

**HAIHTUVAT
ORGAANISET YHDIS-
TEET (VOC) MASSA- JA
PAPERITEOLLISUU-
DESSA**

Elokuu 1996

Metsäteollisuus ry
Elokuu 1996

VAIN OMAAN KÄYTTÖÖN

HAIHTUVAT ORGAANISET YHDISTEET (VOC) MASSA- JA PAPERITEOLLISUUDESSA

Veera Ailasmaa

TIIVISTELMÄ

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Volatile Organic Compounds, VOC) ovat yhdisteitä, jotka voivat typenoksidien kanssa reagoidessaan muodostaa valokemiallisia hapettimia kuten otsonia. VOC-yhdisteisiin ei yleensä lueta mukaan metaania. Otsoni on haitallista sekä kasvillisuudelle että ihmisen terveydelle.

VOC-päästöjä syntyy erityisesti liikenteessä sekä liuottimia käyttävässä teollisuudessa. Suomessa liikenteestä aiheutuu yli puolet kaikista ihmisen toiminnasta peräisin olevista VOC-päästöistä. Liuottimien käytöstä syntyy noin neljännes ihmisen toimista peräisin olevista VOC-yhdisteistä. Rajoittamistoimet ovatkin ainakin toistaiseksi keskittyneet näihin toimintoihin. VOC-päästöt ovat olleet huomion kohteena suhteellisen vähän aikaa verrattuna esimerkiksi rikkipäästöihin, mutta ympäristönsuojelun ja ympäristölainsäädännön kehittyessä VOC-päästötkin ovat nousseet entistä enemmän esille.

Sellu- ja paperiteollisuuden prosesseissa syntyy myös VOC-yhdisteitä. Määrät ovat kuitenkin esimerkiksi liuotinteollisuuteen verrattuna pieniä, eikä niihin ole toistaiseksi kiinnitetty suurta huomiota. Paperikoneet, ruskean massan pesu, happidelignifointi, sulan liuotus ja suorakosketushaihduttimella varustetut soodakattilat ovat suurimmat VOC- ja HAP- (Hazardous Air Pollutant, vaarallinen ilmaa pilaava yhdiste) yhdisteiden lähteet. Suurin osa sellu- ja paperiteollisuuden VOC-päästöistä on metanolia. Metanolipäästöihin vaikuttavat lähinnä poistokaasujen virtausnopeus sekä erilaisten pesu- ja kiertovesien metanolipitoisuudet. Tehtaan vesikiertoja suljettaessa erilaisia suodoksia ja lauhteita käytetään prosessissa uudelleen esimerkiksi pesuvesinä. Suodoksissa ja lauhteissa on kuitenkin yleensä myös metanolia, jolloin prosessissa olevan metanolin määrän lisääntymisen myötä myös päästöt voivat kasvaa.

VOC-yhdisteiden päästöjä voidaan vähentää korvaamalla VOC-yhdisteitä sisältäviä materiaaleja haitattomammilla tuotteilla, prosessi- ja laitemuutoksilla sekä erilaisilla poistokaasujen puhdistustekniikoilla. Puhdistustekniikoita ovat polttotekniikat, kuten terminen ja katalyyttinen poltto sekä soihdut, sekä talteenottavat tekniikat, kuten adsorbointi, kondensointi, absorbointi ja biosuodatus. Puhdistustekniikan valinta riippuu käsiteltävän virran ominaisuuksista, esimerkiksi tilavuusvirrasta, VOC-yhdisteiden määrästä ja laadusta, kaasuvirran lämpötilasta sekä muista epäpuhtauksista. Taloudelliset seikat, kuten talteenoton kannattavuus, vaikuttavat ratkaisevasti laitteistovalintaan.

Suomi on ratifioinut Yhdistyneiden kansakuntien Euroopan taloustoimikunnan ECE:n VOC-päästöjä rajoittavan pöytäkirjan, jossa sitoudutaan vähentämään VOC-päästöjä 30 prosentilla vuoden 1988 tasosta vuoteen 1999 mennessä. EU:ssa on valmisteilla eräiden liuottimia käyttävien teollisuuslaitosten VOC-päästöjä koskeva direktiivi.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	1
2 YLEISTÄ	1
2.1 Yhdisteet	1
2.2 VOC-yhdisteiden päästöt	2
2.3 VOC-yhdisteiden ympäristövaikutukset	4
2.3.1 Valokemialliset hapettimet	4
2.3.2 VOC-yhdisteet ja päästölähteet hapettimien muodostuksessa	5
2.3.3 Oksidanttien kasvillisuusvaikutukset	7
2.3.4 Terveysvaikutukset	8
3 MASSA- JA PAPERITEOLLISUUS	9
3.1 Päästöjen vaikutus otsonipitoisuuksiin	9
3.2 NCASIn tutkimus	10
3.2.1 Hakekasat	12
3.2.2 Keitin	13
3.2.3 Ruskean massan pesu	13
3.2.4 Happidelignifiointi	14
3.2.5 Valkaisimo	14
3.2.6 Soodakattilat	16
3.2.7 Kaustistamo	17
3.2.8 Muut lähteet	19
3.2.9 Paperikone	20
3.2.10 Mekaanisen massan valmistus	21
3.2.11 Jätevesien puhdistus	22
3.3 Kiertojen sulkemisen vaikutus	22
3.4 Metanolipäästöjen määrällinen arviointi	23
4 VOC-PÄÄSTÖJEN VÄHENTÄMINEN	25
4.1 Yleistä	25
4.2 Puhdistustekniikan valintaan vaikuttavia tekijöitä	26
4.3 Puhdistustekniikoita	28
4.3.1 Terminen poltto	28
4.3.2 Katalyyttinen poltto	29
4.3.3 Kondensointi	30
4.3.4 Adsorptiomenetelmät	31
4.3.5 Absorptio	32
4.3.6 Biosuodatus	32
4.3.7 Membraanierotus	34
4.3.8 Uudet tekniikat	34

5 HALLINNOLLISET OHJAUSKEINOT	36
5.1 Suomi	36
5.2 ECE:n VOC-pöytäkirja	37
5.3 EU	37
5.3.1 Liuottimia käyttävä teollisuus	38
5.3.2 Bensiinin varastointi ja jakelu	39
5.4 USA:n Clean Air Act	40
6 YHTEENVETO	41
KIRJALLISUUSLUETTELO	

1 Johdanto

Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Volatile Organic Compounds, VOC) voivat typenoksidien kanssa reagoidessaan muodostaa valokemiallisia hapettimia kuten otsonia. Otsoni on haitallista sekä kasvillisuudelle että ihmisen terveydelle. Viime vuosina on eri lähteiden VOC-päästöjä alettu rajoittaa sekä kansallisilla että kansainvälisillä sopimuksilla.

VOC-päästöjä syntyy erityisesti liikenteessä sekä liuottimia käyttävässä teollisuudessa. Rajoittamistoimet ovatkin toistaiseksi keskittyneet näihin toimintoihin. VOC-päästöt ovat olleet huomion kohteena suhteellisen vähän aikaa verrattuna esimerkiksi rikkipäästöihin, mutta ympäristönsuojelun ja ympäristölainsäädännön kehittyessä VOC-päästötkin ovat nousseet entistä enemmän esille. Suomessa ei kuitenkaan vielä ole yhtenäistä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden vähentämiseen tähtäävää lainsäädäntöä, vaan päästöjen rajoittamisesta sovitaan laitoskohtaisesti.

Tämän selvityksen tarkoituksena on antaa yleiskuva VOC-päästöistä ja niiden rajoittamistoimista sekä tarkastella erityisesti massa- ja paperiteollisuuden VOC-päästöjä ja niihin vaikuttavia tekijöitä kirjallisuudesta löytyvän aineiston perusteella.

2 Yleistä

2.1 Yhdisteet

Haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (Volatile Organic Compounds, VOC) ovat kaikki orgaaniset yhdisteet, jotka voivat tuottaa valokemiallisia oksidantteja reagoidessaan typen oksidien kanssa auringonvalon läsnäollessa. Tällaisia yhdisteitä ovat kloorifluorihilivetyjä ja haloneja lukuunottamatta kaikki orgaaniset yhdisteet, joiden höyrynpaine on niin korkea, että ne esiintyvät ulkoilman lämpötilassa kaasumaisina. Usein metaani rajataan määritelmän ulkopuolelle, jolloin käytetään lyhennettä NMVOC (Non Methane Volatile Organic Compounds). VOC-yhdisteitä ovat esimerkiksi alkaanit, alkeenit, alkyynit, alkoholit, aldehydit, eetterit, esterit ja aromaattit.

2.2 VOC-yhdisteiden päästöt

Haihtuvia orgaanisia yhdisteitä pääsee ilmaan sekä luonnon että ihmisten tuottamana. Luonnossa syntyy huomattavia määriä haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Näistä suurin osa on kasvillisuudesta, lähinnä metsistä haihtuvia reaktiivisia alkeeneja, kuten isopreenia, monoterpeenejä ja anaerobisessa käymisessä syntyvää metaania. (Mroueh, 1992). Suomen metsäisyyden takia on luontoperäisten VOC-päästöjen arvioitu olevan ihmisten tuottamia päästöjä suuremmat.

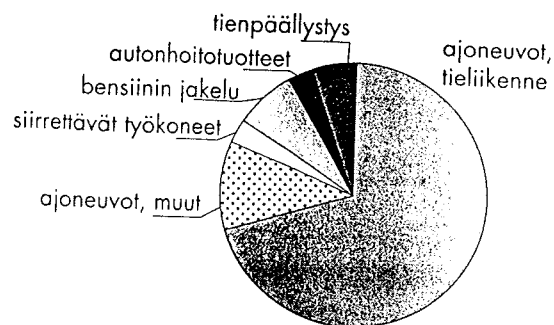
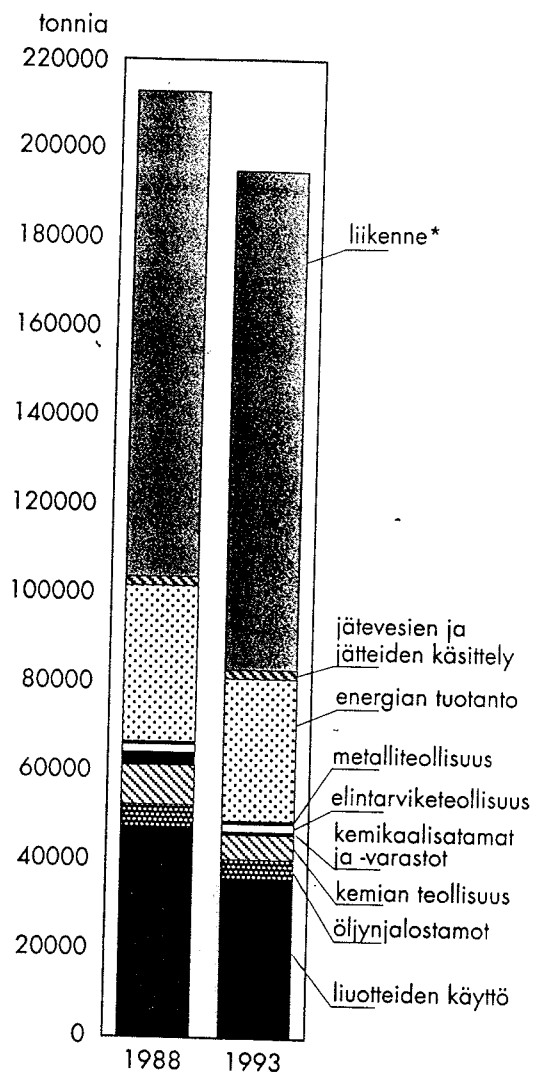
Ihmisten tuottamat päästöt jaetaan yleensä liikenteen ja kiinteiden lähteiden aiheuttamiin päästöihin. Pääosa liikenteen päästöistä syntyy bensiinikäyttöisistä henkilö- ja pakettiautoista. Kiinteistä lähteistä ovat merkittävimmät liuotteiden käyttö ja energian tuotanto. Tärkein liuotinryhmä on maalit, joiden käytöstä aiheutuu noin puolet arvioiduista liuotinpäästöistä (Mroueh, 1995). Liuotinpäästöjä syntyy runsaasti myös painolaitoksissa. Energian tuotannon päästöistä suurin osa on peräisin puun pienpoltosta, jossa päästöihin vaikuttavia tekijöitä ei hallita yhtä hyvin kuin teollisissa prosesseissa (Mroueh, 1995). Muita VOC-päästölähteitä ovat öljynjalostamot, kemianteollisuuden laitokset sekä kemikaalisatamat ja varastot. (Taulukko 1)

Ruotsalaisten lähteiden mukaan ovat alkaani-, alkeeni- ja aldehydipäästöt suurimmaksi osaksi peräisin liikenteestä. Aromaattisista VOC-yhdisteistä tulee noin 70 % liikenteestä ja bensiinin käsittelystä, loput ovat peräisin liuottimien käytöstä. Alkoholipäästöistä noin kolmannes syntyy liuotteiden käytöstä. (Strategi för flyktiga organiska ämnen, 1990)

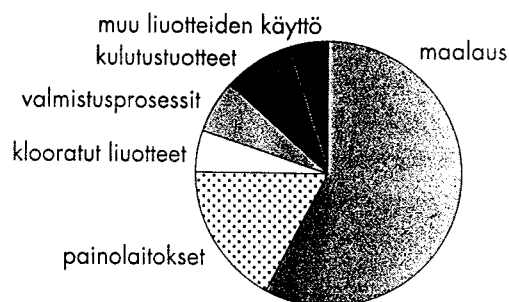
Taulukko 1. Suomen haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (NMVOC) päästöt vuosina 1988 ja 1993. Päästömäärissä ei ole otettu huomioon metaania (Mroueh, 1995).

Päästölähde	NMVOC päästöt, t/a	
	Vuosi 1988	Vuosi 1993
Liuotteiden käyttö yhteensä	47 000 - 47 800	35 000 - 36 000
- Maalaus	27 500	20 500
- Painolaitokset	8 800	6 200
- Klooratut liuotteet	2 600 - 2 900	1 700 - 1 900
- Valmistusprosessit	3 200	2 300
- Kulutustuotteet	3 500	3 000
- Muu liuotteiden käyttö	1 500 - 2 000	1 500 - 2 000
Öljynjalostamot	5 000	4 700
Kemian teollisuus	8 800	5 500
Kemikaalisatamat ja -varastot	2 700 - 3 200	700
Elintarviketeollisuus	1 500 - 2 000	1 500
Metalliteollisuus	700	700
Energian tuotanto yhteensä	35 000	32 000
- Pienpoltto		30 000
- Muu energian tuotanto		2 000
Jätevesien ja jätteiden käsittely	1 500 - 2 500	1 500 - 2 000
Kiinteät lähteet yhteensä	102 000 - 105 000	81 500 - 83 500
Ajoneuvot, tieliikenne	78 000	78 800
Ajoneuvot, muut	9 000	12 200
Siirrettävät työkoneet	4 400	3 000 - 3 500
Bensiinin jakelu	8 500	8 200
Autonhoitotuotteet	4 200 - 5 200	3 000 - 4 000
Tienpölyllästä	4 300	6 200
Liikenne yhteensä	108 500 - 110 000	111 500 - 113 000
Ihmisen toiminta yhteensä	210 000 - 215 000	193 000 - 196 500

Liikenteen päästöistä aiheutuu noin puolet kaikista ihmisen toiminnasta peräisin olevista VOC-päästöistä (Taulukko 1). Liikennepäästöistä on suurin osa peräisin tieliikenteen ajoneuvoista (Kuva 1). Määrät ovat pysyneet vakiona viime vuosina. Liikenteen päästöjen väheneminen on sidoksissa ennen kaikkea autokannan vaihtuvuuteen ja sen mukana käyttöönotettaviin uusiin tekniikoihin, kuten kolmitiekatalyytteihin ja aktiivihiihisäiliöihin. Kiinteistä lähteistä ovat suurimman huomion kohteena olleet erilaiset liuottimet ja niitä käyttävät laitokset, kuten maalaamot sekä painolaitokset, joista syntyykin noin 75 % kaikista liuotinpäästöistä (Kuva 2). Kuten taulukon 1 jaottelustakin voidaan nähdä, ei metsäteollisuuden päästöihin ole Suomessa kiinnitetty ainakaan vielä erityistä huomiota.



