

LAPPEENRANNAN-LAHDEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
School of Energy Systems
Energiatekniikka
BH10A2000 Master's Thesis

Joonas Turtiainen

**HAJUKAASUJÄRJESTELMÄN TARKASTELU JA
HAJAPÄÄSTÖLÄHTEIDEN KÄSITTELY
TULEVAISUUDESSA**

Työn tarkastajat: Professori Esa Vakkilainen
 TkT Katja Kuparinen

Työn ohjaajat: Professori Esa Vakkilainen
 DI Jani Heiskanen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Joonas Turtiainen

Hajukaasujärjestelmän tarkastelu ja hajapäästölähteiden käsittely tulevaisuudessa

Diplomityö 2021

Tarkastajat: Professori Esa Vakkilainen, TkT Katja Kuparinen

77 sivua, 13 kuvaa ja 14 taulukkoa

Hakusanat: NCG, väkevät hajukaasut, laimeat hajukaasut, VOC-yhdisteet, pelkistyneet rikkiyhdisteet

Keywords: Non-Condensable Gases, concentrated non-condensable gases, diluted non-condensable gases, volatile organic compounds, total reduced sulphur

Tässä diplomityössä pyritään käymään mahdollisimman kattavasti läpi Kotkamills Oy:n nykyinen ja tuleva hajukaasujen käsittelyjärjestelmä ja siihen mahdollisesti liittyvät epäkohdat. Lisäksi työssä käydään läpi hajapäästölähteitä tehtaan eri prosesseista ja pohditaan niiden mahdollista jatkokäsittelyä tulevaisuudessa. Hajukaasujen ja hajapäästöjen jatkokäsittelyn ohjenuorana on pidetty Euroopan parlamentin ja neuvoston asettamaa BAT-direktiiviä, joka määrää päästötason tehtaan laimeille jäännöskaasuille.

Työn kirjallisuudessa käydään läpi valkaisemattoman havusellumassan valmistuksessa sulfaattimenetelmällä syntyvät hajukaasujakeet ja niiden keräilykohteet. Lisäksi hajukaasuihin liittyviä turvallisuusnäkökulmia on nostettu esiin niin kaasujakeiden kuin laitteistojenkin osalta.

Tutkimusosuudessa pyritään löytämään epäkohtia, jotka liittyvät tehtaan hajukaasujen keräilyjärjestelmään sekä antamaan havaittuihin epäkohtiin korjaavia ehdotuksia.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
School of Energy Systems
Energy Technology

Joonas Turtiainen

Inspection of odorous gases handling system and fugitive emissions' treatment in future

Master's Thesis

2021

Examiners: Professor Esa Vakkilainen, D.sc. Katja Kuparinen

77 pages, 13 pictures and 14 tables

Keywords: Non-Condensable Gases, concentrated non-condensable gases, diluted non-condensable gases, volatile organic compounds, total reduced sulphur

The aim of this Master's Thesis is to analyse the existing and forthcoming odorous gases' collection and treatment system at Kotkamills Oy. Also, fugitive emissions which are produced in different processes at the mill are gone through, and those further processing is considered. The guideline of the treatment of odorous gases and fugitive emissions has been the European Parliament and the Council's given directive that sets the level for diluted residual gases for operating mills.

The theoretical part of this Thesis is discussing how, and which part of the processes odorous gases are formed. The safety aspects are also gone through, either the system itself or gas fraction is under inspection.

The empirical part of this Thesis tries to reveal the faults in the collection and treatment system and give reconstructive recommendations to improve odorous gases treatment in future at Kotkamills Oy.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Kotkamills Oy:lle loppuvuoden 2020 ja alkuvuoden 2021 välisenä aikana.

Haluaisin kiittää työni ohjaajia Professori Esa Vakkilaista sekä Diplomi-insinööriä Jani Heiskasta hyvästä ohjauksesta aiheen tiimoilta. Kiitos kuuluu myös Kotkamills Oy:n sellutehtaan käyttöpäällikölle Pasi Nordlundille, joka yhdessä Jani Heiskasen kanssa halusi teettää diplomityön tehtaan hajukaasujärjestelmään liittyen. Haluan myös kiittää koko Kotkamills Oy:n muuta henkilökuntaa, joiden kanssa olen ollut tekemisissä diplomityön aikana.

Erityisesti haluaisin kuitenkin kiittää vaimoani ja poikaani sekä muuta perhettä, joiden tuki on ollut äärimmäisen tärkeää läpi koko opiskelujeni ajan.

