoittamat savukaasumäärät.

Teoriaosuudessa tarkasteltiin soodakattiloita sekä niiden toimintaa ja tehtäviä yleensä. Lisäksi työssä tarkasteltiin eri puulajien eroja sekä niiden vaikutusta selluloosan keittoon ja syntyvään mustalipeään. Laskennallisessa osuudessa määritettiin ominaissavukaasumäärä keiton saannon funktiona männylle sekä koivulle. Lisäksi laskettiin teoreettiset savukaasumäärät Suomen sellutehtaille käyttäen kaikille tehtaille samoja keiton arvoja.

Soodakattiloiden kirjallisuustarkastelun, kerätyn tiedon sekä laskennan tuloksien perusteella muodostuvissa savukaasumäärissä voitiin havaita selvä ero männyn ja koivun välillä. Ominaisavukaasumäärän erot tulisi ottaa myös tarkemmin huomioon päästötarkastelussa käytettäessä eri puulajeja. Suurempi soodakattilan savukaasumäärä tuotettua sellutonna kohti näyttäisi korreloivan tehtaan korkeamman NO_x päästön kanssa. Todellisilla keiton ominaisuuksilla työssä esitettyä laskentamenetelmää voitaisiin hyödyntää soodakattiloiden savukaasumittausten tarkistamisessa, varsinkin ennen seuraavaa raportointikierrosta.

Tarkka savukaasumäärän tunteminen on hyvin tärkeää soodakattiloiden ympäristötarkastelun näkökulmasta, joten savukaasujen määrittystä tulee jatkossakin kehittää. Kun tunnetaan soodakattiloiden todelliset ominaissavukaasumäärät, voitaisiin myös päästötavoitteita kohdentaa paremmin eri puulajeja käyttäville tehtaille.

Viitteet

- Barynin, Jan A. and Dickinson, J. A., 1985, Considerations for the uprating of recovery boilers. Proceedings of 1985 International Chemical Recovery Conference, New Orleans, Louisiana, Book 1, pp. 49–53.
- Burton, Dave, 2000, Practical experiences with ABB recovery boilers. UEF Conference on Behavior of Inorganic Materials in Recovery Boilers, Bar Harbor, Maine, 4 - 9 June 2000. United Engineering Foundation, 28 p.
- European Commission, 2015, Best Available Techniques (BAT), Reference document for the Pulp and Paper Industry. JRC Science and Policy Report [e-document]. [retrieved June 13 2017]. From: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>
- Euroopan komissio, 2014, Komission täytäntöönpanopäätös, annettu 26 päivänä syyskuuta 2014, Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisten parhaita käytettävissä olevia tekniikoita (BAT) koskevien päätelmien vahvistamisesta massan, paperin ja kartongin tuotantoa varten (tiedoksiannettu numerolla C(2014) 6750) (2014/687/EU). *Euroopan unionin virallinen lehti*, 30.9.2014, L 284/76–L 284/126
- Finnish Forest Industry, 2017, [online]. [retrieved December 19 2017]. From: <http://www2.forestindustries.fi/statistics/tilastokuviot/Energy/Forms/DispForm.aspx?ID=81&RootFolder=%2fstatistics%2ftilastokuviot%2fEnergy%2fJulkinen%2dEN&Source=http%3A%2F%2Fwww2%2Eforestindustries%2Efi%2Fstatistics%2Ftilastokuviot%2FEnergy%2FForms%2FAllItems%2Easpx>:
- La Fond, John F.; Verloop, Arie and Jansen, Johan H., 1993, Recovery boiler fireside capacity: an update of theory and practice. *Tappi Journal*, Vol. 76, No. 9, September 1993, pp. 107–113.
- Frederick, James Wm., 1997, Black Liquor Properties. in *Kraft Recovery Boilers*. Atlanta, Tappi Press, 381 p. ISBN 0962598593.
- Gustafsson, Jan; Alén, Raimo; Engström, Johan; Korpinen, Risto; Kuusisto, Petteri; Leavitt, Aaron; Olsson, Krister; Piira, Jussi; Samuelsson, Anders and Sundquist, Jorma, 2008, Pulping. in *Chemical Pulping part 1, Papermaking Science and Technology vol 6*. Porvoo. Paperi ja Puu Oy. 748 p. ISBN 9789525216417
- Haaga, Kari; Vettenranta, Aino and Mansikkasalo, Jarmo, 2017, XXL size recovery boilers, present status and future prospects. Proceedings International Chemical Recovery Conference 2017, May 24-26, 2017, Halifax (NS), Canada, 10 p. ISBN 9781772890037.