Kuva 1. Liikenteen VOC-päästöt vuonna 1993. (SYKE 1993)



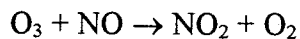
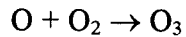
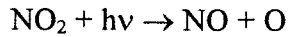
Kuva 2. Liuotteiden VOC-päästöt vuonna 1993. (SYKE 1993)

Kuva 3. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöt Suomessa. (SYKE 1993)

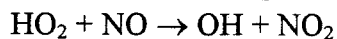
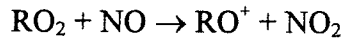
2.3 VOC-yhdisteiden ympäristövaikutukset

2.3.1 Valokemialliset hapettimet

Valokemialliset hapettimet ovat yhdisteitä, jotka muodostuvat auringonvalon katalysoimissa typpioksidien, haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ja ilmakehän hapen reaktioissa. Ne ovat voimakkaita hapettimia. Yleisin hapetin on otsoni, lisäksi valokemiallisissa reaktioissa syntyy mm. aldehydejä, orgaanisia peroksoasyylinitratteja, typpihappoa, vetyperoksidia sekä sulfaatti- ja nitraattiaerosoleja. Alailmakehän otsonin tärkeimmät lähteet ovat valokemialliset reaktiot sekä stratosfääristä purkautuva otsonipitoinen ilma. Valokemiallisissa reaktioissa otsonia syntyy typpidioksidin hajotessa valon vaikutuksesta seuraavan mekanismin mukaan: (Mroueh, 1992)



Mikäli ilmakehässä ei ole häiritseviä aineita, tämä mekanismi on tasapainossa, jolloin typpioksidi kuluttaa muodostuvan otsonin. Hiilivetyjen hajoamisreaktioissa syntyy kuitenkin perokso- ja alkyyliperoxyradikaaleja (RO_2 , RCO_3 , HO_2), jotka siirtävät tasapainoa otsonintuotannon puolelle. Radikaalit pystyvät hapettamaan otsonin tavoin typpioksidin typpidioksidiksi.



Koska VOC-yhdisteet siis poistavat otsoninielun (NO) ja tuottavat tilalle otsonilähteen (NO_2), ne vaikuttavat merkittävästi otsonipitoisuuksien kohoamiseen.

2.3.2 VOC-yhdisteet ja päästölähteet hapettimien muodostuksessa

Otsonin muodostukseen vaikuttavia seikkoja ovat VOC/ NO_x -suhde, orgaanisten yhdisteiden kemiallinen rakenne, yhdisteiden pitoisuussuhteet sekä sääolot, erityisesti aurinkoisten tuntien ja lyhytaaltoisen säteilyn määrä. Otsonin muodostuminen vaihtelee sääolojen mukaan vuodenaajoittain ollen voimakkainta kevät- ja kesäkuukausina. Myös lämpötila, sekoittumiskorkeus ja tuulen suunta sekä nopeus vaikuttavat.

Hiilivetyjen ja typen oksidien pitoisuussuhteiden perusteella voidaan jonkin verran arvioida otsonin muodostumista. Jos VOC/ NO_x -suhde on suuri (>20) typpioksidia ei ole riittävästi perokso- ja alkyyliperoxyradikaaleihin verrattuna. Tällöin vallitsevina ovat otsonia kuluttavat radikaalien ja typpioksidien reaktiot. Otsoninmuodostus määräytyy pääasiassa NO_x -pitoisuuden mukaan. Tällainen tilanne vallitsee puhtaassa taustailmassa ja vapaassa troposfäärissä. Mikäli VOC/ NO_x -suhde on pieni (<5), on typpidioksideja riittävästi. Tällöin otsonipitoisuudet määräytyvät hiilivetypäästöjen määrän ja koostumuksen mukaan. Typen oksidit saattavat jopa toimia otsoninieluna. Mikäli suhdeluku on näiden rajojen välillä, typpioksidien ja orgaanisten radikaalien määrät ovat tasapainossa, ja sekä VOC- että NO_x -päästöjä vähentämällä voidaan otsonitasoon vaikuttaa. (Chock & Heuss, 1987)

VOC-yhdisteet reagoivat hydroksyyli-radikaalin kanssa erilaisilla nopeuksilla. Reaktiivisimpia ovat monityydyttymättömät hiilivedyt, kuten terpeenit ja butadieeni, metaani on vähiten reaktiivinen. Yhdisteiden kokonaisvaikutusta otsonin muodostumiseen on yritetty arvioida määrittämällä kullekin yhdisteelle otsonintuotantopotentiaali (POCP, Photochemical ozone creation potential). Tällä tarkoitetaan tietyn yhdisteen päästön tuottamaa otsonimäärää verrattuna vastaavan eteenipäästön tuottamaan. Näillä perusteilla voidaan orgaaniset yhdisteet luokitella kolmeen ryhmään: (Mroueh, 1992)

1. Ensijaisiset

- alkeenit
- aromaattiset hiilivedyt
- aldehydit (ei bentsaldehydi)
- alkaanit, joiden hiililuku ≥ 6 (ei 2,3-dimetyylipentaani)
- isopreeni

2. Toissijaiset

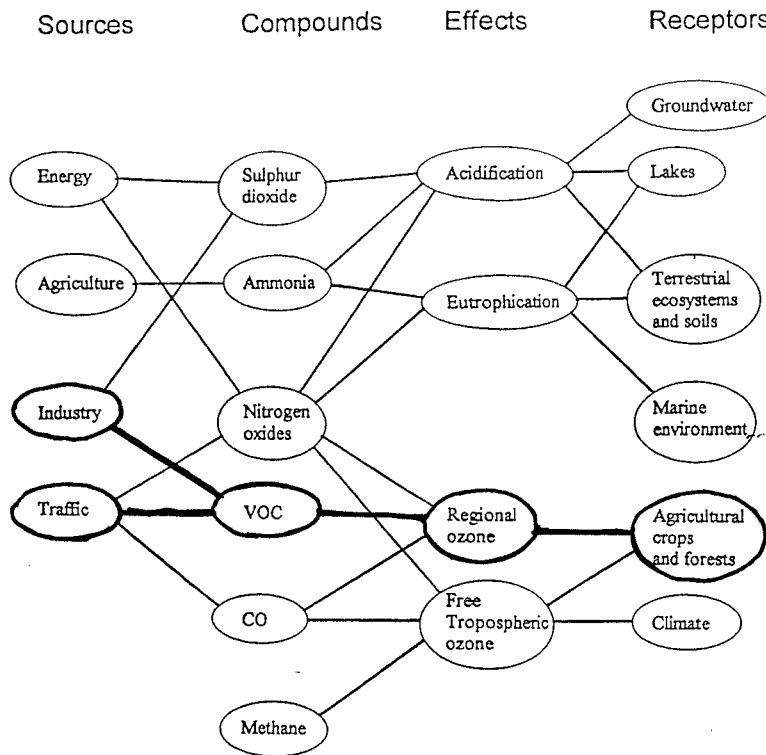
- C3 - C5-alkaanit ja 2,3-dimetyylipentaani
- metyylietyyli- ja metyyli-isobutyliketonit
- etanoli
- esterit (ei metyyliasetaatti)

3. Vähämerkityksisimmät

- metaani ja etaani
- asetyleeni
- bentseeni
- bentsaldehydi
- asetoni
- metanoli
- metyyliasetaatti
- metyylikloroformi, metyleenikloridi, trikloorietyleeni ja tetrakloorietyleeni

Vallitsevan käsityksen mukaan (Mroueh, 1992) luonnon hiilivedyt vaikuttavat otsonipitoisuuksien kohoamiseen huomattavasti vähemmän kuin ihmisen toiminnasta peräisin olevat orgaaniset yhdisteet. Kasviperäiset VOC-päästöt syntyvät pääosin puhtaan ilman alueilla, jolloin pienet NO_x -pitoisuudet rajoittavat otsonin syntymistä. Lisäksi yhdisteet hajoavat nopeasti, jolloin suurien määrien kulkeutumista typpioksidipitoisille alueille ei tapahdu.

Otsonin muodostumiseen vaikuttavat sekä typen oksidit että VOC-yhdisteet ja näiden pitoisuussuhde. Suomi kuuluu alueeseen, jossa omien VOC-päästöjen vähentäminen ei ole yhtä tehokasta otsoninmuodostuksen rajoittamisessa kuin typen oksidien päästöjen vähentäminen. (Grennfelt & al., 1993) Kuvassa 4 on esitetty eri päästölähteiden ja kemiallisten yhdisteiden vaikutusta ilmansuojeluongelmiin eri reseptoreissa. (Grennfelt & al., 1993)



Kuva 4. Ilmansuojeluongelmat, lähteiden ja päästöjen vaikutus eri reseptoreissa (Grennfelt & al., 1993).

2.3.3 Oksidanttien kasvillisuusvaikutukset

Kasvit ovat herkkiä valokemiallisille hapettimille, erityisesti otsonille ja peroksoasetyylinitraatille. Peroksoasetyylinitraatin (PAN) vaikutuksia ei ole kovin paljon tutkittu. Otsoni pääsee kasveihin ilmarakojen kautta. Se hapettaa soluissa olevia hapettuvia aineita aiheuttaen lehtivaurioita ja hidastaen fotosynteesiä. Se ehkäisee myös hiilihydraattien tuotantoa ja jakautumista kasvissa heikentäen kasvua. Kasvien vastustuskyky saattaa huonontua, jolloin ne ovat herkempiä sairauksien ja hyönteisten aiheuttamille vaurioille. (Mroueh, 1992)

Kasvien otsoniherkkyys vaihtelee sekä kasvikohtaisten että ympäristöllisten tekijöiden mukaan. Tällaisia tekijöitä ovat muun muassa kasvuvaihe, hyvinvointi, tuulen nopeus, lämpötila, valo ja ilman kosteus. Herkimille kasveille haitalliset otsonipitoisuudet ylittyvät Suomessa kasvukauden aikana selvästi. Onkin todennäköistä, että otsoni haittaa sekä herkimpien maatalouskasvien että puiden kasvua. (Mroueh, 1992)

Yksittäisistä VOC-yhdisteistä on suoria kasvillisuusvaikutuksia todettu olevan ainakin eteenillä ja formaldehydillä. Eteeni on luontainen kasvihormoni, joka säätelee kasvua, kukintaa ja vanhenemista. Kohonneet eteenipitoisuudet saattavat aiheuttaa kasvien ennenaikaista vanhenemista. Formaldehydi puolestaan vaikuttaa ilmeisesti fotosynteesiin ja soluhengitykseen. Sen on havaittu aiheuttavan neulasvaurioita. (Strategi för flyktiga organiska ämnen, 1990)

2.3.4 Terveysvaikutukset

Korkeat otsonipitoisuudet aiheuttavat nopeita, lyhytaikaisia muutoksia keuhkojen toiminnassa sekä lisäävät hengityselinoireita. On myös epäilty otsonin vaikuttavan kroonisten keuhkosairauksien kehittymiseen, mutta tästä ei nykyisten tietojen perusteella ole täyttä varmuutta.

Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden aiheuttamia terveysvaikutuksia ei vielä juurikaan tunneta. Monien yksittäisten yhdisteiden on todettu tai epäillään vaikuttavan haitallisesti suurina pitoisuuksina. Ympäristössä pitoisuudet ovat pieniä ja alittavat useimmiten kynnysarvot, joita pienempien pitoisuuksien ei ole todettu olevan haitallisia terveydelle. Poikkeuksena tästä ovat syöpää aiheuttavat yhdisteet, joille ei pieniäkään pitoisuuksia voida pitää turvallisina. Syöpää aiheuttaviksi yhdisteiksi on WHO:n työryhmä luokitellut akryylnitriilin, bentseenin ja vinyylikloridin. (Mroueh, 1992)

Orgaaniset yhdisteet voivat lisäksi vaikuttaa haitallisesti keskushermostoon ja kerääntyä rasvapitoisiin elimiin vaurioittaen niitä. Lisäksi niillä voi olla allergiavaikutuksia. Erityisen haitallisina pidetään kloorattuja liuottimia ja aromaattisia yhdisteitä. VOC-yhdisteiden pitoisuudet ympäristössä ovat pieniä, mutta altistus on pitkäaikaista. Monet epäpuhtaudet myös vaikuttavat samanaikaisesti, jolloin kerrannais- ja vastakkaisvaikutukset ovat mahdollisia. Varsinaisten päästöjen lisäksi terveyshaittoja voivat aiheuttaa myös monet hajaantumis- ja reaktiotuotteet, joita syntyy sekä ilmakehässä että aineenvaihdunnan tuotteina. (Mroueh, 1992)

3 Massa- ja paperiteollisuus

Sellu- ja paperiteollisuuden prosesseissa syntyy myös VOC-yhdisteitä. Määrät ovat kuitenkin esimerkiksi liuotinteollisuuteen verrattuna pieniä, eikä niihin ole vielä kiinnitetty suurta huomiota. Sellutehtaiden ilmansuojeluvälitteet koskevat lähinnä NO_x-, SO₂- ja TRS-yhdisteitä. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästömääriä ja koostumuksia ei ole vielä tutkittu kovin laajalti. Suomalaisten tehtaiden VOC-päästöistä ei ole saatavilla julkaistua tutkimustietoa.

3.1 Päästöjen vaikutus otsonipitoisuuksiin

Ruotsalaisessa tutkimuksessa (Boström & al., 1992) selvitettiin viiden ruotsalaisen tehtaan VOC-päästöt ja päästöjen vaikutuksia otsonipitoisuuksiin. Tutkimuksessa oli mukana kolme sulfaattisellutehdasta, yksi sulfiitti- ja yksi kuumahierretehdas. Kunkin tehtaan VOC-päästöjen määrät ja koostumukset selvitettiin. Tehtaiden polttolaitokset eivät olleet mukana tutkimuksessa. Taulukossa 2 on esitetty eri tehtaiden VOC-päästöt. Suurimmat päästöt syntyivät terpeeneistä (30 %) ja erilaisista hapettuneista yhdisteistä (40 %), kuten metanoli, etanoli, asetaldehydi ja asetoni (Boström, 1993). Metanoli muodosti sulfaattisellutehtaissa n. 80-90 % hapettuneiden yhdisteiden päästöistä.

Taulukko 2. Viiden ruotsalaisen massatehtaan VOC-päästöt (Boström, 1993).

Tehdas	Massaprosessi	Tuotanto	Hiilivetyypäästö (kg/t kuivaa massaa)		
		t/a	Yhteensä	Hapettuneet	Terpeenit
A	Valkaistu sa	300 000	0,6	0,4	0,03
B	Valkaistu sa	300 000	2,0	0,7	0,4
C	Valkaistu sa	300 000	1,6	0,7	0,4
D	Valkaistu si	300 000	1,1	0,9	0,2
E	Kuumahierre	540 000	1,0	0,1	0,9

Viiden tehtaan päästöjen perusteella tutkimuksessa arvioitiin koko Ruotsin massa- ja paperiteollisuuden päästöiksi 10 000 - 20 000 t/a, mikä vastaa noin 3 % ihmisen toiminnasta aiheutuvista kokonaispäästöistä.

Suomen massa- ja paperiteollisuuden VOC-päästöiksi vuonna 1994 on arvioitu n. 4600 t/a. Arviossa ei ole otettu huomioon energiantuotannossa, jäteveden käsittelyssä ja hakekasoissa syntyviä päästöjä. Näiden arvioiden perusteella massa- ja paperiteollisuuden osuus on noin 3 %

ihmisen toimista aiheutuvista VOC-päästöistä Suomessa. (Jouttijärvi). Arviot perustuvat taulukossa 3 esitettyihin yhdysvaltalaisille tehtaille määritettyihin päästökertoimiin (EKONO/Duoplan).

Taulukko 3. VOC-päästökertoimia yhdysvaltalaisille sellu- ja paperitehtaille (EKONO/Duoplan, 1994).