Kotkassa 9.4.2021

Joonas Turtiainen

SISÄLLYS

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

SYMBOLILUETTELO

1	JOHDANTO	6
1.1	Työn tavoitteet.....	6
1.2	Työn sisältö	7
2	HAJUKAASUJAKEIDEN JAOTTELU JA KERÄILYKOHTEET	9
2.1	NCG (Non-Condensable Gases) lauhtumattomat kaasut	10
2.2	Väkevät hajukaasut (CNCG/LVHC).....	10
2.3	Stripperikaasut (SOG)	11
2.4	Laimeat hajukaasut (DNCG/HVLC).....	11
2.5	VOC-yhdisteet.....	12
3	HAJUKAASUJÄRJESTELMIIN LIITTYVÄT TYÖTURVALLISUUSTEKIJÄT	14
3.1	Hajukaasujärjestelmiin liittyviä onnettomuuksia	14
3.2	Rikkivety (H ₂ S)	15
3.3	Metyylimerkaptaani CH ₃ SH.....	16
3.4	Dimetyylisulfidi (CH ₃ SCH ₃) ja dimetyylidisulfidi (CH ₃ SSCH ₃).....	17
3.5	Ammoniakki (NH ₃)	17
3.6	Tärpätti (C ₁₀ H ₁₆).....	17
3.7	Metanoli (CH ₃ OH)	18
4	SELLUN VALMISTUS SULFAATTIMENETELMÄLLÄ LYHYESTI	20
4.1	Kemikaalien talteenotto sellutehtaalla.....	21
4.2	Sellun valmistus sahanpurusta sulfaattisellutehtaalla.....	22
4.3	Keittoprosessissa muodostuvat kaasut	23
4.4	Ruskean massan pesu	23
4.5	Ruskeanmassan pesussa syntyvät kaasut.....	24
4.6	Haihduuttamon toimintaperiaate	25
4.7	Haihduuttamalla muodostuvat kaasut	27
4.8	Mäntyöljykeittäminen	28
4.9	Soodakattilaprosessi	28
4.10	Soodakattilalla muodostuvat kaasut.....	29
4.11	Kaustisointi ja kaustisointiprosessissa muodostuvat kaasut	31
4.12	Meesauuniprosessi ja uunissa muodostuvat kaasut	32
4.13	Meesauunin päästöjakeiden syntyminen.....	33
5	VÄKEVIEN HAJUKAASUJEN KERÄILYJÄRJESTELMÄN RAKENNE	35
5.1	Putkiston rakenne ja sijoittelu	36

5.2 NCG-järjestelmän putkistojen ja laitteiden materiaalit	37
6 HAJUKAASUJEN KÄSITTELY BAT-VERTAILUASIAKIRJAN DIREKTIIVIN 2010/75/EU MUKAISESTI.....	39
6.1 Hajukaasujen käsittely jätevesilaitoksella	40
7 KOTKAMILLS OY YRITYKSENÄ	41
8 TEHTAAN NYKYINEN HAJUKAASUJÄRJESTELMÄ.....	43
8.1 Laimeat hajukaasut haihduttamalla	44
8.2 Laimeat hajukaasut sellutehtaalla.....	45
8.3 Laimeat hajukaasut kaustistamalla.....	46
9 TEHTAAN UUSI HAIHDUTTAMO.....	47
9.1 Haihduttamon lauhteet.....	48
9.2 Väkevien hajukaasujen keräilyyn lisättävät lähteet uudella haihduttamalla.....	49
10 TEHTAAN UUSI HAJUKAASUKATTILA JA HAJUKAASUJEN KERÄYSJÄRJESTELMÄ	51
10.1 Soihstupoltin.....	53
10.2 Hajukaasukattilan energiakustannukset	54
11 HAJAPÄÄSTÖT TEHTAILLA	56
11.1 Kotkamills Oy:n mitatut hajapäästöt	56
11.2 Enwin Oy:n suorittaman mittauksen epävarmuus	58
11.3 Aeromon Oy:n mittaukset.....	59
11.4 Kaustistamon hajapäästöt.....	60
11.5 Jätevesilaitoksen hajapäästöt.....	61
11.6 Mittausten eroavaisuudet Enwin Oy:n ja Aeromon Oy:n välillä.....	63
12 PARANNUSEHDOTUKSET.....	64
13 YHTEENVETO	67
LÄHDEVIITTAUKSET.....	72

Lyhenteet

ADt/vrk	Ilmakuivattu sellutonni 90 %:n kuiva-aineessa/vuorokausi
BAT	Paras käytettävissä oleva teknologia (Best Available Technology)
BOD	Biologinen hapenkulutus (Biological Oxygen Demand)
CaO	Poltettu kalkki, kalsiumoksidi
CaCO ₃	Kalsiumkarbonaatti, meesa
CaSO ₄	Kalsiumsulfaatti
CNCG	Väkevät hajukaasut (Concentrated Non-Condensable Gas)
CO	Hiilimonoksidi
CO ₂	Hiilidioksidi
DMS	Dimetyylisulfidi (CH ₃ SCH ₃)
DMDS	Dimetyylidisulfidi (CH ₃ SSCH ₃)
DNCG	Laimeat hajukaasut (Diluted Non-Condensable Gas)
EA	Tehollinen alkali (Effective Alkali)
GWh	Gigawattitunti
HAPs	Vaaralliset ilman epäpuhtaudet (Hazardous Air Pollutants)
HVLC	Laimeat hajukaasut (High Volume Low Concentration)
H ₂ S	Rikkivety
HS ⁻	Rikkivetyioni
H ₂ SO ₄	Rikkihappo
HTP	Haitalliseksi todettu pitoisuus ilmassa
LVHC	Väkevät hajukaasut (Low Volume High Concentration)
MM	Metyylimerkaptaani (CH ₃ SH)
MW	Megawatti
MWh	Megawattitunti
NaOCN	Natriumsyanaatti
Na ₂ S	Natriumsulfidi
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfaatti
NH ₃	Ammoniakki
NaSO ₄	Natriumsulfaatti
NO _x	Typenoksidit
OCH ₃	Metoksyyliryhmä

ppm	Miljoonasosa (Parts per million)
SOG	Stripperikaasut (Stripper Off-Gases)
SO ₂	Rikkidioksidi
TRS	Pelkistyneet rikkiyhdisteet (Total Reduced Sulphur)
VOC	Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Volatile Organic Compounds)

1 JOHDANTO

Tämä kirjallisuustyö on tehty Kotkamills Oy:lle, jonka perimmäinen tarkoitus on tarkastella tehtaan prosessissa syntyviä hajukaasujakeita ja niiden käsittelyä. Ajoittain tehtaalle osoitetaan hajuvalitteluja lähiympäristöstä ja tästä syystä Kotkamills Oy on päättänyt tarkastella nykyisen ja tulevan hajukaasujärjestelmänsä sekä niissä mahdollisesti esiintyvät epäkohdat. Kotkan ilmanlaatua seurataan aktiivisesti kahdella eri mittausasemalla Kotkan saarella ja Rauhalassa. Kotkassa on useita ilmanlaadun kannalta merkittäviä päästölähteitä, joita ovat muun muassa sellu- ja paperitehdas, valimoteollisuutta sekä energiantuotantolaitoksia. Myös satamatoiminnot ovat merkittävä päästölähde ja HaminaKotkan satama onkin Suomen suurin yleissatama.