- Haaga, Kari, 2014, XXL recovery boilers, how we developed them. in Vakkilainen, Esa; Lampinen, Päivi and Nieminen, Markus, Eds. Continuous development of recovery boiler technology–50 years of cooperation in Finland. Vantaa, 135 p.
- Heinola, Marja and Salmenoja, Keijo, 2014, High energy recovery boilers. in Vakkilainen, Esa; Lampinen, Päivi and Nieminen, Markus, Eds. Continuous development of recovery boiler technology–50 years of cooperation in Finland. Vantaa, 135 p.
- Juvonen, Tuukka, 2004, Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa. Suomen Soodakattilayhdistys ry (Finnish Recovery Boiler Committee), Report 3/2004, 3.5.2004, 80 p.
- Järvinen, Mika; Kankkunen, Ari and Miikkulainen, Pasi, 2016, Controlling the Droplet Size and Initial Velocity of Flashing Black Liquor Sprays. Proceedings 2016 Pulping, Engineering, Environmental, Recycling, Sustainability (PEERS) Conference, 9 p.
- Lindberg, Andreas, 2010, NOx-päästöt soodakattilasta 6.9.2010. (16A0913-E0116) Suomen Soodakattilayhdistys r.y. (Finnish Recovery Boiler Committee), Report 8/2010, 22 p.
- Luostarinen, Kari; Vakkilainen, Esa K.; Cardoso, Marcelo; Matheus de Almeida, Gustavo and Hamaguchi, Marcelo, 2018, Variation of recovery boiler NOx-emissions based on wood species, boiler age and other operating parameters. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, Vol. 7, No. 3, pp. 23–30.
- Maakala, Viljami and Miikkulainen, Pasi, 2015, Dimensioning a recovery boiler furnace using mathematical optimization. *Tappi Journal*, Vol. 14, No. 2, February 2015, pp. 119–129.
- Maakala, Viljami; Järvinen, Mika, and Vuorinen, Ville, 2017, Mixing of high momentum flux jets with a confined crossflow: computational analysis and applications to recovery boiler air systems. Proceedings International Chemical Recovery Conference 2017, May 24–26, 2017, Halifax (NS), Canada, 10 p. ISBN 9781772890037.
- Sixta, Herbert; Potthast, Antje and Krottschek, Andreas W., 2006, Chemical pulping. In *Handbook of Pulp*, edited by Herbert Sixta, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 978 p. ISBN 3527309993.
- Vakkilainen, Esa. 2000. Chemical recovery. In: *Papermaking Science and Technology Book 6B; Chemical Pulping*, Jyväskylä, Fapet Oy, p.7.
- Vakkilainen, Esa, 2005, Kraft recovery boilers–Principles and practice. Suomen Soodakattilayhdistys r.y., (Finnish Recovery Boiler Committee), Valopaino Oy, Helsinki, Finland, 246 p. ISBN 9529186037.