<i>Prosessi</i>	<i>Keskiarvo (kg/ADt)</i>	<i>Vaihteluväli (kg/ADt)</i>
Sulfaatti	0,7	0,1 - 17,4
Sulfiitti	0,6	0,01 - 4,7
Mekaaninen	0,2	0,03 - 1,4
Paperi, siistaus	0,01	0,0 - 3,8

Toisaalta VOC-päästöluvut ovat todennäköisesti todellisuudessa arvioitua suuremmat, arviot eivät perustu suomalaisissa tehtaissa tehtyihin mittauksiin eikä niissä ole otettu huomioon kaikkia mahdollisia päästölähteitä. Kuitenkin metsäsektorin päästöistä on tyyppien oksideilla suhteellisesti merkittävämpi osuus otsonin muodostuksessa kuin VOC-päästöillä. (Jouttijärvi)

Massa- ja paperiteollisuuden päästöt ovat siis vähäiset verrattuna VOC-yhdisteiden kokonaispäästöihin. Yhdisteet ovat myös tietyllä tavalla luonnollisia yhdisteitä, terpeenejä haihtuu metsistä suuria määriä, ruotsalaisten arvioiden mukaan 500 000 - 1 000 000 tonnia vuodessa. Lisäksi metsäteollisuudessa syntyvät haihtuvat yhdisteet, terpeenit ja hapettuneet yhdisteet, eivät ole erityisen aktiivisia otsoninmuodostajia (Strömdahl, 1993).

Tulokset osoittivat myös, ettei massa- ja paperiteollisuuden VOC-päästöillä ole suurta vaikutusta otsonipitoisuuksiin Ruotsissa. Päästöjen vaikutus on noin 0,1 - 0,5 prosenttia normaalista otsonin taustapitoisuudesta lähialueilla. (Strömdahl, 1993)

3.2 NCASIn tutkimus

Yhdysvaltojen ilmansuojelulakiin vuonna 1990 tehdyt lisäykset, Clean Air Act Amendments 1990, kiristivät huomattavasti maan ilmansuojelulainsäädäntöä. Laissa määriteltiin mm. 189 vaarallista ilmaa pilaavaa yhdistettä (Hazardous Air Pollutant, HAP), joiden päästöjä varten liittovaltion ympäristöministeriön (Environmental Protection Agency, EPA) tulee määrittää päästöraajat. Päästörajojen määrittämistä varten tarvittiin tietoja myös sellu- ja paperitehtaiden VOC- ja HAP-

päästöistä, joten vuonna 1992 National Council for Air and Stream Improvement (NCASI) aloitti laajan tutkimuksen päästöjen selvittämiseksi.

Tutkimuksessa oli mukana 16 tehdasta, joista yhdeksän valmisti valkaistua sulfaattisellua, neljä valkaisematonta sulfaattisellua, kaksi sulfiittisellua sekä yksi puoliselua (semi-chemical). Selvityksessä mitattiin päästöt massan keitosta ja pesusta, happidelignifioinnista, valkaisusta, kemikaalien talteenotosta ja kaustisoinnista, paperikoneelta sekä erilaisista pienemmistä päästökohteista. Selvitys on kattavin tähän mennessä julkaistu tutkimus sellun- ja paperinvalmistuksen VOC-päästöistä. Selvitystyö on vielä joiltain osin kesken, muun muassa markkina- ja uusiomassaa käyttävien paperitehtaiden päästötutkimusta ei vielä ole julkaistu.

Analysoitaviin yhdisteisiin kuului 21 HAP-yhdistettä sekä lisäksi osavaltioiden HAP-listoilla olevia yhdisteitä ja muita poistokaasuissa suurina määrinä olevia yhdisteitä. Lisäksi määritettiin VOC-yhdisteiden kokonaispäästöt. Vaikka HAP-yhdisteet ovat haihtuvien orgaanisten yhdisteiden alaryhmä, on huomattava, etteivät mitattujen VOC- ja HAP-määrien lukuarvot ole verrannollisia erilaisista mittausmenetelmistä johtuen. VOC-päästöt määritettiin EPA Method 25A -menetelmällä, jossa näyte analysoidaan hiilen havaitsevalla liekki-ionisaatiodektektorilla. Menetelmä ei erottele eri yhdisteitä ja tulokset ilmoitetaankin yleensä hiilielkvivalentteina. HAP-päästöt on sen sijaan laskettu yksittäisten yhdisteiden määrrien summana.

Tutkimuksen mukaan paperikoneet, ruskean massan pesu, happidelignifointi, sulan liuotus sekä suorakosketushaihduttimella varustetut soodakattilat olivat suurimmat VOC- ja HAP-yhdisteiden lähteet. Metanoli muodosti suurimman osan HAP-päästöistä useimmissa lähteissä (Jain, 1996). Päästömäärät on esitetty taulukossa 4. Eri lähteitä tarkastellaan lähemmin seuraavissa kappaleissa.

Taulukko 4. Metanoli-, HAP- ja VOC-päästöt sulfaattiselutehtaissa (Jain, 1996).

Lähde	Metanoli, kg/ ADTP*	HAP, kg/ADTP *	VOC, kg C/ADTP *
tyhjörumpupesuri	0,46	0,48	0,5
säteispesuri	0,035	0,38	0,12
puristinpesurit	0,038	0,042	0,09
happidelignifointi	0,55	0,55	0,335
valkaisimo	0,089	0,155	0,055
soodakattila suorakosketushaihduttimella	0,16	0,21	0,05
soodakattila (ei suorakosk.haihd.)	0,055	0,085	0,09
sulan liuotus	0,24	0,248	0,20
paperikone (valkaistu)	0,036	0,08	0,036
paperikone (valkaisematon)	0,60	0,70	0,255
kaustistamo	0,065	0,08	0,04

* ADTP - air dry ton pulp, tonni ilmakeivaa massaa

3.2.1 Hakekasat

Tukkipuusta, hakkeesta, sahanpuruista ja muusta puumateriaalista syntyy erilaisia haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Päästöjä syntyy tuotanto-, käsittely- ja säilytysvaiheissa. VOC-päästöjen mittaaminen näistä kohteista on vaikeaa, eikä aiheesta ole olemassa kovin paljon tutkimustietoa.

Eräässä ruotsalaisessa tutkimuksessa selvitettiin havupuuhahekasojen VOC-pitoisuuksia. Tutkimuksen mukaan VOC-pitoisuudet kasan pinnalla pienenevät nopeasti varastointiajan lisääntyessä. Mitatut pitoisuudet olivat herkkiä mittauskammion läpi menevälle ilmavirrälle. Terpeenikoostumus oli samankaltainen kuin kokonaisen tukkipuun, sisältäen mm. α -pineeniä, β -pineeniä ja delta-kareenia (NCASI Tech. B. 700).

Puulaji, korjuuaika ja -paikka, korjuusta haketukseen kulunut aika sekä hakkeen säilytysaika vaikuttavat puumateriaalissa olevien potentiaalisten haihtuvien aineiden määrään ja siten myös päästöihin. Hakekasan lämpötila ja ilman kierto kasassa sekä ympäristön lämpötila ja kosteus vaikuttavat kasassa tapahtuviin biologisiin ja kemiallisiin reaktioihin, jotka osaltaan säätelevät haihtuneiden yhdisteiden määrää (NCASI Tech. B. 700).

NCASIn tekemissä mittauksissa douglaskuusihakkeesta ilmeni, että VOC-pitoisuudet olivat yleensä suuremmat kauempana kasan pinnasta sekä korkeamman lämpötilan alueilla. Yhden ja kahden kuukauden ikäistä haketta sisältäneen kasan sisältä otetuista kaasunäytteistä löydetty VOC-yhdisteet olivat α -pineeni, β -pineeni ja kamfeeni. Eri syvyyksiltä kasasta otettujen näytteiden keskimääräinen VOC-pitoisuus oli alle 42 ppm hiilenä mitattuna. Arvioidut VOC-päästöt pinnalta vaihtelivat välillä 0,18 - 0,40 kg C / m² d.

NCASI on myös teettämässä tutkimusta VOC-päästöistä sahauksessa, haketuksessa, hakkeen lyhytaikaisessa säilytyksessä sekä käsittelyssä.

Tukkipuun ja hakkeen tärpättiemiä verratessa on havaittu, että ne eivät juurikaan eroa toisistaan. Tämän vuoksi on esitetty, että hakekasojen päästöt voitaisiin kenties laskea luontoperäisiksi, sillä metsässä kaatuneesta puusta syntyy myös VOC-päästöjä, jotka ovat samankaltaisia kuin hakekasan päästöt. (Hiltgen & Myers, 1996)

3.2.2 Keitin

Eräkeittimen tyhjennyksen ja uudelleentäytön yhteydessä pääsee erilaisia hönkiä ulkoilmaan. NCASIn tutkimuksessa mitattiin kolmelta keittimeltä täytön yhteydessä syntyvien hönkien VOC-pitoisuudet. Päästöt olivat varsin pienet, keskimäärin 0,07 kg C/t haketta. Metanolia oli 85 % mitatuista HAP-yhdisteistä. (NCASI Tech. B. 677)

Puun sisältämistä metoksyyliryhmistä syntyy metanolia keiton aikana. Metanolin syntyä edistävät korkea keitto-pH, suuri alkaliannos, korkea keittolämpötila sekä pitkä keittoaika (Venkatesh & al., 1996).

3.2.3 Ruskean massan pesu

Kolmella tehtaalla suoritetuissa mittauksissa saatiin ruskean massan lajittelussa syntyviksi VOC-päästöiksi keskimäärin 0,0029 kg C/ODTP (oven dry ton pulp) tehtailla, joilla kaasuja ei keräilty hajukaasujen käsittelyjärjestelmään ja 0,08 kg C/ODTP tehtailla, joilla kaasut kerättiin. Suurempi päästö määrä kaasut käsittelevillä tehtailla johtui suuremmasta poistokaasujen virtausnopeudesta. Metanolia oli yli 90 % lajittamon HAP-päästöistä. (NCASI Tech. B. 678)

Ruskean massan pesussa syntyvät haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöt riippuvat seuraavista tekijöistä: pesurilaitteistosta (tyhjörumpupesuri, puristinpesuri, säteispesuri, jne.) ja sen poistokaasujen virtausnopeudesta, pesuveden lämpötilasta ja VOC-pitoisuudesta, massan laadusta ennen pesua sekä puulajista. Nämä tekijät vaihtelevat huomattavasti eri tehtaissa. (NCASI Tech. B. 678)

Tutkimuksessa oli mukana 11 pesujärjestelmää, joista viisi oli tyhjörumpupesuria, kaksi puristinpesuria, neljä säteispesuria ja yksi tasoviirapesuri. Tyhjörumpupesureissa syntyi enemmän VOC-päästöjä kuin muista tutkituista pesureista. Tämä johtunee lähinnä niiden suuremmasta poistokaasun virtausnopeudesta. VOC-päästöt tyhjörumpupesureissa olivat yli 0,5 kg C/ODTP. Suurin yksittäinen yhdiste oli metanoli, jonka osuus oli yli 90 % HAP-päästöistä. Metanolipäästöjen havaittiin korreloivan hyvin viimeisen vaiheen pesuveden metanolipitoisuuden kanssa.

3.2.4 Happidelignifiointi

NCASIn tutkimuksessa oli mukana neljä tehdasta, joista kahdessa oli kaksi happidelignifiointijärjestelmää. Happidelignifiointivaiheen poistokaasuista löytyi 37 erilaista VOC-yhdistettä. (NCASI Tech. B. 701) Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden mediaanipäästö oli 0,33 kg/ODTP (0,49 lb/ADTUBP, air dry ton unbleached pulp) ja päästöjen vaihteluväli 0,065-0,6 kg/ODTP. Suurin osa HAP-päästöistä oli metanolia, jonka osuus oli keskimäärin 96 %. Seuraavaksi eniten oli asetaldehydiä, 3 %. (NCASI Tech. B. 675)

Vaiheen VOC-päästöt johtuvat massan ja pesuvesien VOC-yhdisteistä sekä hapen ja ligniinin välisissä reaktioissa syntyvistä VOC-yhdisteistä. Päästöihin vaikuttavia tekijöitä ovat virtojen VOC-yhdisteiden pitoisuudet, lämpötila ja poistokaasujen virtausnopeus. Päästökohdat happidelignifiointivaiheessa ovat pesureiden huuvat ja suodossäiliöiden höngät, reaktorin puskusäiliön höngät sekä massan välisäiliöiden höngät. Näiden kohteiden päästöihin vaikuttavat lähinnä vaiheen eri virtojen, kuten pesuveden tai massasulpun, VOC-pitoisuus ja lämpötila sekä poistokaasujen virtausnopeus. Myös vaahdonestoaineet saattavat vaikuttaa VOC-päästöihin. Pääasiallinen päästöihin vaikuttava tekijä on tutkimuksen mukaan pesuveden sisältämien haihtuvien orgaanisten aineiden pitoisuus. Puulajilla (lehti- ja havupuu) ei tutkimuksessa havaittu olevan vaikutusta päästöihin. (NCASI Tech. B. 675)

Kahdella tehtaalla mitattiin myös valkolipeän hapetussäiliön VOC-päästöt. Niitä syntyi keskimäärin 0,007 kg/ODTP. Metanoli muodosti 97 % HAP-päästöistä, joita syntyi yhteensä 0,01 kg/ODTP. (NCASI Tech. B. 675)

3.2.5 Valkaisimo

Tutkimuksessa mitattiin VOC-päästöt kuudelta havupuuta ja kuudelta lehtipuuta käyttävältä valkaisimolta. Havupuuta käyttävien valkaisimoiden VOC-päästöt olivat keskimäärin 0,075 kg C/ODTP, vaihteluväli 0,013-0,16 kg C/ODTP. HAP-päästöistä oli 70 % metanolia ja 25 % kloroformia. Lehtipuuta käyttävillä tehtailla VOC-päästöt olivat keskimäärin 0,034 kg C/ODTP, vaihteluväli 0,005-0,10 lb C/ODTP. HAP-päästöistä oli kloroformia 54 % ja metanolia

39 %. (NCASI Tech. B. 679). Valkaisimon kloorattujen yhdisteiden päästöihin vaikuttaa useita tekijöitä. Valkaisusekvenssi ja loppuvaaleus vaikuttavat kloorikaasun, klooridioksidin ja kloroformin (CHCl_3) päästöihin (NCASI Tech. B. 701). VOC-päästöihin vaikuttavat tekijät eivät ole vielä täysin selvillä.

Useimmilla valkaisimoilla on yksi tai useampi skrubberi Cl_2 - ja ClO_2 -kaasuja varten. Nämä skrubberit saattavat vaikuttaa valkaisimon VOC-päästöihin, sillä skrubberissa käytettävä liuos sisältää usein erilaisia haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Nämä yhdisteet saattavat strippautua poistokaasuihin. Alkalivaiheen kaasuja ei yleensä johdeta skrubberiin, sillä niissä ei yleensä ole klooria. Nämä kaasut saattavat kuitenkin sisältää VOC-yhdisteitä.(NCASI Tech. B.701) NCASIn tutkimuksessa selvisi, että kaasun metanolipitoisuus lisääntyi skrubbereissa. On mahdollista, että valkaisimon poistokaasujen ja alkalisen pesunesteen välisissä kemiallisissa reaktioissa syntyy metanolia. (NCASI Tech. B. 679).

Valkaisulämpötiloilla ja pesuveden laadulla on myös vaikutusta valkaisun VOC-päästöihin. Puulaji vaikuttaa VOC-päästöihin, mutta syyt tähän eivät selvinneet tutkimuksessa.