Työssä tutkitaan, minkälaisia vaihtoehtoisia menetelmiä hajukaasujen käsittelylle löytyy ja mitä Euroopan neuvoston ja parlamentin antama BAT-direktiivi suosittaa hajukaasujen käsittelyn osalta paperin, massan ja kartongin tuotannossa. Tehtaalle rakentuvan uuden hajukaasukattilan myötä hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmä kokee suuren muutoksen. Tehtaan tavoitteena on olla mahdollisimman hajuton ja muutenkin lähiympäristöönsä mahdollisimman vähän vaikuttava teollisuuslaitos, kun asiaa tarkastellaan ympäristöllisistä näkökulmista.

1.1 Työn tavoitteet

Tämän kirjallisuustyön tavoitteena on tarkastella tehtaan hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmät sekä löytää ratkaisuja puutteellisiin kohtiin hajukaasujärjestelmän osalta. Kun mietitään hajukaasujen käsittelyä tehtaan ja sen omistajien perspektiivistä, niin hajukaasut ja niiden käsittely eivät juurikaan tuota mitään lisäarvoa omistajalle. Niiden käsittely- ja keräilyjärjestelmiin tehtäville investoinneille ei voida laskea takaisinmaksuaikaa, jolloin järjestelmät pyritään rakentamaan mahdollisimman huokeasti.

Tässä työssä esiin nousevat epäkohdat laimeiden hajukaasujen keräilyn ja käsittelyn osalta on pyritty ratkaisemaan mahdollisimman edullisin menetelmin teknillistaloudellisesta näkökulmasta katsottuna. Ensisijaisena ohjenuorana on toiminut BAT-direktiivi, mutta vaih-

toehtoiset käsittelymenetelmätkin on pyritty huomioimaan ja mahdollisuuksien mukaan hyödyntämään vanhan hajukaasujärjestelmän putkistoja sekä laitekokonaisuuksia.

Kirjallisuustyölle asetettiin alkuun tutkimuskysymykset, jotka toimivat koko työn ajan ohjaavina tekijöinä. Nämä kysymykset on pyritty ottamaan mahdollisimman hyvin huomioon työn eri vaiheissa, jolloin niihin on yritetty vastatakin mahdollisimman kattavasti. Työn tutkimuskysymyksinä toimivat:

- Minkälaisia hajapäästölähteitä tehtaalta löytyy ja onko niiden pitoisuudet sellaisella tasolla, että niiden keräilylle ja jatkokäsittelylle on tarvetta?
- Mitä vaihtoehtoja hajukaasujen käsittelylle on olemassa ja voidaanko olemassa olevia järjestelmiä hyödyntää myös tulevaisuudessa?
- Tehtaalle mahdollisesti tehtävien investointien vaikutus hajukaasujen määriin ja kuinka ne tulisi käsitellä tulevaisuudessa?

1.2 Työn sisältö

Tässä työssä käydään läpi kaikki valkaisuamattoman sellun tuotannossa syntyvät hajukaasujakeet ja niihin liittyvät ominaispiirteet. Hajukaasujakeita syntyy monissa eri prosesseissa, jonka takia niiden erittely ja jaottelu on tarpeen sekä niihin liittyvät turvallisuustekijät tulee huomioida. Kotkamills Oy:n tehtaalle on rakentumassa uusi haihduttamo sekä uusi hajukaasukattila, jolloin koko tehtaan väkevien hajukaasujen käsittelyjärjestelmä menee uusiksi vanhoja muodostumislähteitä lukuun ottamatta. Lisäksi tehtaan uuden haihduttamon myötä soodakattilalla poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus tulee nousemaan nykyisestä, joka vaikuttaa soodakattilan päästöihin tulevaisuudessa. Tällä mustalipeän kuiva-aineen nousulla on myös vaikutusta haihduttamalla muodostuvien väkevien hajukaasujen määrään.

Haihduttamon yhteyteen rakentuva strippaus-, eli höyrytislauskolonni, tulee käsittelemään tehtaalla muodostuvat likaislauhteet, jonka jälkeen stripperihöngät ohjataan metanolilaitokselle metanolin talteenottoa varten ja strippauksessa puhdistuneet likaislauhteet ohjataan mahdollisuuksien mukaan joko sellutehtaan DD-pesurien pesuvesiksi tai jätevedenpuhdis-

tamolle. Puhdistuneiden likaislaauhteiden johtaminen jätevedenpuhdistamolle tulee oletusti laskemaan COD-kuormitusta, mutta myöskin jätevedenpuhdistamolla havaittuja hajapäästöpitaisuuksia. Mikäli puhdistetut likaislaauhteet johdetaan DD-pesureiden pesuvesiksi, voi näillä olla entisestään TRS-pitaisuuksia nostava vaikutus DD-pesureilla muodostuvissa höngissä.