- Vakkilainen, Esa, 2007, Recovery boiler liquor spraying practices. International Chemical Recovery Conference May 29-June 1, 2007, Quebec City, QC, Canada, 6 p.
- Wallén, Jonas; Viiala, Juhani and Björkström, Ingvar, 2002, Operational performance of Billerud Gruvon's new recovery boiler with environmental friendly solutions. Proceedings of 2002 TAPPI Fall Technical Conference, September 8 - 11, San Diego, Ca, 10 p.
- Walsh, Alan R. and Srandell, Olof, 1992, Use of design and operating data to determine recovery boiler upgrade potential. Proceedings of 1992 International Chemical Recovery Conference, Seattle, Washington, June 7-11, pp. 421–428.
- Willför, Stefan; Alén, Raimo; van Dam, Jan; Liu, Zhiming and Tähtinen, Miia, 2011, Raw Materials. in Chemical Pulping part 1, Papermaking Science and Technology vol 6. Porvoo. Paperi ja Puu Oy. 748 p. ISBN 9789525216417.

Liite A: Kyselykaavake

Pyydetin täyttämään datasivu

Keitto

Keitettävä puulaji

Keittomäärät tyypillisesti

Keiton saanto

Valkoliipeä

Sulfiditeetti

Kaustisiteetti

Reduktio

Kattila

Kuiva-aine

Happipitoisuus

Mitattu savukaasumäärä (kattilan mittaukset)

Raportoitu savukaasumäärä (päästöraportti)

Kommentti

Havu

60 %

45 %

Koivu

40 %

51 %

35 %

80 %

94 %

35 %

80 %

94 %

75 %

3 %

4.5 m³n/kgka

3.5 m³n/kgka

75 %

3 %

4.2 m³n/kgka

3.2 m³n/kgka

Mustaliipeän lämpöarvo

15132

**kJ/kg
MLka**

13448

kJ/kg MLka

Lämpö soodakattilaan

26.787 GJ/t sellua

19.545 GJ/t sellua

Mustaliipeän kuva-aine sellua kohti

1.70

tDS/Adt

1.38

tDS/Adt

Savukaasuvurta

Havu

4.79 m³n/kgka

4.18 m³n/kgka

7400 m³n/Adt

8472 m³n/Adt

Koivu

4.20 m³n/kgka

3.63 m³n/kgka

5271 m³n/Adt

6099 m³n/Adt

Keskimäärin

Savukaasun happi ajotilassa (kuiva)

3.00 %

Savukaasun happi ajotilassa (märkä)

2.61 %

Savukaasumäärä (märkä)

4.42 m³n/kgka

Raportoitu savukaasumäärä

4.38 m³n/kgka

Mitattu savukaasumäärä

3.38 m³n/kgka

Savukaasu sellutonnin kohti (kuiva)

6367 m³n/Adt

Savukaasu sellutonnin kohti (märkä)

7314 m³n/Adt

Liite B: Laskentasiivu

Laskentasiivun yhteenveto

<u>Soodakattilan savukaasulaskenta</u>				
Muuttujat:				
Tulokset:				
Keiton parametrit (alkuarvot)				
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 sellua		
Lauhtumattomien kaasujen tuotanto keitossa	3	% puusta		
Rikin määrä lauhtumattomissa kaasuissa	2	kg/t sellua		
Valkoliipeä				
Aktiivinen alkaliannos, Na ₂ O-% puusta	18.6	%	24.0	NaOH-% puusta
Valkoliipeän sulfiditeetti	35	%		
Valkoliipeän kuiva-ainepitoisuus (väkevyys)	15	% jolla		
Kaustisoituminen	80	%		
Valkoliipeän reduktio	94	%		
Mustaliipeän kuiva-ainepitoisuus	80	%		
Hapettunut valkoliipeä				
Hapettuneen valkoliipeän käyttö happivalkaisussa	200	kg/t sellua		
Metanolin muodostuminen happivalkaisussa	0.2	kg/t sellua		
Lämpöarvo	14383	kJ/kg Mlka		
Lämpö soodakattilaan	25.461	GJ/t valkaistu sellu		
Lämpö soodakattilaan	0.796	GJ/s		
Massavirta	5088.2	tka/24h		
Massavirta	58.9	kgka/s		