Metanolipäästöihin vaikuttivat puulaji (havu- vai lehtipuu), mahdollinen happidelignifointi, klooridioksidisubstituutioaste, metanolin pitoisuus valkaisussa käytetyssä klooridioksidiliuoksessa ja ruskean massan pesussa tapahtunut metanolin poistuminen. (NCASI Tech. B. 701) Metanolipäästöt valkaisimolta lisääntyivät valkaisimolle tulevan metanolin määrän kasvaessa. Päästöt tyhjörumpupesureita käyttäviltä laitoksilta olivat korkeammat kuin puristin- tai säteispesureita käyttäviltä. Erot johtuivat todennäköisesti tyhjörumpupesurien suuremmista poistokaasujen virtausnopeuksista. Niiden valkaisimoiden, joita edelsi happidelignifointivaihe, päästöt olivat pienemmät kuin niiden, joilla ei ollut happidelignifointia. Tämä johtui pienemmästä kloorikemikaalien tarpeesta happidelignifioinnin jälkeen. Kuitenkin happidelignifioinnin vaikutusta koko tehtaan päästöihin on vaikea arvioida, sillä tutkimuksen mukaan tämän vaiheen metanolipäästöt olivat huomattavasti suuremmat kuin valkaisun.

3.2.6 Soodakattilat

NCASIn tutkimuksessa mukana olleiden viiden epäsuorakosketushaihduttimen VOC-päästöiksi saatiin 0,09 kg C/TBLB (ton black liquor solids) ja kolmen suorakosketushaihduttimen päästöiksi 0,055 kg C/TBLS. Metanoli muodosti suurimman osan HAP-yhdisteistä, 74 %. Seuraavaksi eniten oli asetaldehydiä (9 %), formaldehydiä (3 %) ja bentseeniä (2 %). (NCASI Tech. B. 680)

Suorakosketushaihduttimella varustettujen soodakattiloiden VOC-päästöihin vaikuttivat seuraavat tekijät: haihduttimeen tuleva mustalipeä, korvauskemikaalien laatu, haihduttimen suunnittelu sekä soodakattilan poltto-olosuhteet. Konsentroidu mustalipeä sisältää metanolia ja muita liuenneita VOC-yhdisteitä, joiden määrä riippuu edeltävästä hapetusvaiheesta. Myös korvauskemikaalit saattavat sisältää merkittäviä määriä VOC-yhdisteitä. (NCASI Tech. B. 701) Suorakosketushaihduttimessa savukaasut pääsevät suoraan kontaktiin mustalipeän kanssa, jolloin HAP- ja VOC-pitoisuudet savukaasuissa voivat kasvaa.

Muilla kuin suorakosketushaihduttimella varustettujen soodakattiloiden VOC-päästöihin vaikuttivat myös mustalipeän koostumus, korvauskemikaalit ja poltto-olosuhteet (NCASI Tech. B. 701). NDCE-haihduttimessa eivät savukaasut pääse kontaktiin mustalipeän kanssa, jolloin yleensä NDCE-haihduttimen HAP-päästöt ovat pienemmät. Tutkimuksessa saatiin suorakosketushaihduttimelle pienemmät VOC-päästöt kuin epäsuorakosketushaihduttimelle. Syyt tähän eivät selvinneet.

Mustalipeän hapetus

Tutkittujen kahden mustalipeän hapetusjärjestelmän VOC-päästöiksi saatiin 0,10 kg C/TBLS. HAP-yhdisteistä oli 84 % (NCASI Tech. B. 680). Päästöt riippuvat todennäköisesti lähinnä mustalipeässä olevien VOC-yhdisteiden määrästä. Päästöihin vaikuttavat sekoitusnopeus ja poistokaasujen virtausnopeus. Mustalipeän sisältämiin VOC-yhdisteisiin vaikuttavat puulaji, puun kasvupaikka sekä keitossa käytetyt kemikaalit. (NCASI Tech. B. 701)

3.2.7 Kaustistamo

Meesauunit

NCASIn tutkimuksessa oli mukana seitsemän meesauunia. Keskimääräinen VOC-päästö oli 0,031 kg C / t CaO (0,009 kg C/ADTP) ja vaihteluväli 0,042 - 0,06 kg C / t CaO. Metanolia oli HAP-päästöistä yli 55 %, formaldehydiä yli 14 % ja asetaldehydiä 9 %. HAP-päästöjen kokonaismäärä oli 0,036 kg / t CaO. (NCASI Tech. B. 676)

Sähkösuodattimilla varustetuilla meesauuneilla HAP-päästöt olivat pienemmät kuin märkäpesureilla varustetuilla. Märkäpesureiden päästöihin vaikutti pesuliuoksen sisältämä metanoli. Hajukaasujen poltolla ei havaittu olevan vaikutusta meesauunin VOC-päästöihin. Käytetyllä polttoaineella (öljy tai maakaasu) ei myöskään ollut tutkimuksen mukaan vaikutusta päästöihin. (NCASI Tech. B. 676)

Täydellisen polton mahdollistavien olosuhteiden ylläpitäminen on tärkein tekijä meesauunin VOC-päästöjen kontrolloinnissa. Lisäksi meesan pesussa käytetyn veden orgaanisten aineiden pitoisuudella saattaa olla vaikutusta päästöihin. Tärkein skrubbereilla varustettujen meesauunien päästöihin vaikuttava tekijä on todennäköisesti skrubberiliuoksessa olevien orgaanisten aineiden pitoisuus. (NCASI Tech. B. 701)

Sulan liuotus

Tutkimuksessa oli mukana neljä sulan liuotussäiliötä. VOC-päästöt yhdestä lähteestä mitattuna olivat 0,13 kg C/TBLS. Päästöistä oli suurin osa metanolia, mediaanipäästö 0,16 lb/TBLS, mikä muodosti noin 98 % kaikista HAP-yhdisteistä. Sulan liuotuksessa syntyvät VOC-päästöt ovat peräisin kahdesta lähteestä, liuotuksessa käytetyn veden VOC-yhdisteistä sekä pesurissa käytetyn veden liuenneista VOC-yhdisteistä. Päästöihin vaikutti lähinnä pesuliuoksen sisältämä metanoli. (NCASI Tech. B. 676)

Kalkin sammutus ja kaustisointi

Kalkin sammutuksesta ja kaustisoinnista syntyviin VOC-päästöihin vaikuttavat skrubberin pesuliuoksen ja heikkolipeän VOC-pitoisuudet sekä prosessivirtojen ja pesuveden lämpötilat. Keskimääräinen VOC-päästö oli 0,019 kg C/t CaO. (NCASI Tech. B. 676)

Meesan pesu

Tutkimuksessa mitattiin päästöt meesan pesureista, meesasuoattimista, precoat-suodattimilta ja precoat-suodattimen tyhjöpumput. Keskimääräinen VOC-päästö meesan laimennussäiliöstä, suodatuksesta ja sekoituksesta oli yhdellä tehtaalla 0,045 kg C / t CaO (0,013 kg C / ADTP). Metanolin osuus kaikista HAP-yhdisteistä oli 98 %. Precoat-suodattimen päästöistä oli myös suurin osa metanolia. VOC-päästöt olivat 0,006 kg C / t CaO (0,0016 kg C/ADTP). Päästöt olivat verrannollisia pesuveden metanolipitoisuuden kanssa. Mikäli pesuvedessä ei ole lainkaan metanolia, ovat päästöt merkityksettömän pienet. Precoat-suodattimen tyhjöpumppujen poistokaasujen VOC-pitoisuus oli 0.009 kg C / t CaO (0.0025 kg C/ADTP) koostuen pääosin metanolista. (NCASI Tech. B. 676)

Viherlipeän käsittely

Yhdestä viherlipeän selkeyttimestä mitatut VOC-päästöt olivat 0,033 kg C / t CaO (0,009 kg C/ADTP). Viherlipeän kuohasäiliön VOC-päästöt olivat 0,0007 kg C / t CaO (0,0002 kg C/ADTP). Metanolia oli yli 90 % näiden kohteiden päästöistä. Minimoimalla metanolin määrä kaustistamalla voidaan näitä päästöjä vähentää merkittävästi. (NCASI Tech. B. 676)

Valkolipeän selkeytys ja suodatus

Kahdella tehtaalla suoritettut mittaukset osoittivat, että valkolipeäsuodattimen VOC-päästöt olivat 0,0028 kg C/t CaO (0,0008 kg C/ADTP). Metanoli muodosti suurimman osan päästöistä. (NCASI Tech. B. 676)

Kaustistamon kokonaispäästöt

Kun kaustistamon eri alueilta mitatut päästöt yhdistetään, saadaan tämän hypoteettisen kaustistamon päästöiksi 0.88 kg C/t CaO (0,24 lb C/ADTP). Kaikista HAP-päästöistä metanolin osuus on 95 %. Sulan liuottajan päästöt muodostaisivat 75 % koko kaustistamon päästöistä ja meesauuni, kalkin sammutus ja kaustisointi, meesan pesu sekä viherlipeän selkeytin kukin noin 5 %. Päästöjä voitaisiin huomattavasti alentaa pienentämällä kaustistamon prosessivirtojen metanolipitoisuutta. (NCASI Tech. B. 676)

3.2.8 Muut lähteet

Käsitlemättömät hajukaasut

Tutkimuksessa määritettiin myös käsitlemättömien hajukaasujen VOC-pitoisuudet. Normaalisti hajukaasut kerätään ja käsitellään polttolaitteessa, kuten soodakattilassa. Erilaisissa poikkeus- ja häiriötilanteissa näitä kaasuja kuitenkin pääsee ilmaan. Yhdisteiden määrä vaihteli suuresti eri tehtaissa. Esimerkiksi keittimien metanolipäästöt vaihtelivat välillä 0,0002 - 0,6 kg/ADTUB (air dry ton unbleached pulp). (NCASI Tech. B. 677)

Mustalipeäsäiliöt

Mustalipeäsäiliön VOC-päästöihin vaikuttivat lähinnä mustalipeään liuenneiden VOC-yhdisteiden pitoisuus, mustalipeän lämpötila, säiliön koko ja poistokaasujen virtausnopeus. Metanoli oli jälleen suurin yksittäinen VOC-yhdiste. (NCASI Tech. B. 701) Päästöt vaihtelivat huomattavasti eri tehtaissa, kolmessa tutkitussa heikkolipeäsäiliössä VOC-päästöjen vaihteluväli oli 0,01-0,8 kg C/h. Koska tutkimuksessa oli mukana vain muutama säiliö, ei tekijöiden vaikutuksesta voitu tehdä tarkempia johtopäätöksiä. (NCASI Tech. B. 677)

Massasäiliöt

Massasäiliöiden VOC-päästöt vaihtelivat varsin paljon eri tehtaissa. Päästöihin vaikuttivat massaan sitoutuneen veden laatu sekä poistokaasun virtausnopeus. (NCASI Tech. B. 701) Tutkituissa neljässä säiliössä VOC-päästöt olivat 0,026 - 6,8 kg C /h. Suurimmat päästöt tulivat säiliöstä, jossa poistokaasujen virtausnopeus oli 40 kertaa suurempi kuin säiliössä, jossa päästöt olivat vain 0,026 kg C /h. Suureen virtausnopeuteen vaikuttivat sulpun korkea lämpötila sekä säiliön korkea piippu. (NCASI Tech. B. 677)

Sakeuttimet

Pestyn massan laatu sekä sakeuttimessa käytetty vesi vaikuttivat VOC-yhdisteiden päästöihin. Myös puulajilla saattaa olla vaikutusta, mutta tätä ei pystytty selvästi osoittamaan. Lämpötila sakeuttimessa sekä kaasujen virtausnopeus saattavat osaltaan vaikuttaa päästöihin. VOC-päästöistä oli eniten metanolia, mediaanipäästö 0,025 kg/ADTUBP. (NCASI Tech. B. 701)

Hajukaasujen terminen hapetus

Sekä VOC- että HAP-päästöt olivat hyvin pieniä, suurin osa VOC-päästöistä oli havaitsemisrajan alapuolella. Tämä johtui todennäköisesti hajukaasujen miltei täydellisestä palamisesta. VOC-päästöt riippuvat poltettavien hajukaasujen koostumuksesta ja saattavat vaihdella huomattavasti eri tehtaissa. (NCASI Tech. B. 701)

Salt-cake mixing tank

Päästöt sekoitussäiliöistä olivat hyvin pienet, keskimäärin 0,002 kg C/TBLS. Sekoitussäiliöiden turbulenssi vaikutti ilmeisesti yhdisteiden jakaantumiseen kaasu- ja nestefaasiin ja siten myös päästöihin. (NCASI Tech. B. 677)

Mäntyöljyn palstoitus

Päästöt vaihtelivat huomattavasti eri tehtailla, VOC-päästöjen vaihteluväli oli 0,050 - 23 kg C/h. Näin suurta vaihtelua ei pystytä tutkimuksen perusteella selittämään. (NCASI Tech. B. 677). Pääasiallinen VOC-yhdiste oli metanoli. (NCASI Tech. B. 701)

Kuorikattilat

Puun poltosta syntyvät VOC-päästöt sisältävät asetaldehydiä, formaldehydiä, metanolia ja naftaleenia. (NCASI Tech. B. 701)

3.2.9 Paperikone

Tutkimuksessa oli mukana viisi paperikonetta, joista kolme käytti valkaisuamatonta massaa ja kaksi valkaistua massaa. Valkaisuamatonta massaa käyttäviltä koneilta saatiin VOC-päästöiksi keskimäärin 0,21 lb C/ADTFP (air dry ton finished product), vaihteluväli oli 0,13 - 0,30 kg C/ADTFP. Metanolia oli 83 % HAP-yhdisteistä. Valkaistua massaa käyttävien koneiden VOC-päästöt olivat keskimäärin 0,04 kg C/ADTFP, vaihteluväli oli 0,019 - 0,05 kg C/ADTFP. (NCASI Tech. B. 681) Kaikki paperikoneet käyttivät oman massatehtaan massaa, eikä saatuja päästölukuja voi käyttää markkina- tai uusiomassaa käyttäville tehtaille. NCASI:lla on kuitenkin valmisteilla tutkimus, jossa selvitetään myös tällaisten tehtaiden päästöjä. (Jain & Pinkerton, 1996)

Integroiduissa tehtaissa paperikoneelle tuleva massa sisältää yhdisteitä, jotka voivat haihtua paperikoneella. Markkinamassaa käyttävillä tehtailla näitä yhdisteitä ei esiinny, sillä ne ovat haihtuneet jo massaa kuivattaessa. (NCASI Tech. B. 681) Paperikoneelle tulevan sulpun laatu, kiertoveden määrä ja kierrätys (recirculation) vaikuttavat VOC-päästöihin. Valkaisematonta massaa käyttävien paperikoneiden VOC-päästöt ovat suuremmat kuin valkaistua käyttävien, koska valkaisematonta massaa on pesty vähemmän ennen sen tuloa paperitehtaalle. Paperikoneella käytettävällä lämpötilalla ja poistokaasujen virtausnopeudella saattaa myös olla vaikutusta tehtaan VOC-päästöihin. Päästöihin vaikuttavat myös paperin teossa käytetyt kemikaalit, kuten vaahdonestoaineet, biosidit ja pesuaineet. (NCASI Tech. B. 701)

Suurin yksittäinen päästöihin vaikuttava tekijä oli kuitenkin kiertoveden metanolipitoisuus. Tutkimuksessa mukana olleiden tehtaiden kiertovesien metanolipitoisuudet vaihtelivat välillä 1.3 - 311 mg/l. Suurimmat HAP- ja VOC-päästöt syntyivät tehtailla, joilla kiertoveden metanolipitoisuus oli suurin ja toisaalta pienimmät päästöt olivat tehtailla, joiden kiertoveden metanolipitoisuus oli pieni. (NCASI Tech. B. 681)

3.2.10 Mekaanisen massan valmistus

NCASIn tutkimuksessa oli mukana yksi TMP-massaa tuottava tehdas. Mittauksissa määritettiin hiertämisestä ja hakkeen höyrytyksestä tulevien kaasujen VOC-pitoisuudet. Hiertämön poistokaasuissa oli VOC-yhdisteitä keskimäärin 0,08 kg C/ODTP. Metanolia oli 52 % HAP-päästöistä. Hakkeen höyrytyksen höngissä oli VOC-pitoisuus 0,08 kg C/ODTP ja metanolia 57 % HAP-päästöistä. Tehtaan kokonaispäästöt olivat 0,16 kg C/ODTP. (NCASI Tech. B. 677)

Eräällä toisella tehtaalla tehdyissä mittauksissa (Sueiro ja Gill) tutkittiin VOC-päästöjä tärpättitaseen avulla. Pääasiallinen VOC-yhdiste mekaanisen massan valmistuksessa on tärpätti, lisäksi syntyy vähäisempiä määriä metanolia, etanolia ja asetonia. Tulosten mukaan jopa 30 % tärpätistä voi uuttua hakkeesta pesun aikana. Esihöyrytyksen höyryn paine sekä pesuveden lämpötila ilmeisesti vaikuttavat haihtuvan tärpätin määrään. Pääosa tärpätistä vapautui ensimmäisessä hiertämisvaiheessa. Rejektijauhatuksen vaikutus oli hyvin vähäinen, tärpätistä haihtui alle 2 %. Pesuvaiheessa on toisin kuin hiertovaiheessa useita päästökohteita, mikä

vaikuttaa päästöjen hallintaa. Suurimmat päästökohdat hakkeen pesussa olivat pesuvesisäiliö ja esihöyrytysäiliö. (Sueiro & Gill, 1995)

3.2.11 Jätevesien puhdistus

Myös jäteveden puhdistamolla syntyy haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjä. Päämekanismit ovat haihtuminen ilmaan ja strippautuminen jäteveden läpi virtaavaan kaasuun, esimerkiksi ilmastuksessa (Tchobanoglous & Burton, 1991). Jätevedessä olevat orgaaniset yhdisteet voivat hapettua hiilidioksidiksi ja vedeksi, adsorboitua biomassapartikkelien pinnalle tai haihtua ilmaan. Pelkkä tulevan ja lähtevään jäteveden VOC-pitoisuuksien erotukseen perustuva massatesetarkastelu antaa näin ollen liian suuren päästöarvion (Van Durme, 1993). On olemassa malleja, joiden avulla voidaan arvioida eri poistumistapojen kertoimet, esimerkiksi Barton & al. (1992) ovat tutkineet kloroformin ja metanolin poistumista sellu- ja paperitehtaan jätevedenpuhdistamoilla.