Korjaaviksi toimenpiteiksi sellutehtaan osalta on esitetty muutamia eri vaihtoehtoja, joilla sellutehtaan hajapäästöt saataisiin pienenemään olennaisesti. Teknitaloudellisesti tarkasteltuna vanhan ja käytöstä poistuvan väkevien hajukaasujen linjan uusiokäyttö olisi tehtaan omistajien perspektiivistä todennäköisesti halvin tapa käsitellä sellutehtaalla syntyvät laimeat hajukaasut, mutta muitakin vaihtoehtoja on esitetty.

2 HAJUKAASUJAKEIDEN JAOTTELU JA KERÄILYKOHTEET

Sellutehtaalla syntyvät väkevät hajukaasut (CNCG/LVHC) sisältävät erittäin suuria pitoisuuksia TRS-yhdisteitä ja vain vähän happea. Keräilyjärjestelmän suunnittelemisen näiden väkevien kaasujakeiden kohdalla täytyy toteuttaa niin, että vuotoilman pääseminen järjestelmään tulee estää. Väkevien hajukaasujen kohdalla ilman pääseminen keruuputkistoon tai -järjestelmään, aiheuttaa räjähdysvaaran rikkikonsentraation, erityisesti tärpättikaasujen laimentuessa UEL (Upper Explosive Limit)-rajan alapuolelle. (Allen 2001, 39)

Väkeviä hajukaasuja kerätään tyypillisesti alla olevista kohteista:

- Tärpätin talteenottojärjestelmä sisältäen keittimen kaasauksen jälkeisen lauhduttimen, tärpättidekanterin ja tärpätin varastointisäiliön
- Jatkuvatoiminen keitin
- Puskuhönkäjärjestelmä
- Haihdutinyksiköiden kaasaus & tyhjökaivo
- Likaislauhteen varastosäiliö
- Polttoliipeäsäiliön ja lipeän väkevöittimien kaasaukset
- Stripperiltä (SOG)

(Allen 2001, 39)

Sellutehtaalla syntyvät laimeat hajukaasut (DNCG/HVLC) sisältävät huomattavat määrät pienempiä pitoisuuksia TRS-yhdisteitä ja vastaavasti paljon happea. Laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmä tulee suunnitella siten, että estetään laimeiden hajukaasujen rikkikonsentraation rikastuminen yli LEL (Lower Explosion Limit)-rajan. Tärkeää on myös huomioida, että järjestelmään ei pääse liikaa ilmaa keräilykohteista, sillä ylimääräinen ilmamäärä ja ilmankosteus vaikuttavat järjestelmän putkikokoihin suurentaen niitä. (Allen 2001, 39)

Laimeita hajukaasujakeita kerätään tyypillisesti alla olevista kohteista:

- Laihamustalipeän varastosäiliöistä
- Vaahtosäiliöistä
- Suovan keruusäiliöistä

- Vahvan mustalipeän varastosäiliöistä
- Suodossäiliöstä
- Sekundäärilauhdesäiliöistä
- Ilmanpoistolaitteet
- Hakesiilon kaasut, jotka voivat mahdollisesti sisältää merkittäviä määriä tärpätti-kaasuja.

(Allen 2001, 39)

2.1 NCG (Non-Condensable Gases) lauhtumattomat kaasut

Lauhtumattomat kaasut voidaan jakaa neljään eri kategoriaan, joka riippuu kaasun sisältämästä rikkipitoisuudesta ja muista epäpuhtauksista. Näitä lauhtumattomia jakeita ovat:

- CNCG/HCLV – väkevät hajukaasut
- SOG – stripperikaasut (Stripper Off-Gases)
- DNCG/HVLC – laimeat hajukaasut
- Hakesiilon kaasut (pasutus)

TRS-yhdisteitä muodostuu sellun keitossa, haihduttamalla, tärpättijärjestelmissä, stripperillä, ruskean massan pesussa ja lipeden varastosäiliöissä, joita yhteisesti kutsutaan lauhtumattomiksi kaasuiksi (NCG). Väkevät hajukaasut sisältävät myös muita ilman epäpuhtauksia, kuten tärpättiä ja metanolia, jotka ovat luokiteltu HAPs:ksi (Hazardous Air Pollutants). (Lin, B. 2005, 3.6–1)

2.2 Väkevät hajukaasut (CNCG/LVHC)

Väkeviä hajukaasuja syntyy sellutehtaalla pääasiassa sellun keiton, mustalipeän haihdutuksen sekä likaislauhteiden strippauksen yhteydessä. Kokonaisrikkimäärä sellutonnin kohden väkevissä hajukaasuissa nykyaikaisella tehtaalla on välillä 2–6 kgS/ADt. Rikkimäärä sellutonnin kohden on lisäksi normaalisti korkeampi, kun raaka-aineena on lehtipuu (koivu/eukalyptus) verrattuna havupuihin (kuusi/mänty), joka johtuu raaka-aineiden erilaisesta ligniinirakenteesta. TRS-yhdisteiden määrä on vahvasti riippuvainen tehtaan keittolipeän sulfiditeetista, mustalipeäsäiliöiden varastointilämpötiloista ja kiertoajasta. Myös polttoli-

peän kuiva-ainepitoisuudella on huomattava merkitys väkevien hajukaasujen muodostumiseen. (Hovikorpi, K. & Vakkilainen, E. 2019, 298)