Savukaasuvirta				
Savukaasut 1.2	4.46	m ³ n/kgds		
Kuivat savukaasut	3.94	m ³ n(dry)/kgds		
Savukaasuvirta (kuiva)	6966	m ³ n/Adt		
Savukaasuvirta (märkä)	7890	m ³ n/Adt		
Orgaaniset yhdisteet				
Ilmakuivattua valkaistua sellua		2880	t/24h	
Kuivattua valkaistua sellua		2592	t/24h	
Kuivaa valkaisuamatonta sellua		2700	t/24h	
Kuivaa puuta tarvitaan		6000	t/24h	
Puun tarve 1000 kg valkaistun sellun tuottamiseen		2222	kg/t sellua	
Häviöt haihtuvina (sisältäen TRS-yhdisteet)		67	kg/t sellua	
TRS-yhdisteiden häviöt (metyylimerkaptania)		3	kg/t sellua	
Puun happojen neutraloinnissa syntyvä vesi		100	kg/t sellua	
Orgaaniset yhdisteet mustalipeässä		1157	kg/t sellua	
Orgaaniset yhdisteet sellussa		995	kg/t sellua	
Puun ligniini valmistettaessa 1000 kg sellua		600	kg/t sellua	
Ligniini valkaisuamattomassa sellussa		42	kg/t sellua	
Mustalipeän sisältämä ligniini		558	kg/t sellua	
Mäntyöljy pihkasta ja rasvahapoista		24	kg/t sellua	
Mäntyöljyn jäännös		0	kg/t sellua	
Mäntyöljyn talteenotto		19	kg/t sellua	
Mäntyöly mustalipeässä		5	kg/t sellua	
Muiden orgaanisten yhdisteiden muodostuminen		89	kg/t sellua	
Muut orgaaniset yhdisteet selluun		1	kg/t sellua	
Muut orgaaniset yhdisteet mustalipeään		88	kg/t sellua	
Orgaaniset hapot mustalipeään		507	kg/t sellua	
<u>Orgaaniset ainekset yhteensä mustalipeässä</u>		<u>1157</u>	kg/t sellua	
Ligniinin lämpöarvo		14116	kJ/kg sellua	
Pihkan ja rasvahappojen lämpöarvo		176	kJ/kg sellua	
Orgaanisten happojen lämpöarvo		6666	kJ/kg sellua	
Muiden orgaanisten yhdisteiden lämpöarvo		1624	kJ/kg sellua	
Orgaanisten yhdisteiden lämpöarvo yhteensä		<u>22582</u>	kJ/kg sellua	

Epäorgaaniset yhdisteet				
Valkoliipeä				
Aktiivinen alkaaliannos, NaOH-% kuivasta puusta		24	%	
Aktiivinen alkaali kg/t valkais. sellua, Na ₂ O		413	kg/t sellua	
Aktiivinen alkaali kg/t valkaisem. sellua, NaOH		529	kg/t sellua	
NaOH lataus Na ₂ O:na		269	kg/t sellua	
NaOH lataus NaOH:na		347	kg/t sellua	
Na ₂ S lataus Na ₂ O:na		145	kg/t sellua	
Na ₂ S lataus NaOH:na		187	kg/t sellua	
Aktiivisen alkalin konsentraatio, Na ₂ O		113	g/l	
Aktiivisen alkalin konsentraatio, NaOH		146	g/l	
TTA konsentraatio, Na ₂ O		176	g/l	
TTA konsentraatio, NaOH		227	g/l	
Valkoliipeän tiheys		1169	g/l	
Na ₂ CO ₃ valkoliipeässä Na ₂ O:na		54	kg/t sellua	
Na ₂ SO ₄ valkoliipeässä Na ₂ O:na		9	kg/t sellua	
Epäorgaaniset yhdisteet valkoliipeässä yhteensä		<u>641</u>	kg/t sellua	
Epäorgaaniset yhdisteet valkoliipeässä Na ₂ O:na		476	kg/t sellua	
Mustaliipeä				
NaOH mustaliipeässä		123	kg/t sellua	
Orgaanisesti sitoutunut Na mustaliipeässä		129	kg/t sellua	
Na ₂ S mustaliipeässä		175	kg/t sellua	
Na ₂ CO ₃ mustaliipeässä		91	kg/t sellua	
Na ₂ SO ₄ mustaliipeässä		20	kg/t sellua	
Epäorgaaniset yhdisteet mustaliipeässä		<u>539</u>	kg/t sellua	
Epäorgaanisten yhdisteiden (Na₂S) lämpöarvo		2120	kJ/kg sellua	
Epäorgaaniset yhdisteet puussa				
NaOH sellussa		1	kg/t sellua	
Orgaanisesti sitoutunut Na sellussa		1	kg/t sellua	
Na ₂ S sellussa		2	kg/t sellua	
Na ₂ CO ₃ sellussa		1	kg/t sellua	
Na ₂ SO ₄ sellussa		0	kg/t sellua	
Epäorgaaniset yhdisteet sellussa		<u>5</u>	kg/t sellua	
<u>Mustaliipeän kuiva-aineen määrä keitosta</u>		<u>1696</u>	kg/t sellua	