VOC-päästöt avoimilta pinnoilta ovat pienehköt verrattuna turbulenssin ja kaasuvirtauksen aiheuttamiin päästöihin (Tchobanoglous & Burton, 1991). Ilmastustavalla on suuri vaikutus VOC-päästöihin. Vähiten kaasun läpivirtausta vaativat ilmastusjärjestelmät tuottavat vähiten VOC-päästöjä. Näin ollen esimerkiksi pintailmastuksessa haihtuu enemmän VOC-yhdisteitä kuin kuplailmastuksessa (Stenström & Hsieh, 1991). Ilmastuksen hapensiirtotehokkuudella on myös merkitystä, korkea hapensiirtotehokkuus mahdollistaa pienemmän ilmavirran käytön ja näin pienemmän päästöt (Parker & al. 1993).

NCASIn teettämässä tutkimuksessa mitattiin VOC-päästöt erään tehtaan UNOX biologisesta jäteveden puhdistusjärjestelmästä. VOC-yhdisteitä haihtui 0,1 kg C/ODTP. HAP-päästöistä oli 85 % kloroformia, jonka biohajoavuus on huono. Kloroformipitoisuus riippuu tehtaan valkaisu- ja sekvenssistä, tutkitulla tehtaalla se oli $(D, C+D) E_{OP}$, D. (NCASI Tech. B. 677)

3.3 Kiertojen sulkemisen vaikutus

Sellutehtaan metanolipäästöt riippuvat voimakkaasti erilaisten prosessivirtojen kuten pesuvesien metanolipitoisuuksista. Tehtaan vesikiertojen sulkeminen perustuu yleensä erilaisten suodosten,

kondensaattien ja kiertoveden uudelleenkäyttöön. Tällöin kuitenkin usein näiden virtojen metanolipitoisuudet kasvavat, jolloin myös tehtaan metanolipäästöt saattavat nousta. Paperikoneet, ruskean massan pesu, happidelignifointi, sulan liuotus ja valkaisu ovat merkittäviä VOC-päästölähteitä, joiden päästöihin kiertojen sulkemisella ja tehtaan vedenkäytöllä on vaikutusta.

Ruskean massan pesussa voidaan käyttää haihduttimen kondensaatteja. Näissä metanolipitoisuus on yleensä korkea, joten niiden lisääntynyt käyttö pesemöä suljettaessa lisää myös VOC-päästöjä. Myös happidelignifointivaiheen suodoksissa on haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, joten niidenkin käyttö pesussa lisää päästöjä. Erilaisten metanolipitoisten kondensaattien tai esimerkiksi valkaisimon suodosten käyttö kaustistamolla lisää tämän alueen VOC-päästöjä.

Annola tutki diplomityössään (1994) haihduttamolauhteiden käyttöä sulfaattiselutehtaan massan pesussa. Haihduttamolauhteissa oli varsin paljon metanolia, jopa 4000 ppm, etanolia ja asetaldehydiä löytyi vähäisempiä määriä, molempien pitoisuudet olivat lauhteessa 120 ppm.. Lauhteella laimennetussa massassa metanolipitoisuudet olivat pienemmät, 2500 ppm. Metanoli on varsin reaktiivista otsonin kanssa muodostaen muurahaishappoa. (Annola, 1994)

Valkaisusuodoksista löytyy myös metanolia. Lento selvitti diplomityössään (1996) happikemikaaleilla ja klooridioksidilla valkaistujen massojen suodosten koostumusta. Suodoksista löytyi HAP-listalla olevista yhdisteistä metanolia, formaldehydiä, asetaldehydiä, ksyleenejä, tolueenia ja kloroformia. Klooridioksidivalkaisun suodoksissa oli eniten HAP-yhdisteitä, yhteensä 43 g/t. VOC-yhdisteitä oli 38 g/t. Happikemikaaleilla valkaistujen massojen suodoksissa VOC-pitoisuuden olivat pienemmät, 15-25 g/t. Mikäli suodoksia käytetään prosessivetenä, tulee metanoli poistaa esimerkiksi höyrystriippauksella. (Lento, 1996)

3.4 Metanolipäästöjen määrällinen arviointi

Metanoli osoittautui pääasialliseksi VOC-päästöjä aiheuttavaksi yhdisteeksi lähes kaikissa päästölähteissä. Sen osuus oli useimmissa tapauksissa lähes 90 % kaikista VOC-päästöistä. NCASIn tutkimuksessa kehitettiin muutamien metanolilähteiden päästöjä kuvaavat korrelaatiot.

Happidelignifiointivaiheen metanolipäästön havaittiin korreloivan hyvin vaiheen jälkeisen pesun veden sisältämän metanolin määrän kanssa (NCASI Tech. B. 701).

$$Y = 0,0003 X + 0,1609$$

missä Y on metanolipäästö happidelignifioinnista, kg/ODTP (oven dry ton of pulp)
X on metanolin pitoisuus viimeisessä happidelignifioinnin jälkeisen pesuvaiheen vedessä, mg/l

Korrelaatiokertoimeksi saatiin 0.99.

Sulan liuotuksen poistokaasujen metanolipitoisuus korreloi liuotuksessa käytetyn heikkolipeän (weak wash) metanolipitoisuuden kanssa. Riippuvuudelle saatiin seuraavanlainen yhtälö: (NCASI Tech. B. 701)

$$Y = 0,00289 X + 0,0003$$

missä Y on sulanliuottajan metanolipäästö, kg/TBLS (ton black liquor solids)
X on heikkolipeän metanolikonsentraatio, mg/l

Ruskean massan pesussa syntyvistä HAP-yhdisteistä lähes 90 % on metanolia. Sen määrä korreloi pesun viimeisen vaiheen veden metanolipitoisuuden kanssa seuraavan yhtälön mukaan. (NCASI Tech. B. 701)

$$Y = 0,00055 X + 0,1874$$

missä Y on metanolipäästö ruskean massan pesusta, kg/ODTP
X on viimeisen pesuvaiheen veden metanolipitoisuus

Paperikoneilla syntyvistä HAP-päästöistä on yli 90 % metanolia. Nämä päästöt riippuvat kiertoveden metanolipitoisuudesta seuraavasti (NCASI Tech. B. 701)

$$Y = 0,0024 X + 0,0475$$

missä Y on metanolipäästö paperikoneelta, kg/ADTFP (air dry ton finished product)
X on kiertoveden metanolipitoisuus

Näillä yhtälöillä voidaan karkeasti arvioida syntyvät metanolipäästöt, kun kulloisenkin prosessivirran metanolipitoisuus tunnetaan.

Metanolipitoisuuksia eri prosessivirroissa voidaan arvioida myös erilaisten mallinnusohjelmien avulla. Venkatesh & al. (1996) ovat selvittäneet kahden sellutehtaan metanoli- ja HAP-päästöjä GEMS simulointiohjelman avulla. GEMS on ollut käytössä sellu- ja paperiteollisuudessa jo 70-luvulta asti. Simulointia varten ohjelmaan lisättiin kirjallisuudesta saadut metanolin neste-höyry - tasapainotiedot. Simuloinnilla saatuja tuloksia verrattiin prosessista mitattuihin pitoisuuksiin. Simulointitulosten havaittiin vastaavan hyvin mitattuja arvoja. Eräkeiton aikana muodostunut metanolista poistuu tyypillisesti 45 - 60 % puskukaasuihin, 30-40 % kulkeutuu mustalipeän mukana haihduttamoon ja 10- 15 % menee ruskean massan mukana. Mallin avulla voitiin myös tutkia erilaisten prosessimuutosten ja päästökontrollitoimien vaikutusta metanolipäästöihin.

4 VOC-päästöjen vähentäminen

4.1 Yleistä

VOC-yhdisteiden vähentämismahdollisuudet voidaan jaotella seuraavasti: VOC-yhdisteitä sisältävien materiaalien korvaaminen haitattomammilla tuotteilla, prosessi- ja laitemuutokset sekä erilaiset poistokaasujen puhdistustekniikat. Päästöjen syntymistä ehkäisevät vaihtoehdot ovat ympäristövaikutuksiltaan edullisempia ja usein myös taloudellisesti kannattavia (Mroueh & Sarkkinen, 1991).

Prosessimuutokset ovat yleensä suositeltavin tapa päästöjen vähentämiseksi. Toimintaolot sekä laitteisto tulee suunnitella siten, että VOC-yhdisteiden synty prosessin aikana minimoituu. Mahdolliset vuotokohdat laitteistossa sekä epäpuhtauksien kanssa tekemisiin joutuva ilmamäärä tulee myös minimoida. VOC-yhdisteitä voi haihtua esimerkiksi avoimista säiliöistä, venttiilien ja laippojen vuotokohdista tai ne saattavat johtua itse prosessin luonteesta (esimerkiksi spray-maalaus). Avoimet säiliöt voidaan kattaa ja venttiilien, pumppujen ja putkistolaippojen vuotoja voidaan vähentää seuranta- ja korjausohjelmilla.

Korvaavien materiaalien käytöllä voidaan minimoida prosessiin tulevien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrä. (Ruddy & Carroll, 1993) Häiriötilanteiden vähentämisellä ja hallinnalla voidaan myös vaikuttaa päästöihin.

Puhdistustekniikat voidaan jaotella tuhoaviin (destructive) ja talteenottaviin tekniikoihin. Erilaiset polttotekniikat, kuten terminen ja katalyyttinen poltto sekä soihdut, ovat tuhoavia. Niissä VOC-yhdisteet poltetaan tai pelkistetään haitattomammiksi yhdisteiksi ilman talteenottoa. Adsorbereissa ja kondensoinnissa sitä vastoin yhdisteet otetaan talteen ja usein käytetään uudelleen. Valinta näiden välillä perustuu yleensä taloudelliseen tarkasteluun ja talteenotetuista yhdisteistä saatavaan hyötyyn.

Muita, uudempia puhdistustekniikoita ovat biosuodatus, membraanierotus (membrane separation), UV-hapetus (ultraviolet oxidation) corona destruction -menetelmä sekä plasmatekniikka (Moretti & Mukhopadhyay, 1993). Näitä tekniikoita tarkastellaan lähemmin myöhemmin.

4.2 Puhdistustekniikan valintaan vaikuttavia tekijöitä

Käytettävän puhdistustekniikan valintaan vaikuttaa useita tekijöitä. Uudelleenkäyttömahdollisuus saattaa vähentää kustannuksia merkittävästi. Tämän vuoksi kannattaa ensin selvittää, voidaanko talteenotettuja tuotteita käyttää kyseisessä tai jossakin muussa prosessissa raaka-aineena, polttoaineena tai pesuliuottimena. Tällöin esimerkiksi polttotekniikat eivät tule kysymykseen. Kuormituksen vaihtelu ja keskimääräinen kuormitus ovat myös valintaan vaikuttavia tekijöitä. Suuri konsentraation tai virtauksen vaihtelu voi aiheuttaa ylimääräistä kuormitusta laitteistolle, vähentää lämmön talteenoton tehokkuutta ja jopa itse puhdistustulosta. (Muddy & Carroll, 1993)

Käsiteltävässä virrassa olevien yhdisteiden laatu ja määrä vaikuttavat myös laitteiston valintaan, mitä enemmän virrassa on erilaisia VOC-yhdisteitä, sitä vähemmän vapautta on laitteiston valinnassa. Puhdistustehokkuus on riippuvainen vaikeimmista käsiteltävistä yhdisteistä. Rekuperatiiviset järjestelmät saattavat vaatia erillisen erottelulaitteiston kierrätystä varten. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ja ilman seokset ovat usein räjähtäviä tietyissä VOC-pitoisuuksissa, mikä asettaa omat rajoituksensa laitteiston suunnittelulle. Lisäksi täytyy ottaa

huomioon epätäydellinen sekoittuminen, esimerkiksi termiset polttolaitteet suunnitellaan yleensä siten, ettei VOC-pitoisuus ylitä 25 % räjähdyspitoisuuden alarajasta. Mikäli toimitaan räjähdysalueen yläpuolella, on otettava huomioon pitoisuuden väheneminen talteenoton kuluessa sekä mahdollinen laimeneminen ulkopuolisella ilmalla. Laimentaminen inertillä kaasulla, kuten typellä tai hiilidioksidilla, saattaa joissain tapauksissa ratkaista tämän ongelman. (Muddy & Carroll, 1993)

Poistokaasujen lämpötila kannattaa myös ottaa huomioon puhdistustekniikkaa valittaessa. Korkea lämpötila on epäedullinen adsorptiossa ja kondensaatiiossa, sillä tällöin jäähdytyksen tarve on suurempi. Toisaalta polttotekniikkaa käytettäessä korkea kaasun lämpötila voidaan käyttää hyväksi.

Kaasuvirrassa olevat muut komponentit kuin VOC-yhdisteet saattavat myös asettaa vaatimuksia puhdistusmenetelmälle. Mikäli virrassa on paljon hiukkasia, ne voivat tukkia adsorptiolaitteiston ja termisen polton lämmöntalteenottoyksiköt. Halogenoidut yhdisteet voivat vaatia korroosionkestäviä materiaaleja. Lisäksi virrassa voi olla katalyyttimyrkkyjä (catalyte poison) kuten rikkiä, klorideja tai piitä, jotka huonontavat katalyytin tehokkuutta. Myös laitteiston ylläpitotarve tulee huomioida valintaa tehtäessä. (Muddy & Carroll, 1993)

Puhdistuslaitteiston investointi- ja käyttökustannukset ovat yleensä verrannollisia käsiteltävän ilmavirran suuruuteen. Tämän vuoksi on tärkeää minimoida käsittelyä vaativan ilman tilavuus esimerkiksi prosessimuutoksilla. Käsiteltäviä ilmavirtoja voidaan myös pienentää konsentroimalla prosessin poistokaasut esimerkiksi aktiivihiihiadsorption avulla ennen katalyyttistä tai termistä polttoa, jolloin koon mukana pienenevät myös investointikustannukset. Käyttökustannuksetkin saattavat laskea muun muassa pienentyneen polttoaineenkulutuksen johdosta. (Moretti & Mukhopadhyay, 1993) Myös eri lähteistä tulevien poistokaasujen keräily ja yhteiskäsittely voi olla kannattavaa. (Muddy & Carroll, 1993) Taulukossa 5 on esitetty yhteenveto eri puhdistustekniikoista ja niiden käyttökohteista (Moretti & Mukhopadhyay, 1993).