2.3 Stripperikaasut (SOG)

Stripperikaasut ovat yksi suurimmista väkevistä lauhtumattomista kaasujakeista, joita muodostuu stripperillä likaislauhteen strippauksessa. Tämä kaasuseos sisältää tyypillisesti 30–50 % painostaan metanolia, eri terpeeneitä, TRS-yhdisteitä sekä kylläistä höyryä. Kylmäisen höyryn läsnäolo tekee näistä kaasuista kuumempia verrattuna muihin sellutehtaalla syntyviin väkeviin hajukaasuihin. Lisäksi, jos tehtaalla ei ole metanolin talteenottolaitosta, täytyy stripperikaasut käsitellä ja kuljettaa erillisessä linjassaan. Näitä kaasuja ei voi sekoittaa yhteen tehtaalla syntyvien muiden väkevien hajukaasujen kanssa. (Hovikorpi, K. & Vakkilainen, E. 2019, 298)

2.4 Laimeat hajukaasut (DNCG/HVLC)

Laimeita hajukaasuja ovat sellutehtaan prosesseissa syntyvät kosteat hönkäkaasut, joita muodostuu kuitulinjalla hakkeen pasutuksessa, sellun pesussa sekä useissa eri säiliöissä, joissa käsitellään lipeäpitoisia nesteitä. Myös haihduttamalla syntyy laimeita hajukaasuja erityisesti lipeiden ja suovan varastosäiliöissä, mutta myös mäntyöljylaitoksella sekä kaustisoinnissa. Laimeissa hajukaasuissa on samoja TRS-komponentteja kuin väkevissäkin hajukaasuissa, mutta huomattavasti matalammassa rikkikonsentraatiossa. Tämä johtuu keräilyjärjestelmään tulevasta vuotoilmasta. (Hovikorpi, K. & Vakkilainen, E. 2019, 298)

Laimeisiin hajukaasuihin verrattavia kaasuja syntyy myös soodakattilan liuottajassa, jossa kattilasta ulos virtaava kemikaalisula sekoittuu heikkoon valkolipeään muodostaen viherlipeää. Kemikaalisulan ja heikkovalkolipeän suuresta lämpötilaerosta johtuen liuottajassa syntyy paljon hönkäkaasuja, jotka tulee kerätä ja käsitellä. Nämä liuottajahöngät sisältävät epäorgaanista pölyä, haisevia rikkiyhdisteitä sekä ammoniakkia (NH₃). Laimeita hajukaasuja muodostuu keskimäärin 3000–5000 m³ tuotettua sellutonna kohti. (Seppälä, M. et al. 2005, 183; Hovikorpi, K. & Vakkilainen, E. 2019, 298)

Alla olevassa taulukossa 1 on esitetty tyypilliset tilavuusvirrat ja rikkimäärät väkeville ja laimeille hajukaasuille tuotettua sellutonnaa kohden.

Taulukko 1 Väkevien ja laimeiden hajukaasujen määriä ja rikkipitoisuuksia eri päästölähteistä. (Oksanen, A. 2002) Poltto ja palaminen

m3/sellutonna kgS/sellutonna		
Väkevät hajukaasut		
Eräkeiton puskukaasut	5 - 15	0,4 - 0,8
Eräkeiton kaasaus	1 - 3	0,1 - 0,2
Jatkuvatoiminen keitto	0,5 - 1,5	0,1 - 0,4
Haihduuttamo	1 - 10	0,4 - 0,8
Likaislauhteen strippaus	15 - 25	0,5 - 1,0
Metanolin käsittely	1 - 2	0,5 - 2,0
Mustalipeän lämpökäsittely	1,5 - 3,0	2,0 - 3,0
Superväkevöinti	1,5 - 6,0	2,0 - 5,0
Kaustisointi	-	0,1 - 0,3
Laimeat hajukaasut		
Massan pesu	1 - 1500	0,01 - 0,1
Mäntyöljy	2000 - 3000	0,2 - 0,5
Säiliöalue	20 - 30	0,2 - 0,5
Kaustisointi	-	0,2 - 0,4

2.5 VOC-yhdisteet

Sellun valmistuksessa syntyy myös TRS-yhdisteiden lisäksi VOC-yhdisteitä (Volatile Organic Compounds), jotka ovat orgaanisia kaasuseoksia ja joiden alempi kiehumispisteen raja on 50–100 °C ja ylempi kiehumispisteen raja 240–260 °C. Näitä ovat alkaanit, alkeetit, tyydyttyneet ja tyydyttymättömät alkyylihalogenidit, karbonyylit, alkoholit, aromaattiset ja halogenoidut aromaattiset hiilivedyt. (Tong & Shen 2015, 1)

VOC-yhdisteistä metanoli on tunnistettu pääalkoholiksi ja VOC-päästölähteeksi selluteollisuudessa. Metanoli on veteen liukenevaa ja voi näin ollen lisätä biologisen hapenkulutusta (BOD – Biological Oxygen Demand) jätevesissä sekä kaasuuntuessaan vapautua ilmaan eri prosessivaiheissa. Metanolia syntyy pääasiassa sellunkeitossa, joista vaikuttavimpina tekijöinä metanolin syntyyn ovat; keittoaika, -lämpötila, alkalisuus ja puuraaka-aine. Metanolin muodostumiseen keittoprosessissa tunnistetaan kaksi eri tapaa ja näitä ovat ligniinin demetylaatio sekä metanolin nopea alkalikatalysointi, jossa hemiselluloosasta va-

pautuu metanolia ja heksenuronihapporyhmiä. Mutta koska demetyloitujen metoksyyliryhmien määrä alkalisessa keittoprosessissa on ligniinin suhteen pieni, sen vuoksi voidaan olettaa metanolin muodostuvan ksylaanin demetylaatiosta. (Zhu, J. et al. 2001, 113)