Happivaihe			
Valkaistun massan muodostuminen		960 kg/t sellua	
Epäorgaaniset yhdisteet valkaistussa massassa		6 kg/t sellua	
Orgaaniset yhdisteet valkaistussa massassa		954 kg/t sellua	
Valkaisemattoman sellun häviö valkaisussa		40 kg/t sellua	
Ligniini valkaistussa sellussa		23 kg/t sellua	
Ligniinin liukeneminen valkaisun jäteveteen		19 kg/t sellua	
Metanolin muodostuminen		0.2 kg/t sellua	
Orgaaniset hapot valkaisun jäteveteen		20 kg/t sellua	
<u>Orgaaniset yhdisteet valkaisun jätevedessä</u>		<u>40 kg/t sellua</u>	
Valkoliipeän hapettumisreaktio: $2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$			
Hapettuneen valkoliipeän käyttö happivalkaisussa		200 kg/t sellua	
Hapettumattoman valkoliipeän kuiva-aine		15 %	
Hapettumattoman valkoliipeän kuiva-aine		150 kg/t valkoliipeää	
Hapettumattoman valkoliipeän vesi		850 kg/t valkoliipeää	
Hapettumattoman valkoliipeän Na ₂ S-osuus		28 %	
Hapettumattoman valkoliipeän NaOH-osuus		54 %	
Hapettumattoman valkoliipeän Na ₂ CO ₃ -osuus		14 %	
Hapettumattoman valkoliipeän Na ₂ SO ₄ -osuus		3 %	
Yhteensä		100 %	
Valkoliipeän hapetusreaktio: $2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$			
Na ₂ S tonnissa hapettumatonta valkoliipeää		43 kg/t hapettumatonta valkoliipeää	
Na ₂ S ₂ O ₃ hapettumisreaktiassa		43 kg/t hapettumatonta valkoliipeää	
NaOH muodostuminen hapettumisreaktiassa		22 kg/t hapettumatonta valkoliipeää	
Veden häviö hapettumisreaktiassa		5 kg/t hapettumatonta valkoliipeää	
NaOH hapettuneessa valkoliipeässä		103 kg/1021 kg valkoliipeää	
Na ₂ S ₂ O ₃ hapettuneessa valkoliipeässä		43 kg/1021 kg valkoliipeää	
Na ₂ CO ₃ hapettuneessa valkoliipeässä		22 kg/1021 kg valkoliipeää	
Na ₂ SO ₄ hapettuneessa valkoliipeässä		5 kg/1021 kg valkoliipeää	
Vesi hapettuneessa valkoliipeässä		845 kg/1021 kg valkoliipeää	
Hapettunut valkoliipeä yhteensä		1017 kg	
Happivalkaisussa Na ₂ S ₂ O ₃ hapettuu kokonaan Na ₂ SO ₄			
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} \Rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$			
Happivalkaisun NaOH käyttö tiosulfaatin hapettamiseen		22 kg/1021 kg valkoliipeää	
Happivalkaisun Na ₂ SO ₄ syntyy tiosulfaatin hapettamisessa		78 kg/1021 kg valkoliipeää	
Happivalkaisun H ₂ O syntyy tiosulfaatin hapettamisessa		5 kg/1021 kg valkoliipeää	
Veden ja epäorgaanisten summa valkaisun jäännöksessä		1078 kg	