Taulukko 5. Yhteenvedo puhdistustekniikoista (Moretti & Mukhopadhyay, 1993).

Summary of VOC control technologies					
Technology	Emission Source	VOC Category	Emission Stream Flow Rate, scfm	VOC Concentration, ppmv	
Thermal oxidation	PV, ST, TO, WW	AHC, HHC, A, K	<20 000 without heat recovery, >20 000 with heat recovery	20-1000 recovery, >1 000 with heat recovery	without heat
Catalytic Oxidation	PV, ST, TO, WW	AHC, HHC*, A, K	Unlimited	50-10 000	
Flaring	F, PV, ST, TO, WW	AHC, A, K			
Condensation	PV, ST, TP	AHC, HHC*, A, K	<2 000	5 000 - 12 000	
Adsorption	PV, ST	AHC, HHC, A	>300	20 - 20 000	
Absorption	PV, ST, TO	A, K	>1 000	1 000 - 20 000	
Boilers and Process Heaters	PV	AHC, A, K			
Biofiltration	PV, WW	AHC, HHC*, A, K	Unlimited	500 - 2 000	
Membrane Separation	PV, To	AHC, HHC, A, K		0 - 1 000	
Ultraviolet Oxidation	PV	AHC, HHC, A, K			

Emission Source: F=Fugitive, PV=Process Vents, ST=Storage Tanks, TO=Transfer Operations, WW=Wastewater Operations
 VOC Category: AHC=Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons, HHC=Halogenated Hydrocarbons (*=Limited Applicability), A=Alcohols, Glycols, Ethers, Epoxides and Phenols, K=Ketones and Aldehydes

4.3 Puhdistustekniikoita

4.3.1 Terminen poltto

Termisessä poltossa VOC-yhdisteet hapetetaan korkeassa lämpötilassa, 700-900 °C. Viipymääjat ovat suhteellisen pitkiä, 0.5 - 1.0 s. Termisellä poltolla voidaan saavuttaa 95 - 99+ % puhdistustulos. Laitteistot soveltuvat sellaisten poistokaasujen käsittelyyn, joiden VOC-pitoisuus on välillä 100 - 2000 ppm ja tilavuusvirta 0.5 - 50 m³/s (1000 - 100 000 cfm, cubic feet per minute). Käyttölämpötila riippuu poistokaasun sisältämisestä yhdisteistä ja halutusta puhdistustehokkuudesta. Vaikeasti palavat ja pieninä määrinä esiintyvät yhdisteet vaativat korkeamman lämpötilan ja pidemmän viipymääjan palamisvyöhykkeessä hyvän puhdistustuloksen aikaansaamiseksi. (Ruddy & Carroll, 1993)

Korkeita lämpötiloja käytettäessä syntyy myös typen oksideja, jotka puolestaan saattavat vaatia käsittelyn esimerkiksi SCR-menetelmällä (Selective Catalytic Reduction). Halogenoiduista yhdisteistä syntyy syövyttäviä happoja, mikä vaatii korroosionkestäviä materiaaleja ja kaasujen pesua. (Ruddy & Carroll, 1993)

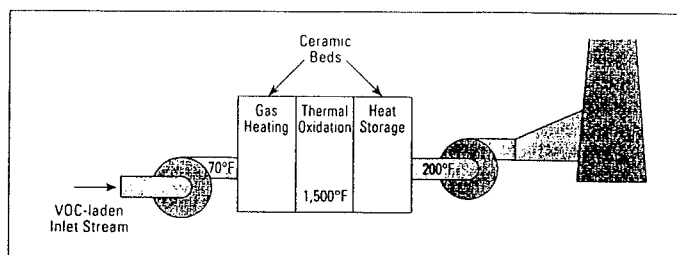
Kustannussyistä on lämmön talteenotto tarpeen. Lämpö voidaan ottaa talteen joko regeneratiivisesti tai rekuperatiivisesti (Kuva 5). Talteenotetulla lämmöllä esilämmitetään poltettavat kaasut. Regeneratiivisissa systeemeissä poistuvien kaasujen lämpö otetaan talteen keraamiseen tai muusta inertistä materiaalista tehtyyn alustaan. Kun peti lämpenee, lämmönsiirron tehokkuus heikkenee ja kaasuvirta siirretään kulkemaan toisen petin läpi. Kun tulevan kaasun lämpöenergiapotentiaali on riittävä, voi regeneratiivinen systeemi toimia ilman lisäpolttoainetta. Rekuperatiivisissa systeemeissä lämpö otetaan talteen lämmönvaihtimessa. Tarvittava käyttölämpötila saavutetaan nopeammin kuin regeneratiivisessa lämmön talteenotossa, jolloin tarvittava lisäpolttoaineen määrä on pienempi. Rekuperatiivinen lämmön talteenotto soveltuu hyvin jaksoittaiseen käyttöön. (Ruddy & Carroll, 1993)

4.3.2 Katalyyttinen poltto

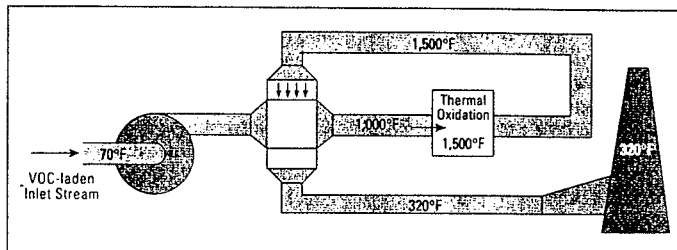
Katalyytin läsnäollessa voi orgaanisten yhdisteiden poltto tapahtua alemmissa lämpötiloissa. Katalyyttisessä poltossa lämpötila on 300 - 400 °C ja viipymäaika alle 0.1 s. Menetelmä soveltuu kaasuille, joiden VOC-pitoisuus on 100 - 2000 ppm ja virtaus 0.5 - 50 m³/s (1000 - 100 000 cfm). Saavutettavat puhdistustehokkuudet ovat tyypillisesti 90 - 95 % (Ruddy & Carroll, 1993).

Katalyyttisen polton etuina ovat alhaisesta lämpötilasta johtuvat polttoainesäästöt, vähäinen NO_x-ien muodostus, CO:n konversio sekä pienempien ja kevyempien yksiköiden joustavuus käytössä (Chu & Windawi, 1996). Katalyyttisen polton periaate on esitetty kuvassa 5. Katalyyttinen poltto soveltuu hyvin jaksoittaiseen käyttöön ja kaasuvirroille, joiden VOC-pitoisuudet ovat pienet (Ruddy & Carroll, 1993).

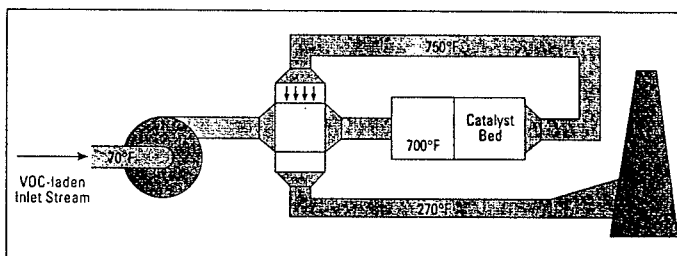
Katalyyttimateriaaleina käytetään yleensä jalometalleja platinaa ja palladiumia, mutta myös kromi- ja mangaanioksidiin perustuvia materiaaleja on käytetty. Katalyytin toimintaa heikentävät katalyyttimyrkyt kuten raskasmetallit, rikki, fosfori sekä hiukkaset, jotka reagoivat katalyytin kanssa muodostaen inaktiivisia yhdisteitä. (Chu & Windawi, 1996). Liian korkeat lämpötilat aiheuttavat myös katalyytin toiminnan heikkenemistä.



■ Figure 1a. Regenerative thermal oxidations uses a ceramic bed to capture heat from exiting gases.



■ Figure 1b. Recuperative thermal oxidation employs a heat exchanger to recover heat.



■ Figure 1c. In catalytic oxidation, a catalyst lowers the combustion temperature.

Kuva 5. Polttomenetelmät ja lämmön talteenotto (Ruddy & Carroll, 1993)

4.3.3 Kondensointi

Kondensoinnissa orgaaniset yhdisteet erotetaan kaasusta muuttamalla ne nestemäiseen muotoon. Tämä tapahtuu joko kaasuseoksen lämpötilaa laskemalla tai kokonaispainetta nostamalla, jolloin kaasuseoksen tietyn komponentin tiivistyy ylikyllästymisen takia. Kondensointi on tehokkainta VOC-yhdisteille, joiden kiehumispiste on yli 38 °C ja konsentraatiot melko suuret, yli 5000 ppm. Alhaisissa lämpötiloissa kiehuvat VOC-yhdisteet vaativat suurempaa lämpötilan laskua, mikä lisää jyrkästi käyttökustannuksia. Puhdistustehokkuudet ovat luokkaa 50-90 %. Menetelmä soveltuu parhaiten vain yhtä liuotinta sisältävien virtojen käsittelyyn. Nestemäinen tuote tulee vielä käsitellä veden ja eri kemikaalien erottamiseksi. Talteenotettujen tuotteiden uudelleenkäyttö samassa tai jossain toisessa prosessissa kompensoi usein käyttökustannukset. (Ruddy & Carroll, 1993).

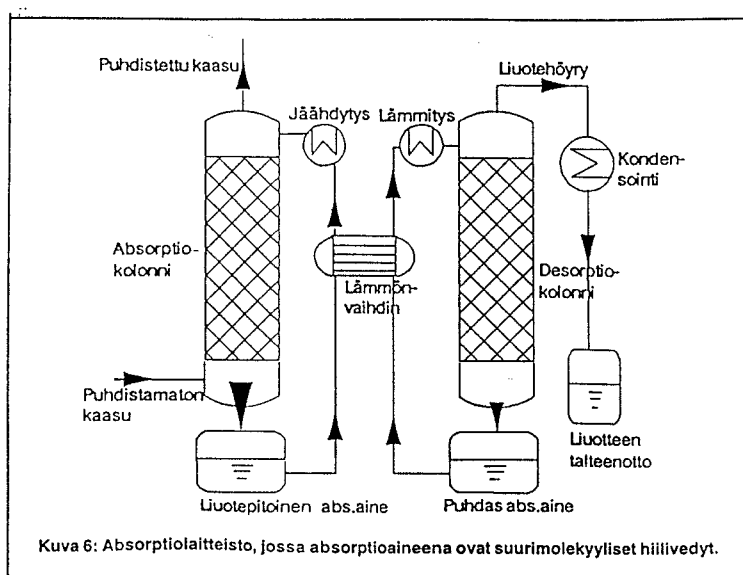
4.3.4 Adsorptiomenetelmät

Orgaanisten aineiden adsorptiossa käytetään tavallisesti aktiivihiiltä. Menetelmä perustuu fysikaalisista voimista johtuvaan adsorptioon hiilen huokoiselle pinnalle. Aktiivihiiliadsorptio soveltuu kaasuvirroille, joiden VOC-pitoisuus on 20-5000 ppm ja virtausnopeus 0.05 - 30 m³/s (100-60000 cfm). Menetelmän etuna on mahdollisuus yhdisteiden talteenottoon. Lisäksi aktiivihiiliadsorptiota voidaan käyttää konsentroimaan virtoja, joissa VOC-pitoisuus on pieni, ennen jotain toista menetelmää kuten polttoa. Aktiivihiiliadsorption käyttökustannukset ovat suhteellisen pienet. (Ruddy & Carroll, 1993)

Aktiivihiiliadsorptiossa kaasuvirta johdetaan adsorptioaineen läpi (Kuva 6). Liuotin adsorboituu aktiivihiilen pinnalle ja puhdas ilma poistuu. Kun adsorptiokohdat hiilen pinnalla täyttyvät, alkaa puhdistusteho laskea. Tällöin adsorptioaine pitää regeneroida. Tämä tapahtuu useimmiten kuumentamalla hiiltä höyryllä, jolloin adsorboituneet aineet irtoavat. Höyryn ja liuottimien sekoitus kondensoidaan tämän jälkeen jäähdyttämällä ja liuottimet erotellaan. Veteen liukenemattomat yhdisteet erotetaan dekantoimalla ja vesiliukoiset tislamalla. (Ruhl, 1993)

Mikäli käsiteltävä kaasu sisältää runsaasti hiukkasia, voivat ne tukkia aktiivihiilen huokokset. Tällöin kannattaa ennen adsorptiovaihetta asentaa suodatin hiukkasten poistamiseksi. (Ruhl, 1993) Aktiivihiiliadsorptio ei sovellu ketoneja sisältävien kaasuvirtojen käsittelyyn. Karbonyyliryhmän hiili voi polymeroitua eksotermisessä reaktiossa hiilen pinnalle, jolloin aktiivihiili voi syttyä palamaan. Aktiivihiilikäsittely ei sovellu myöskään kaasuille, joiden suhteellinen kosteus on yli 50 %. (Ruddy & Carroll, 1993)

Muita adsorptioaineita ovat zeoliitit, huokoiset polymeerit sekä kuitumainen hiili. Hydrofobiset zeoliitit adsorboivat hyvin veteen liukenemattomia yhdisteitä kuten tolueenia, bentseeniä ja styreeniä. Zeoliittiadsorptio soveltuu hydrofobisuutensa vuoksi myös kosteille kaasuille. Polymeeriadsorbentit perustuvat styreeni/divinyylibentseenipolymeereihin. Ne ovat myös hydrofobisia ja niiden adsorptiokapasiteetti on suuri. Kuitumaisen hiilen etuna konventionaaliseen granulaariseen hiileen verrattuna on sen rakenne, kuidussa on enemmän mikrohuokosia adsorptiota varten. Lisäksi kuituhiilessä on vähemmän syövyttävien happojen muodostumista katalysoivia metalleja (McInnes, 1995).



Kuva 6. Aktiivihiliadsorptio (Mroueh & Sarkkinen, 1991)

4.3.5 Absorptio

Absorptiossa yhdiste pestään kaasuvirrasta nesteeseen. Absorptionesteenä käytetään vettä, joka voidaan tehdä lievästi alkaliseksi tai happamaksi. Absorptiolla voidaan käsitellä kaasuvirtoja, joiden VOC-pitoisuus on 500-5000 ppm ja virtausnopeus 0.1 - 50 m³/s (2000 - 100 000 cfm). Saavutettavat puhdistustehokkuudet ovat 95 - 98 %. Absorptiotornissa voidaan käyttää erilaisia täytekappaleita kontaktipinta-alan lisäämiseksi. Tällöin on kuitenkin huolehdittava, ettei kaasussa ole tukkivia hiukkasia. Absorptio soveltuu hyvin kosteille kaasuille, joiden suhteellinen kosteus on yli 50 %. (Ruddy & Carroll, 1993)

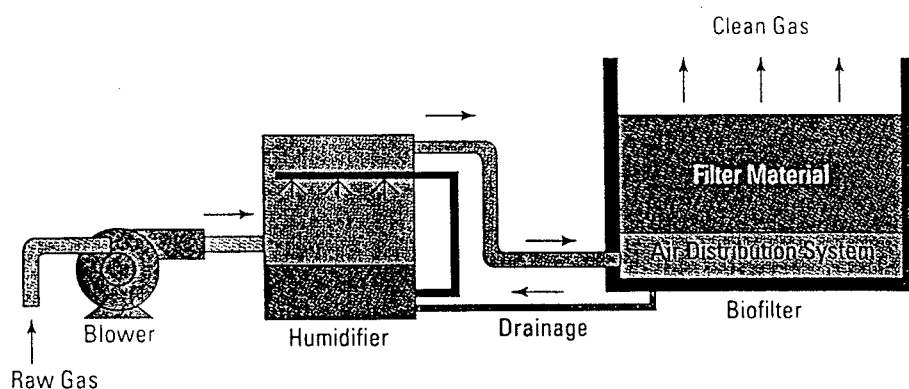
4.3.6 Biosuodatus

Biosuodatuksessa käytetään hyväksi mikro-organismeja, jotka hajottavat orgaaniset yhdisteet. Biosuodatusta on käytetty pitkään jätevesien käsittelyssä, mutta se soveltuu myös kaasumaisten epäpuhtauksien poistoon. Sitä on käytetty esimerkiksi Saksassa ja Hollannissa laimeiden hajukaasujen käsittelyyn. Biomenetelmiä sovelletaan pienissä pitoisuuksissa, 10-2000 ppm, esiintyvien yhdisteiden käsittelyyn, jolloin muiden menetelmien kustannukset ovat yleensä suuret. Biosuodatuksella voidaan saavuttaa 80-99 % puhdistustehokkuus käsiteltävien yhdisteiden kemiallisesta ja biologisesta reaktiivisuudesta riippuen (Bohn, 1992).