Vaikka kaikki ligniinin sisältämät metoksyyliryhmät eivät demetyloidu sellun keittoprosessin aikana, voivat ne hydrolysoitua metanoliksi myöhemmin prosessissa. Näitä prosesseja ovat muun muassa sellun valkaisu ja kemikaalien talteenotto, joissa voi muodostua sopivat reaktio-olosuhteet kyseiselle tapahtumalle. (Zhu, J. et al. 2001, 113)

VOC-yhdisteiden muodostuminen keitossa on vahvasti suhteellinen vallitsevaan tehollisen alkaliin (EA – Effective Alkali) keittoliipeässä. Myös sulfiditeetti on olennainen tekijä sekä VOC- että TRS-yhdisteiden syntyyn. VOC-yhdisteitä syntyy noin seitsemän kertaa enemmän matalalla keittoliipeän sulfiditeetilla ja TRS- sekä VOC-yhdisteiden välinen muodostumisen ero pienenee oleellisesti sulfiditeetin noustessa. (Yoon, S-H. et al. 2003, 125)

3 HAJUKAASUJÄRJESTELMIIN LIITTYVÄT TYÖTURVALLISUUSTEKIJÄT

Lauhtumattomat kaasut ovat erittäin myrkyllisiä ja vastuussa monista vakavista loukkaantumisista sekä kuolemista. Väkevien hajukaasujen järjestelmään voi kertyä jopa 100 000–500 000 ppm:n pitoisuuksia TRS-yhdisteitä, joten näiden putkistojen ilmaus-/tuuletuslinjat täytyy johtaa korkealle ja pois yleisiltä kulkureiteiltä. (Lin, B. & Eng, P. 2008, 10–11)

Nämä kaasut ovat myös korrosoivia ja ilman kanssa sekoituessaan ne voivat laimentua räjähtävään pitoisuuteen. Sen vuoksi lauhtumattomien kaasujen järjestelmien suunnittelussa on huomioitava erityisesti turvallisuustekijät. (Tamminen, A. & Janka, K. 2001, 3)

Alla olevassa taulukossa 2 on esitetty pelkistyneiden rikkiyhdisteiden (TRS) ominaisuuksia.

Taulukko 2 Pelkistyneiden rikkiyhdisteiden ominaisuuksia. (Iliuta, M. C. & Larachi, F. 2007, 5)

Yhdiste	Kiehumispiste, °C	Räjähtävän pitoisuuden alue ilmassa, %	Hajukynnys, ppm
H ₂ S	-61,8	4,3–45,5	0,0005–0,005
MM	5,8	2,2–9,2	0,0003–0,003
DMS	38	3,9–21,8	0,001–0,015
DMDS	118	ei saatavilla	0,001–0,020

3.1 Hajukaasujärjestelmiin liittyviä onnettomuuksia

Suomessa ja maailmalla on tapahtunut 2000- ja 2010-luvulla useita onnettomuuksia liittyen hajukaasujärjestelmiin. Nämä tietoon tulleet onnettomuudet on esitetty alla olevassa listassa paikkakunta/tehdas- ja kaasujaekohtaisesti sekä minä vuonna onnettomuus on tapahtunut:

- Stora Enso Sunila, laimeat hajukaasut (hakesiilo) 2004
- Metsä Fibre Joutseno, laimeat hajukaasut (hakesiilo) 2004
- Stora Enso & Aracruz Veracel, laimeat hajukaasut (hakesiilo) 2005
- Stora Enso & Aracruz Veracel, väkevät hajukaasut (paineistettu lipeäsäiliö) 2007
- UPM Pietarsaari, laimeat hajukaasut (seisakki, hajukaasut piippuun) 2008
- Botnia Uruguay, laimeat hajukaasut (hakesiilo) 2009
- Södra Cell Värö, väkevät hajukaasut (höyryn sijasta vettä) 2011
- Stora Enso Veitsiluoto, väkevät hajukaasut (altistuminen väkeville hajukaasuille) 2016
- Stora Enso Imatra, väkevät hajukaasut (haihduttamoalue) 2017
- Kiina, laimeat hajukaasut (hakesiilo) 2019

Tapahtuneiden hajukaasuonnettomuuksien takia Suomen Soodakattilayhdistys on aloittanut esiselvitystyön hajukaasujärjestelmien turvallisuuden parantamiseksi ja työ jatkuu hajukaasujen polttopuhtausnäytteen päivittämällä. Edellinen polttopuhtausnäytteen päivitys on vuodelta 2013. (Hovikorpi, K. & Vakkilainen, E. 2019, 2–10; Heinola, M. et al. 2013)

3.2 Rikkivety (H_2S)

Rikkivetyä voidaan suomen kielessä kutsua myös vetysulfidiksi tai divetyksulfidiksi. Se on olomuodoltaan väritön kaasu, jonka tunnistaa mädän kananmunan hajusta. Hajukynnys tälle kaasulle on erittäin matala ja ihminen kykeneekin tunnistamaan rikkivedyn jo 0,008 ppm pitoisuudesta. Tämä määrä vastaa 0,011 mg/m³ rikkivetyä ilmassa. Rikkivedyllä on kuitenkin ominaisuutena turruttaa hajuaisti yli 100 ppm pitoisuuksissa, joka vastaa 150 mg/m³ ilmassa. Rikkivety on ilmaa raskaampi kaasu, joka täytyy huomioida kaasulta suojautumisessa. (OVA-ohje, Rikkivety 2015)

Altistuminen suurille rikkivetypitoisuuksille aiheuttaa ihmiselle vakavia oireita. Tajuttomuus ja hermostolliset oireet seuraavat viidessä minuutissa 500 ppm:n, eli 750 mg/m³ pitoisuudessa ja johtaa jopa kuolemaan puolessa tunnissa. Yli 1000 ppm:n pitoisuus lamauttaa välittömästi hengityksen ja johtaa kuolemaan. (OVA-ohje, Rikkivety 2015)

Alla olevassa taulukossa 3 on esitetty työpaikan ilmassa haitalliseksi todetut pitoisuudet rikkivedylle.