NaOH happivalkaisun jäännöksessä		15	kg/t sellua	
Na2S2O3 happivalkaisun jäännöksessä		0	kg/t sellua	
Na2CO3 happivalkaisun jäännöksessä		4	kg/t sellua	
Na2SO4 happivalkaisun jäännöksessä		15	kg/t sellua	
Epäorgaaniset yhdisteet yhteensä valkaisun jäteveteen		34	kg/t sellua	
Kuiva-aineet valkaisun jäännöksessä		74	kg/t sellua	
Ligniinin lämpöarvo valkaisun jäännöksessä		492	kJ/kg sellua	
Orgaanisten happojen lämpöarvo valkaisun jäännöksessä		268	kJ/kg sellua	
Na2S2O3 lämpöarvo valkaisun jäännöksessä		0	kJ/kg sellua	
Valkaisun jäännöksen lämpöarvo yhteensä		760	kJ/kg sellua	
Mustalipeän ja valkaisu- ja jäännöksen kuiva-aineet yhteensä		1770	kg/t sellua	
Mustalipeän kokonaislämpöarvo		25461	kJ/kg sellua	
<u>Mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo</u>		<u>14383</u>	kJ/kg mustalipeän ka	
Kuiva-aine kattilaan		1770	kg/t sellua	
Kuiva-aineesta orgaanista		67.63	%	
Mustalipeää kattilaan (kosteaa)		2213	kg/t sellua	
Mustalipeän tiheys		1400	g/l	
<u>Lämpö soodakattilaan</u>		<u>25.46</u>	GJ/t sellua	
		<u>0.796</u>	GJ/s	
	Moolimassat			
Na2O	61.97894	g/mol		
NaOH	39.99707	"		
Alkali konversio NaOH		=	1.2906665	Na2O

LÄHTÖARVOJA YM				
Compounds in liquor and their heating values				
	SI heating value			
ORG. ACIDS FROM CARBOHYDRATES				
softwood (Pine)	13155	kJ/kg		
softwood (Spruce)	13340	kJ/kg		
hardwood (Birch)	13555	kJ/kg		
Hardwood (Euca)	13555	kJ/kg		
LIGNIN				
softwood (Pine)	25300	kJ/kg		
softwood (Spruce)	26900	kJ/kg		
hardwood (Birch)	25110	kJ/kg		
Hardwood (Euca)	25110	kJ/kg		
ivat arvot ovat:				
it smaller				
e bit larger)				
softwoodlignin		26377	kJ/kg	
hardwoodlignin		24702	kJ/kg	
Acids from carbohydrates		17585	kJ/kg	
RESINS				
rosins and fatty acids	36710	kJ/kg		
OTHER ORGANIC COMPOUNDS				
other organic compounds	18455	kJ/kg		
INORGANIC SUBSTANCES				
Na ₂ S ₂ O ₃	5790	kJ/kg		
Na ₂ S	12090	kJ/kg		
Na ₂ SO ₄	0	kJ/kg		
NaOH	0	kJ/kg		
Na ₂ CO ₃	0	kJ/kg		
Others	0	kJ/kg		
SMELLY GASES AND VOLATILES				
CH ₃ SH	26100	kJ/kg		
CH ₃ SCH ₃	30900	kJ/kg		
CH ₃ SSCH ₃	23600	kJ/kg		
methanol	22300	kJ/kg		
turpentine	29200	kJ/kg		
REACTION HEATS	465	MJ/t pulp		