Biosuotimessa mikrobit muodostavat ohuen biofilmin kiinteän suodinmateriaalin pinnalle. Suodinmateriaaleina käytetään eloperäisiä aineita, esimerkiksi turvetta tai puun kuoria. Kaasu virtaa hitaasti suodinmateriaalin läpi, jolloin epäpuhtaudet absorboituvat tai adsorboituvat täyteaineeseen (Kuva 7). Täyteaineesta ne siirtyvät biofilmiin mikrobien hajotettavaksi. Mikrobit saavat ravinteensa suodinmateriaalista, joten se täytyy vaihtaa aika ajoin uuteen. (Törrönen, 1993)

Hyvän puhdistustehon saamiseksi on tärkeää riittävä viipymäaika, tällöin suotimen tilavuuden tulee olla kohtalaisen suuri (Bohn, 1992). Luonnollisesti puhdistettavien yhdisteiden tulee olla biohajoavia, esimerkiksi klooratut hiilivedyt ovat huonon biohajoavuutensa takia hankalia. Hyvän puhdistustehon saamiseksi tarvitaan monipuolinen mikrobilajisto, usein kohteen oman jätevedenpuhdistamon lietteestä saadaan sopiva siirros. (Törrönen, 1993) Biosuotimen etuina ovat sen pienet hankinta- ja käyttökustannukset (Mroueh & Sarkkinen, 1991). Biosuodatin kestää hyvin kuormituksen äkillisiä vaihteluita sekä seisokkeja (Bohn, 1992)

Menetelmän eräs sovellus on aktiivihilibiosuodin, jossa tukimateriaalina käytetään aktiivihiihtä. VOC-yhdisteet adsorboituvat hiileen, josta ne vapautuvat hitaasti mikrobien hajotettavaksi. Menetelmän etuina tavalliseen biosuotimeen verrattuna on lyhyemmät viipymäajat ja parempi kuormitushuippujen sieto. Lisäksi aktiivihiihi ei ikäänny toisin kuin biologinen tukimateriaali. Aktiivihiihi on tosin kalliimpaa kuin biologinen materiaali, mutta sen käyttökustannukset ovat pienemmät. (McInnes, 1995)

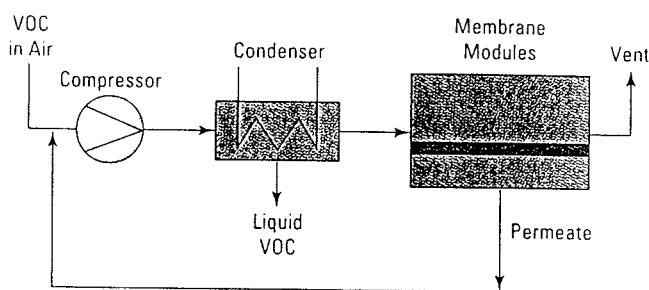


Kuva 7 Biosuotimen periaate. (McInnes, 1995)

4.3.7 Membraanierotus

Membraanierotus on kohtalaisen uusi puhdistustekniikka. Siinä epäpuhtauksia sisältävä ilma johdetaan selektiiviselle kalvolle, jonka toisella puolella on alipaine (Kuva 8). Helpoimmin läpäisevä komponentti, puhdistettava hiilivety, diffundoituu kalvon toiselle puolelle. (Mroueh & Sarkkinen, 1991) Kalvot läpäisevät 10-100 kertaa helpommin orgaanisia höyryjä kuin ilmaa. Menetelmä vaatii kohtalaisen suuret hiilivetypitoisuudet, yli 10 000 ppm. Menetelmällä voidaan saavuttaa yli 90 % erotusaste HAP-yhdisteille. (McInnes, 1995)

Erotettu yhdiste voidaan ottaa talteen kondensoimalla. Membraanierotuksella saadaan orgaaniset yhdisteet talteen puhtaina ja tarvittava energiamäärä on vähäinen. (Mroueh & Sarkkinen, 1991) Menetelmä soveltuu myös hyvin sellaisille yhdisteille, joiden kiehumispiste on alhainen ja joita ei voida poistaa kondensoimalla tai absorptiolla. (McInnes, 1995)



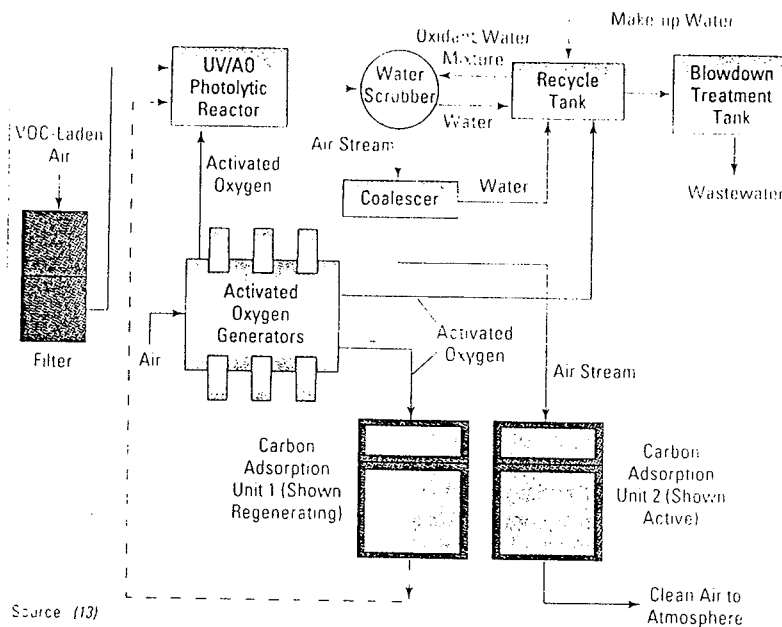
Source: (10)

Kuva 8. Membraanierotus. (McInnes, 1995)

4.3.8 Uudet tekniikat

Uusimpia puhdistustekniikoita ovat UV-hapetus (ultraviolet oxidation), corona destruction sekä plasmatekniikka. UV-hapetuksessa käytetään happikemikaaleja, kuten otsonia, peroksidia sekä OH[•] ja O[•]-radikaaleja, jotka hapettavat VOC-yhdisteet hiilidioksidiksi ja vedeksi UV-valossa. Hapetuksen jälkeen kaasut johdetaan pesuriin, jossa ne pestään otsonoidulla tai muita hapettimia sisältävällä vedellä. Menetelmän periaate on esitetty kuvassa 9. UV-hapetuksen ja pesun jälkeen jäljelle jääneet VOC-yhdisteet voidaan vielä johtaa aktiivihiilisuodattimeen. Menetelmän perustana on UV-valon fotokatalyyttinen luonne. Käytettävän UV-valon aallonpituus on välillä 200-280 nm

riippuen käsiteltävistä VOC-yhdisteistä. Menetelmä soveltuu suurten kaasumäärien, joiden VOC-pitoisuus on pieni, käsittelyyn. Saavutettava puhdistustulos on hyvä, 90-95 %. Hyvän puhdistustehon saamiseksi tarvitaan riittävä altistusaika UV-valolle. Prosessi on energiankulukseltaan tehokas, eikä siinä synny haitallisia sivutuotteita. Menetelmän soveltuvuutta erilaisille HAP-yhdisteille ei vielä tarkkaan tunneta. (McInnes, 1995)

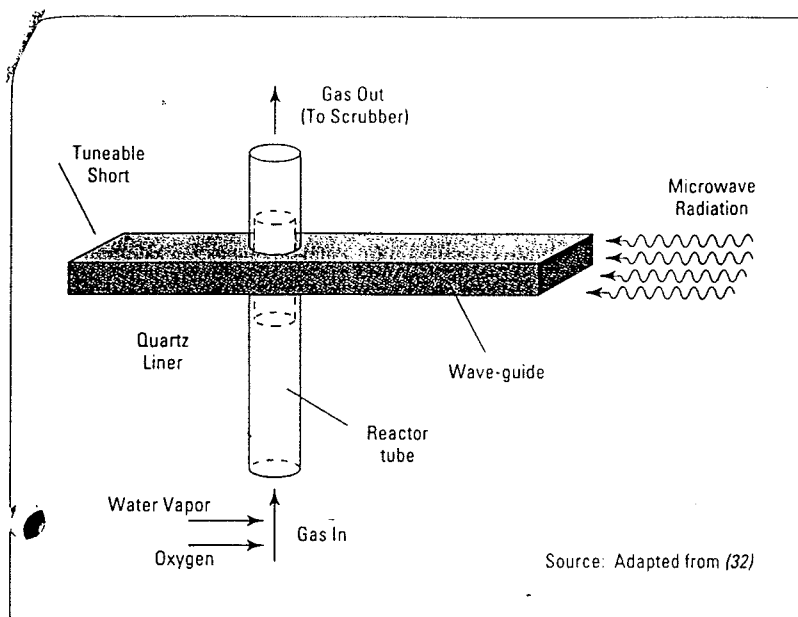


Kuva 9. UV-hapetus. (McInnes, 1995)

Corona destruction -menetelmässä käytetään korkeaenergisiiä elektroneja (energetic electrons), jotka VOC-yhdisteisiin törmätessään muuttavat ne hiilidioksidiksi ja vedeksi. Tarkka reaktiomekanismi ei ole selvillä. Menetelmä ei vielä vuonna 1993 ollut kaupallisessa käytössä. Menetelmä vaikuttaa olevan tehokas sellaisten virtojen käsittelyssä, joissa VOC-pitoisuus on pieni. (Moretti & Mukhopadhyay, 1993)

Plasmatekniikkaa on kehitetty erityisesti halogenoitujen, pienissä konsentraatioissa esiintyvien VOC-yhdisteiden käsittelyyn. Plasmatila saadaan aikaan mikroaalto- tai muun radiotaajuuden säteilyn avulla. Epäpuhtauksia sisältävä kaasu sekoitetaan hapen ja vesihöyryn kanssa ja johdetaan reaktoriputkeen (Kuva 10). Putken plasmavyöhykkeessä kaasu reagoi veden ja hapen kanssa muodostaen hiilidioksidia ja -monoksidia, vetyä, vettä ja suolahappoa, joka poistetaan alkalipesulla. Laboratoriotesteissä on saavutettu yli 99 % puhdistustehokkuus trikloorietaanille ja trikloorietyleenille. Kylmäplasmatekniikassa käytetään hyväksi vapaita radikaaleja, joita plasman

energeettiset elektronit tuottavat. Vapaat radikaalit osallistuvat VOC-yhdisteiden hajottamiseen, mutta normaalisti vapaiden radikaalien synty vaatii suhteellisen korkean lämpötilan. (McInnes, 1995)



■ Figure 8. Microwave-discharge plasma reactor.

Kuva 10. Plasmareaktori. (McInnes, 1995)

5 Hallinnolliset ohjauskeinot

5.1 Suomi

Ilmansuojelulain mukaiset hallinnolliset ohjauskeinot ovat lähinnä uuden ilmansuojelulain mukainen ilmansuojelun lupamenettely sekä valtioneuvoston yleiset ohjeet ja määräykset. Lupamenettelyn alaiset laitokset on lueteltu ilmansuojeluasetuksessa. VOC-päästöjä aiheuttavista laitoksista lupamenettely koskee raakaöljynjalostamoita, orgaanisia peruskemikaaleja tai muoviraaka-aineita valmistavia tehtaita sekä haihtuvia liuotteita käyttäviä laitoksia, joissa vuosipäästö on vähintään 50 t tai huippukulutus vähintään 100 kg/h. Yli 40 % ilmaan pääsevästä VOC-yhdisteistä on kuitenkin peräisin ajoneuvoliikenteestä, joka on lupamenettelyn ulkopuolella. Lupamenettelyn ulkopuolella ovat lisäksi myös pien- ja hajakohteet, joiden osuus kiinteiden lähteiden VOC-päästöistä on 50 %. Tällaisia kohteita ovat esimerkiksi kauppa- ja rakennusmaalaus, kulutustuotteiden ja autonhoitotuotteiden käyttö sekä pienpoltto. (Mroueh, 1992)

Valtioneuvosto voi antaa yleisiä ohjeita tai määräyksiä aineen enimmäispitoisuudesta ilmaan tulevassa päästössä tai ilmaan tulevan aineen enimmäismäärästä sekä polttoaineen tai muun tuotteen koostumuksesta. Tähän mennessä on päästöohjeita annettu hiukkas-, rikki- ja typenoksidipäästöistä. Koostumusmääräyksillä voitaisiin VOC-päästöjä vähentää vaikuttamalla liuotteita sisältävien tuotteiden, kuten maalien, painovärien, liimojen tai puhdistusaineiden, enimmäisliuotepitoisuuteen tai vaatimalla korvaavien tuotteiden käyttöä.

5.2 ECE:n VOC-pöytäkirja

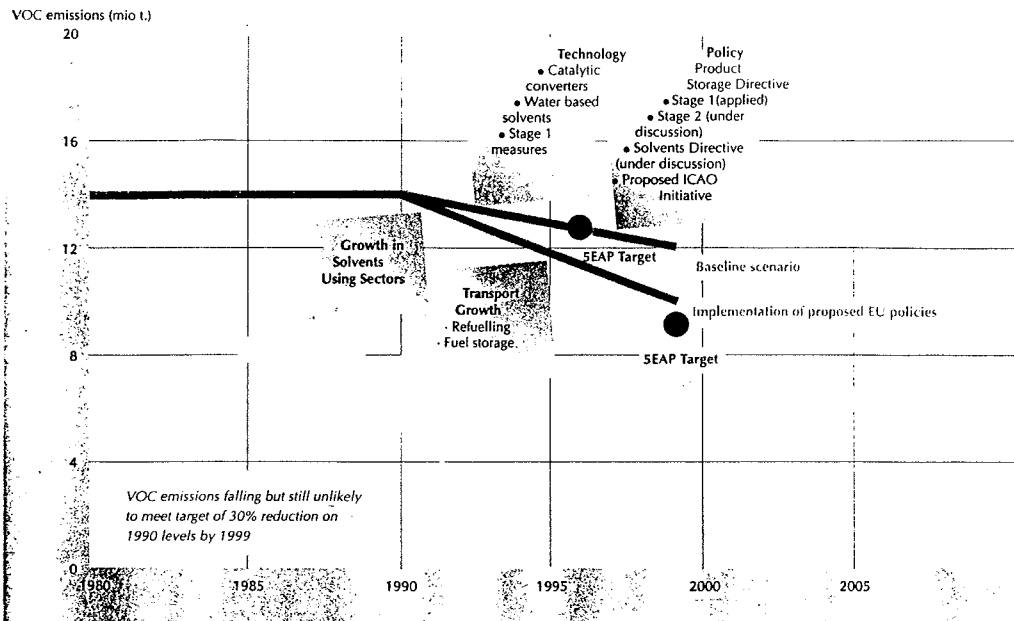
Suomi on ratifioinut Yhdistyneiden kansakuntien Euroopan taloustoimikunnan ECE:n VOC-päästöjä rajoittavan pöytäkirjan, joka tosin ei ole vielä tullut voimaan. Pöytäkirjan päävaihtoehdossa maat sitoutuvat vähentämään VOC-päästöjään 30 prosentilla valitun perusvuoden tasosta, Suomessa 1988, vuoteen 1999 mennessä. Lisäksi maat sitoutuvat viimeistään kahden vuoden kuluessa pöytäkirjan voimaantulosta ottamaan käyttöön parhaaseen taloudellisesti kohtuulliseen tekniikkaan perustuvia päästönormeja uusille tai uudistettaville kiinteille lähteille ja uusille ajoneuvoille sekä soveltamaan toimia tuotteiden liuotinpitoisuuden alentamiseksi ja niukkaliuotteisten tai liuotteettomien tuotteiden käytön edistämiseksi. Viiden vuoden kuluessa maat sitoutuvat rajoittamaan myös olemassaolevien kiinteiden lähteiden päästöjä sekä vähentämään bensiinin jakelun ja ajoneuvojen tankkauksen päästöjä.