Taulukko 3 Rikkivedyn HTP-arvot. (OVA-ohje, Rikkivety 2015)

Pitoisuus	Altistumisaika
5 ppm / 7 mg/m ³	8 h
10 ppm / 14 mg/m ³	15 min

3.3 Metyylimerkaptaani CH₃SH

Metyylimerkaptaani (MM) on rikkivedyn tavoin väritön kaasu, jolla on kuitenkin tunnistettava ominaishaju. Se on myös ilmaa raskaampaa, jolloin kaasu voi kulkeutua maata tai viemäreitä pitkin ja syttyä kauempana vuotokohteesta. Pääasialliset oireet lievissä altistumisissa on silmien ja hengityselinten ärsyyntyminen. Kuitenkin suurissa pitoisuuksissa metyylimerkaptaani voi aiheuttaa oireita keskushermostoon, joka voi johtaa hengityksen laantumiseen, tajuttomuuteen ja jopa kuolemaan. Oireet voivat esiintyä viiveellä altistumisesta, jolloin lääkärin tarkkailu on suositeltavaa. (Suomenkieliset kemikaalikortit, Metyylimerkaptaani 2020)

Työpaikan ilmassa haitalliseksi todetut pitoisuudet (HTP) ovat metyylimerkaptaanille esitetty alla olevassa taulukossa 4.

Taulukko 4 Metyylimerkaptaanin HTP-arvot. (Suomenkieliset kemikaalikortit, Metyylimerkaptaani 2020)

Pitoisuus	Altistumisaika
0,5 ppm / 1 mg/m ³	8 h
1,5 ppm / 3 mg/ m ³	15 min

3.4 Dimetyylisulfidi (CH₃SCH₃) ja dimetyylidisulfidi (CH₃SSCH₃)

Dimetyylisulfidi (DMS) ja dimetyylidisulfidi (DMDS) ovat värittömiä kaasuja, jotka ovat ilmaa raskaampia. Niillä on samat ominaisuudet kuin jo aiemmin mainituilla rikkivedyllä ja metyylimerkaptaanilla, eli kaasu voi kulkeutua kauemmas vuotokohteesta ja syttyä vasta sitten. Oireet ovat samankaltaisia kuin rikkivedyllä ja metyylimerkaptaanilla, eli ärsyttävät voimakkaasti silmiä ja hengityselimiä. HTP-arvoja ei dimetyylisulfidille eikä dimetyylidisulfidille ole määritetty. (Suomenkieliset kemikaalikortit, Dimetyylisulfidi 2020; Heino-la, M. et al. 2013, 8)

3.5 Ammoniakki (NH₃)

Ammoniakki on veteen liuenneena ja kaasuna väritön, voimakkaan pistävän hajuinen ja ihoa syövyttävä sekä silmä vaurioittava aine. Se muodostaa eksotermisen reaktion veteen liuetessaan ja alkaloi liuoksen. Kaasuna se on ilmaa kevyempää, jolloin ainetta ei pääse kertymään esimerkiksi viemäristöihin. (OVA-ohje, Ammoniakki 2017)

Työpaikan ilmassa haitalliseksi todetut pitoisuudet (HTP) ovat ammoniakille esitetty alla olevassa taulukossa 5.

Taulukko 5 Ammoniakin HTP-arvot. (OVA-ohje, Ammoniakki 2017)

Pitoisuus	Altistumisaika
20 ppm / 14 mg/m ³	8 h
50 ppm / 36 mg/ m ³	15 min

3.6 Tärpätti (C₁₀H₁₆)

Tärpätti on kellertävä tai väritön neste, jolla on ominaishaju. Se on terpeeni-isomeerien seos, jota valmistetaan tislaamalla raakatärpätistä. Raakatärpätti sisältää tyypillisesti 50–80 %:ia alfa-pineeniä, 2–7 %:ia beeta-pineeniä, 10–30%:ia delta-3-kareeniä ja 2–6%:ia muita monoterpeenejä sekä 5–10 %:ia korkeammalla kiehuvia terpeenejä. Raakatärpätti sisältää

myös pieniä määriä orgaanisia rikkiyhdisteitä, kuten metyyliimerkaptania. (OVA-ohje, Tärpätti 2017)

Tärpätti ei liukene lainkaan veteen ja on haitallista hengitettynä, nieltynä ja iholle joutuaan. Se reagoi voimakkaasti hapettavien aineiden kanssa ja on palava neste, joka syttyy kipinöiden, liekin tai staattisen sähkön vaikutuksesta. (OVA-ohje, Tärpätti 2017)

Työpaikan ilmassa haitalliseksi todetut pitoisuudet (HTP) ovat tärpättille esitetty alla olevassa taulukossa 6.

Taulukko 6 Tärpätin HTP-arvot. (OVA-ohje, Tärpätti 2017)

Pitoisuus	Altistumisaika
25 ppm / 140 mg/m ³	8 h (iho)
50 ppm / 280 mg/ m ³	15 min (iho) Huomautus (iho): imeytyy ihon kautta.