Liite C: Saadut vastaukset

		A	B	C	D	E	F
		<i>Havu</i>	<i>Havu</i>	<i>Havu</i>	Havu	Havu	Havu
Mustalipeän lämpöarvo	kJ/kg MLka	14383	14383	14383	14421	14421	14429
Lämpö soodakattilaan	GJ/ADt	25.46	25.46	25.46	25.37	25.37	26.20
Mustalipeää	tDS/Adt	1.70	1.70	1.70	1.68	1.68	1.74
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	4.46	4.46	4.52	4.60	4.60	4.47
Savukaasu 1.2 (kuiva)	m ³ n/kgka	3.94	3.94	3.94	3.95	3.95	3.95
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	6966	6966	6966	6940	6940	7167
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	7890	7890	8010	8085	8085	8115
Happipitoisuus	%	3.00	3.00	3.00	5.80	5.80	2.00
Mitattu savukaasumäärä	m ³ n/ADt	4.20	4.20	4.20	4.80	4.80	4.25
Raportoitu	m ³ n/ADt	3.20	3.20	3.20	4.80	4.80	3.50
		<i>Koivu</i>	<i>Koivu</i>	<i>Koivu</i>	Koivu	Koivu	Koivu
Mustalipeän lämpöarvo	kJ/kg MLka	13018	13018	13018	13225	13225	13680
Lämpö soodakattilaan	GJ/ADt	18.92	18.92	18.92	19.74	19.74	20.51
Mustalipeää	tDS/Adt	1.38	1.38	1.38	1.42	1.42	1.42
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	3.98	3.98	4.05	4.18	4.18	4.21
Savukaasu 1.2 (kuiva)	m ³ n/kgka	3.49	3.49	3.49	3.55	3.55	3.70
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	5066	5066	5066	5301	5301	5545
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	5783	5783	5881	6235	6235	6305
Happipitoisuus	%	3.00	3.00	3.00	5.80	5.80	2.20
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	4.33	4.33	4.24	5.00	5.00	4.47
Raportoitu	m ³ n/kgka	4.50	4.50	4.40	4.80	4.80	4.30
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	6966	6966	6301	5957	5957	7167
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	7890	7890	7265	6975	6975	8115

		J	K	L	M	N	O
		Havu	Havu	Havu	Havu	Havu	Havu
Mustalipeän lämpöarvo	kJ/kg MLka	14383	14383	14383	14256	14990	14380
Lämpö soodakattilaan	GJ/ADt	25.46	25.46	25.46	23.65	24.75	23.80
Mustalipeää	tDS/ADt	1.70	1.70	1.70	1.58	1.64	1.58
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	4.54	4.43	4.52	4.45	4.77	4.45
Savukaasu 1.2 (kuiva)	m ³ n/kgka	3.94	3.94	3.94	3.89	4.14	3.93
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	6966	6966	6966	6455	6830	6505
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	8036	7847	8010	7384	7873	7368
Happipitoisuus	%	3.00	3.00	3.00	7.00	4.60	2.80
Mitattu savukaasumäärä	m ³ n/ADt	4.20	4.20	4.20	4.17	0.00	3.90
Raportoitu	m ³ n/ADt	3.20	3.20	3.20	4.15	0.00	3.90
		Koivu	Koivu	Koivu	Koivu	Koivu	Koivu
Mustalipeän lämpöarvo	kJ/kg MLka	13018	13018	13018	13026	13242	13180
Lämpö soodakattilaan	GJ/ADt	18.92	18.92	18.92	18.40	19.20	16.82
Mustalipeää	tDS/ADt	1.38	1.38	1.38	1.34	1.38	1.20
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	4.00	3.95	4.05	4.02	4.16	4.03
Savukaasu 1.2 (kuiva)	m ³ n/kgka	3.49	3.49	3.49	3.49	3.56	3.53
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	5066	5066	5066	4925	5162	4510
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	5821	5747	5881	5680	6025	5143
Happipitoisuus	%	3.00	3.00	3.00	7.00	4.60	2.80
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	4.41	4.01	4.24	5.24	5.09	4.16
Raportoitu	m ³ n/kgka	4.50	4.31	4.40	4.16	4.92	3.90
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	6966	5731	6301	5522	6830	5906
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	8036	6482	7265	6344	7873	6700