Lisäksi Suomi on Pohjoismaisen ilmansuojelun toimintaohjelman puitteissa sitoutunut vähentämään hiilivetyjen ja otsoninmuodostukseen vaikuttavien orgaanisten aineiden päästöjä 50 % vuoden 1988 tasosta vuoteen 2005 mennessä.

5.3 EU

Euroopan Unioni käynnisti vuonna 1992 laajan ympäristöohjelman (Fifth Environmental Action Program, 5EAP). Ohjelmalla pyritään vaikuttamaan myös VOC-päästöihin, joiden vähennystavoitteet ovat 10 % vähennys vuoteen 1996 mennessä vuoden 1988 tasosta sekä vuoteen 1999 mennessä 30 % vähennys vuoden 1990 tasosta. (Environment in the EU 1995) Arvioiden mukaan tavoitteisiin ei tulla pääsemään, sillä VOC-päästöjä vähentävien direktiivien käyttöönotto on viivästynyt. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöt unionin alueella

jakautuvat jokseenkin tasan kiinteiden lähteiden (53 %) ja liikenteen (47 %) välillä. Kiinteiden lähteiden päästöistä 35 % on peräisin liuottimien käytöstä. (Environment in the EU, 1995) Kuvassa 11 on esitetty VOC-tavoitteen saavuttamiseen vaikuttavia tekijöitä.



Kuva 11. Kehitys kohti VOC-päästötavoitetta. (Environment in the EU, 1995)

5.3.1 Liuottimia käyttävä teollisuus

EU:ssa on valmisteilla direktiivi, joka säätelee eräiden liuottimia käyttävien teollisuusalojen haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjä, Directive on Control of VOC Emissions from Solvent Using Industries. Toukokuussa ilmestyi todennäköisesti viimeinen luonnos, jonka pohjalta lopullinen ehdotus uudeksi direktiiviksi pitäisi tehdä syksyllä 1996 (Env. Watch, 1996). Direktiivi koskee 13 teollisuusalaa, joihin kuuluvat mm. painoteollisuus, painovärien valmistus, päällystysprosessit (myös puun ja paperin), pintojen puhdistus sekä puunkyllästys.

Direktiivi koskee laitoksia, joiden VOC-päästöt ylittävät direktiivissä määritellyt rajat. Kullekin teollisuuden alalle määritellään päästörajoitukset. Lisäksi valtioilla on mahdollisuus päästörajojen sijasta soveltaa omia kansallisia päästöohjelmia, mikäli näillä ohjelmilla saavutetaan vähintään päästörajojen noudattamista vastaavat päästövähennykset. Edellisistä luonnoksista poiketen toukokuun luonnoksessa ei enää ollut yleistä vaatimusta terveydelle vähiten haitallisten liuottimien käytöstä. (Env. Watch 1996) Karsinogeenisiksi ja mutageenisiksi luokitellut aineet tulee korvata

mahdollisimman laajalti ja nopeasti vähemmän haitallisilla vaihtoehdoilla. Direktiivin voimaantulon jälkeen olemassa olevilla pienillä laitoksilla on seitsemän vuotta aikaa mukautua säädöksiin ja muilla olemassa olevilla laitoksilla aikaa on viisi vuotta. (Direktiivi)

Direktiiviluonnoksen päästörajoituksilla arvioidaan saavutettavan 56 % väheneminen säädeltyjen teollisuusalojen VOC-päästöissä. Teollisuuden arvioiden mukaan edellisten versioiden päästörajojen noudattaminen vaatii noin 70 miljardin Ecu:n (US \$ 87.5 mrd) investoinnit ja tiukentuneiden päästörajojen noudattamisesta aiheutuu vielä 12 miljardin Ecu:n (US \$ 15 mrd) lisäkustannukset. (Env. Watch 1996)

5.3.2 Bensiinin varastointi ja jakelu

Osana VOC-päästöjen vähennysohjelmaa pyritään vähentämään bensiinin jakelusta ja varastoinnista aiheutuvia päästöjä. Syksyllä 1994 hyväksyttiin EU:n VOC-päästöjen vähentämisen Vaihe I -direktiivi, jossa määritellään bensiinin varastointi- ja jakeluverkostosta haihtuvien päästöjen vähentämisen toimenpideohjelma. Vaihe II -direktiivissä tullaan käsittelemään ajoneuvojen polttoainetäydennyksen yhteydessä vapautuvia VOC-yhdisteitä. Tätä direktiiviä on luonnosteltu, mutta sitovia päätöksiä ei ole tehty. (Venermo, 1996)

EU:n alueella bensiinistä ja liuottimista syntyy noin 10 miljoonaa tonnia VOC-yhdisteitä vuodessa. Vastaavasti Suomen VOC-yhdisteiden kokonaispäästöt vuonna 1993 olivat noin 195 000 tonnia. Bensiinin jakelun aiheuttamia päästöjä voidaan vähentää pienentämällä terveydelle haitallisimpien aineiden pitoisuutta bensiinissä sekä alentamalla bensiinin höyrynpainetta. Vaihe I -direktiivin tavoitteena on muodostaa bensiinihöyryjen vapautumisen suhteen suljettu bensiinin jakeluketju. Tähän pääsemiseksi tulee erilaisiin säiliöihin asentaa kaasunpalautusjärjestelmät ja kiinteäkattoiset säiliöt varustaa kelluvilla välikatoilla. Vaihe II-direktiivissä säädellään ajoneuvojen tankkauksen yhteydessä vapautuvien bensiinihöyryjen talteenottoa. Talteenotto voidaan toteuttaa asemakohtaisilla järjestelmillä tai ajoneuvokohtaisilla aktiivihiihtisuodattimilla. (Venermo, 1996)

5.4 USA:n Clean Air Act

Yhdysvalloissa säätelyn lähtökohtana ovat kansalliset otsonipitoisuusnormit, joiden mukaiseen ilmanlaatuun on kaikilla alueilla pyrittävä. Nämä raja-arvot ylittyvät useilla alueilla, joten vuonna 1990 hyväksytyssä ilmansuojelulain uudistuksessa (Clean Air Act Amendments 1990) tiukennettiin huomattavasti VOC-päästöihin kohdistuvia toimia. Laissa vaadittavat päästöjen rajoitustoimet ovat sitä tiukempia, mitä kauempana vaaditusta otsonitasosta alue on. Ylitysalueet on jaettu viiteen ryhmään; lievä, kohtuullinen, merkittävä ja erittäin merkittävä ylitys sekä äärialue (Los Angeles).

Uudet tai uusitut merkittävät kiinteät lähteet tulevat kaikkialla maassa ilmansuojelulupavelvollisiksi ja niiltä vaaditaan parasta saatavissa olevaa rajoittamistekniikkaa (Maximum Achievable Control Technology, MACT). Kaikilla ylitysalueilla vaaditaan vanhoilta merkittäviltä lähteiltä kohtuullisen päästöjen rajoittamistekniikan käyttöä (Reasonably Available Control Technology, RACT). Merkittävän lähteen päästöraja on Los Angelesin alueella 10 t/a VOC- ja NO_x-yhdisteitä, merkittävän ylityksen alueilla 50 t/a ja muualla 100 t/a. (Lee, 1991) Pahimmilla alueilla on lisäksi käytettävä vuodesta 1995 alkaen puhtaampaa bensiiniä, jossa VOC-yhdisteiden, bentseenin ja aromaattien pitoisuudet on säädelty. (Lee, 1991)

Laissa määriteltiin myös 189 vaarallista ilmaa pilaavaa yhdistettä (Hazardous Air Pollutant, HAP). HAP-yhdisteisiin kuuluu sekä orgaanisia että epäorgaanisia yhdisteitä, mm. asetaldehydi, bentseeni, kloori, vetykloridihappo, kloroformi, metanoli, formaldehydi, tolueeni ja ksyleeni (Egan, 1991). Osa HAP-yhdisteistä kuuluu myös haihtuviin orgaanisiin yhdisteisiin (VOC). Päästölähde luokitellaan merkittäväksi, mikäli HAP-päästöjä syntyy vuodessa 25 t tai yhtä listan HAP-yhdistettä yli 10 t/a (Falcone, 1993). Lähteet luokitellaan merkittäviin, uusiin, olemassaoleviin ja aluelähteisiin. Merkittäviltä uusilta ja olemassaolevilta lähteiltä vaaditaan parhaan saatavissa olevan tekniikan (MACT) käyttöä (Egan, 1991). Yhdysvaltain ympäristönsuojeluviraston EPAn tulee julkaista lista päästölähdeluokituksesta ja määritellä kullekin luokalle vaadittava MACT. Päästörajat kaikille kategorioille tulee olla valmiina vuoteen 2000 mennessä. Olemassaolevilla lähteillä on aikaa kolme vuotta päästörajoitusten voimaantulosta mukautua niiden vaatimuksiin. (Egan, 1991)

Suomi on ratifioinut Yhdistyneiden kansakuntien Euroopan taloustoimikunnan ECE:n VOC-päästöjä rajoittavan pöytäkirjan, jossa sitoudutaan vähentämään VOC-päästöjä 30 prosentilla vuoden 1988 tasosta vuoteen 1999 mennessä. EU:ssa on valmisteilla autojen bensiinitankkausta sekä eräiden liuottimia käyttävien teollisuusalojen VOC-päästöjä koskevat direktiivit. Tiukimmin VOC-päästöjä säännellään USA:ssa, jonka ilmansuojelulakiin vuona 1990 tehdyt muutokset asettavat määräyksiä myös sellutehtaiden VOC-päästöille.

VOC-päästöt eivät ole vielä olleet merkittävässä asemassa ympäristökysymyksenä, mutta ne ovat mahdollisesti nousemassa enemmän etualalle. VOC-päästöihin liittyviä rajoitusohjelmia ja lainsäädäntöä valmistellaan useilla tahoilla. Huomio näyttää toistaiseksi keskittyvän lähinnä liikenteen sekä liuottimia käyttävän teollisuuden päästöihin. Metsäteollisuus on ollut esillä lähinnä USA:ssa, jossa VOC-säätely muutenkin on tiukinta. Metsäteollisuuden VOC-päästöistä ei ole vielä olemassa kovinkaan paljon tutkimustuloksia, erityisesti suomalaisten tehtaiden VOC-päästöistä ei vielä ole olemassa julkaistua tutkimustietoa.

Kirjallisuusluettelo

A Preliminary Investigation of Releases of Volatile Organic Compounds from Wood Residual Storage Piles. *NCASI Technical Bulletin No. 700*, New York 1995, 37 p.

Annola, T. Use of evaporator condensate in bleaching. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, puunjalostustekniikan laitos, Espoo 1994. 61 s. + liitt.

Anon., Commission Tightens Planned Solvents Directive. *Environment Watch*, **5**(1996):2, s. 1-2.

Barton, D., McKeown, J. J., Chudyk, W. VOC fate model verification at multiple pulp mill wastewater treatment sites. *Wat. Sci. Tech.*, **26**(1992)1-2, s. 407-415.

Bohn, H. Consider Biofiltration for Decontaminating Gases. *Chem. Eng. Progress*, **88**(1992)4, s. 34-40.

Boström C-Å., Grennfelt, P. Skogsindustrins utsläpp till luft minskar. *Svensk Papperstidning/Nordisk Cellulosa*, **95**(1992)15, s. 34-36.

Boström, C-Å. Ozonbildande luftföroreningar. Massa- och pappersindustrin i fokus. *Kemisk Tidskrift*, **105**(1993)12-13, s. 20-22.

Boström, C-Å., Lindskog, A., Moldanova, J., Malmström, J., Andersson-Sköld, Y. VOC emissions from the Swedish pulp and paper industry. TAPPI 1992 Environmental Conference, April 12-15, 1992. Richmond, VA, TAPPI Press 1992 pp. 623-632.

Chock, D., Heuss, J. Urban ozone and its precursors, *Environ. Sci Technol.* **21**(1987)12, s. 1146-1153.

Chu, W., Windawi, H. Control VOCs via Catalytic Oxidation. *Chem. Eng. Progress*, **92**(1996)3, s. 37-43.

Compilation of 'Air Toxic' and Total Hydrocarbon Emissions Data for Sources at Chemical Wood Pulp Mills. Vol 1-2, *NCASI Technical Bulletin No. 701*, New York 1995, 259 p. +app.

Egan, B. Air Toxic Provisions of the Amendments to the Clean Air Act. TAPPI 1991 Environmental Conference. San Antonio, TX, April 7-10, 1991. TAPPI Press 1991. s. 165-175.

European Union, Draft Directive on Control of VOC Emissions from Solvent Using Industries. May 1996.

Falcone, S. Reducing Air Toxics and VOCs. *Pollut. Eng.* **25**(1993)9, s.34-37.

Grennfelt, P., Hov, Ö., Derwent, R. Second generation abatement strategies for NO_x, NH₃, SO₂, and VOC. Gothenburg 1993. Institutet för vatten- och luftvårdsforskning. IVL B 1098. 25 s.

Hiltgen, K., D., Myers, T. A Method to Determine VOC emissions from chip piles. TAPPI 1996 Environmental Conference, May 5-8, 1996, Orlando, FL. TAPPI Press 1996, pp. 607-615.

Jain, A., Impact of water system closure on HAP and VOC emissions from process vents. TAPPI 1996 Minimum Effluent Mills Symposium, 22-24 Jan. 1996, Atlanta, GA, USA. TAPPI Press 1996, 384 s.

Jain, A., Pinkerton, J. Non-chemical pulp mill VOC and HAP emissions study - a status report. TAPPI 1996 Environmental Conference, May 5-8, 1996. Orlando, FL. TAPPI Press 1996, pp. 643-646.

Jouttijärvi, T., Julkaisematon materiaali.

Lee, B. Highlights of the Clean Air Act Amendments of 1990. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **41**(1991)1, s.16-19.

Lento, S., Valkaisuvesien karakterisointi. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, puunjalostustekniikan laitos, 1996. 99s. + liitt.

McInnes, R. G. Explore New Options for Hazardous Air Pollutant Control. *Chem. Eng. Progress*, **91**(1995)11, s. 36-48.

Moretti, E. C., Mukhopadhyay, N. VOC Control: Current Practices and Future Trends. *Chem. Eng. Progress*, **89**(1993)7, s. 20-26.

Mroueh, U-M. Haihtuvien orgaanisten aineiden päästölähteet. *Ilmansuojelu-uutiset*, 1995:5, s.13-16.

Mroueh, U-M. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) vähentämisstrategia. Ympäristäministeriö, Ympäristönsuojeluosasto, Muistio 6. Helsinki 1992. 215 s.

Mroueh, U-M., Sarkkinen S. Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjen rajoittamismahdollisuudet. *Kemia-Kemi*, **18**(1991)1, s. 11-17.

Parker, W., Thompson, D., Bell, J., Melcer, H. Fate of volatile organic compounds in municipal activated sludge plants. *Water Env. Res.*, **65**(1993)1, s. 58-65.

Ruddy, E. N., Carroll, L. A. Select the Best VOC Control Strategy. *Chem. Eng. Progress*, **89**(1993)7, s.28- 35.

Ruhl, M. J. Recover VOCs via Adsorption on Activated Carbon. *Chem. Eng. Progress*, **89**(1993)7, s. 37-41.

Stenstrom, M., Hsieh, C-C. Considering VOC emissions. *Wat. Eng. Management*, **138**(1991)4, s. 27.

Strategi för flyktiga organiska ämnen (VOC). Utsläpp, effekter, åtgärder. Solna 1990. Naturvårdsverket Rapport 3793. 103 s. + liitt. 18 s.

Strömdahl, I. Terpener är svaga ozonbildare. *Svensk Papperstidning/Nordisk Cellulosa*, **96**(1993)1, s. 9.