		P	R	T	U		
		Havu	Havu	Havu	Havu		
Mustalipeän lämpöarvo	kJ/kg MLka	14485	14383	14383	14531		
Lämpö soodakattilaan	GJ/ADt	17.37	25.46	25.46	23.99		
Mustalipeää	tDS/Adt	1.12	1.70	1.70	1.58		
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	4.63	4.54	4.43	4.48		
Savukaasu 1.2 (kuiva)	m ³ n/kgka	3.96	3.94	3.94	3.98		
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	4754	6966	6966	6565		
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	5549	8036	7847	7391		
Happipitoisuus	%	3.00	3.00	3.00	3.20		
Mitattu savukaasumäärä	m ³ n/ADt	4.20	4.20	4.20	4.49		
Raportoitu	m ³ n/ADt	3.20	3.20	3.20	3.20		
		Koivu	Koivu	Koivu	Koivu		
Mustalipeän lämpöarvo	kJ/kg MLka	13018	13018	13018	13318		
Lämpö soodakattilaan	GJ/ADt	18.92	18.92	18.92	18.72		
Mustalipeää	tDS/Adt	1.38	1.38	1.38	1.33		
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	4.05	4.06	3.95	4.05		
Savukaasu 1.2 (kuiva)	m ³ n/kgka	3.49	3.49	3.49	3.58		
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	5066	5066	5066	5027		
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	5881	5902	5747	5694		
Happipitoisuus	%	3.00	3.00	3.00	3.20		
Savukaasu 1.2 (märkä)	m ³ n/kgka	4.50	3.95	3.99	4.27		
Raportoitu	m ³ n/kgka	4.50	4.20	4.30	4.49		
Savukaasu (kuiva)	m ³ n/ADt	4754	5066	5674	6073		
Savukaasu (märkä)	m ³ n/ADt	5549	5902	6419	6848		

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY, RAPORTTISARJA

- 1/2019 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 24.1.2019, esitelmät
Scandic Laajavuori, Jyväskylä, Metsä Fibre Oy, Äänekosken Biotuotetehdas
(16A0913-E0194) 24.1.2019
- 2/2019 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2018
(16A0913-E0195) 11.4.2019
- 3/2019 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Pöytäkirja. Vuosikokous 11.4.2019, Lapland Hotels Bulevardi, Helsinki
(16A0913-E0196) 11.4.2019
- 4/2019 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 31.10.2019
Sokos hotelli Presidentti, Helsinki (16A0913-E0197) 31.10.2019
- 5/2019 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa 2018
Esa Vakkilainen, LUT-yliopisto
(16A0913-E0198) 1.11.2019
- 6/2019 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Non-process elements in the recovery cycle of six Finnish kraft pulp mills
Camilla Karlemo, Åbo Akademi
(16A0913-E0199) 1.11.2019
- 7/2019 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for
predicting NOx emission formation in recovery boilers
Markus Engblom, Åbo Akademi
(16A0913-E0200) 1.11.2019

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY, RAPORTTISARJA

- 1/2020 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 23.1.2020, esitelmät
Sokos hotelli Lappee, Lappeenranta, UPM-Kymmene Oyj, Kaukaan tehtaat
(16A0913-E0201) 23.1.2020
- 2/2020 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Sulakourujen materiaalitutkimus
Sanni Yli-Olli, Satu Tuurna, Aino Mäntyranta, Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy
(16A0913-E0202) 18.2.2020
- 3/2020 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2019
(16A0913-E0203) 23.9.2020
- 4/2020 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Biolietteen polton vaikutukset soodakattilassa ja lipeälinjalla
Lipeätyöryhmä
(16A0913-E0204) 29.9.2020
- 5/2020 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Savukaasumäärän laskenta Suomen soodakattiloissa
Esa Vakkilainen, Kari Luostarinen, Simo Lyytinen, LUT-yliopisto
(16A0913-E0205) 29.9.2020