3.7 Metanoli (CH₃OH)

Metanoli on puhtaana kirkas ja väritön neste, jolla on mieto alkoholimainen haju. Sellutehtaalla muodostuva metanoli haisee voimakkaasti, sillä siihen on erottunut muita haisevia yhdisteitä. Se liukenee helposti veteen ja on myrkyllistä hengitettynä/nieltynä tai imeytyessään ihon läpi. (OVA-ohje, Metanoli 2017; Heinola, M. et al. 2013, 8)

Metanoli syttyy helposti lämmöstä, kipinästä, staattisen sähkön sekä liekin vaikutuksesta ja reaktio voimakkaiden hapettimien kanssa voi aiheuttaa palo- tai räjähdysvaaran. Ilmaa raskeampana kaasuna metanoli voi syttyä kauempana vuotokohdasta ja aiheuttaa räjähdysvaaran viemäristössä tai sisätiloissa. (OVA-ohje, Metanoli 2017)

HTP-arvon ylittävät pitoisuudet aiheuttavat usein päänsärkyä, pahoinvointia, väsymystä ja ärsytystä limakalvoilla. Suurille pitoisuuksille altistuminen aiheuttaa oireita keskushermos-

tossa, huumausta ja näön häiriöitä. Altistuminen 50000 ppm:n (66000 mg/m³) pitoisuudelle aiheuttaa kuoleman muutaman tunnin sisällä altistumisesta. (OVA-ohje, Metanoli 2017)

Työpaikan ilmassa haitalliseksi todetut pitoisuudet (HTP) ovat metanolille esitetty alla olevassa taulukossa 7.

Taulukko 7 Metanolin HTP-arvot. (OVA-ohje, Metanoli 2017)

Pitoisuus	Altistumisaika
200 ppm / 270 mg/m ³	8 h (iho)
250 ppm / 330 mg/ m ³	15 min (iho) Huomautus (iho): imeytyy ihon kautta.

4 SELLUN VALMISTUS SULFAATTIMENETELMÄLLÄ LYHYESTI

Puiden kaatamisen jälkeen metsässä, ne kuljetetaan tehtaalle rautateitse, autokuljetuksella tai uittamalla. Tehtaalla puutavara välivarastoidaan puukentälle, josta se ohjautuu myöhemmin prosessiin käsiteltäväksi. Ensimmäiseksi puut kuoritaan pääsääntöisesti rumpukuorimamenetelmällä, jonka jälkeen kuorittu puutavara haketetaan ja hake välivarastoidaan hetkellisesti ennen keittämölle syöttämistä. (Seppälä, M. et al. 2005, 19, 35)

Sulfaattikeitossa hake syötetään keittimeen, johon johdetaan myös keittokemikaalina käytetty valkolipeä. Valkolipeä pyrkii pilkkomaan puun kuituja yhteen sitovan ligniinin, jolloin puun kuidut alkavat vapautumaan toisistaan. Keitossa sekä ruskean massan pesussa erottuva mustalipeä kerätään talteen ja pumpataan tehtaan haihduttamolle. Tästä valmistetaan polttoaine soodakattilalle, jonka tarkoitus on polttaa mustalipeän sisältämä orgaaninen aines ja regeneroida mustalipeän sisältämät epäorgaaniset keittokemikaalit. (Seppälä, M. et al. 2005, 75)

Kun massa on pesty, se lajitellaan yleensä kahdessa vaiheessa; ruskean massan lajittelu ennen valkaisua ja valkaistun massan jälkilajittelu. Lajittelun tärkein tehtävä on poistaa massasta epäpuhtauksia niin, että priimakuidun häviöt olisivat mahdollisimman pienet. Massan valkaisun päätavoitteena on nostaa massan vaaleusastetta ja puhtautta, poistamalla massan sisältämiä värillisiä ainesosia. Merkittävin massaa värjäävä ainesosa on jäännösligniini, joka pyritään poistamaan selektiivisesti. (Seppälä, M. et al. 2005, 110, 122)

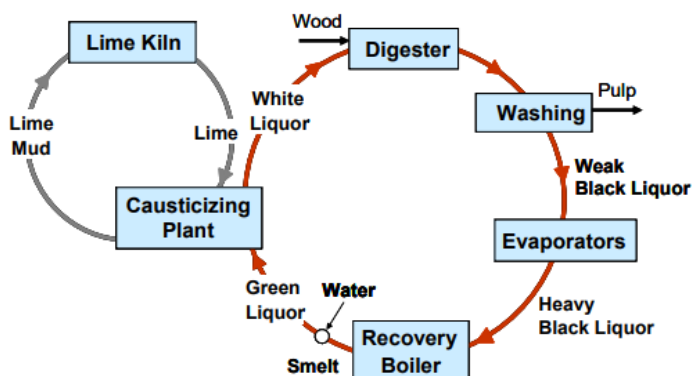
Kun massa on saatu lajiteltua ja valkaistua, se varastoidaan ja syötetään tehtaasta riippuen joko suoraan jauhatusosastolle ja siitä paperikoneelle tai sellun kuivatuskoneelle. Mikäli massa syötetään kuivatuskoneelle, niin tällöin siitä haihdutetaan vettä niin kauan, että sen kuiva-ainepitoisuus saavuttaa 90 %:n tason. Tästä tuleekin määritelmä ilmakeiva sellu (ADt, air dry ton). (Seppälä, M. et al. 2005, 138)

4.1 Kemikaalien talteenotto sellutehtaalla

Sellun valmistusprosessi, jossa puuraaka-ainetta keitetään natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi (Na_2S) liuoksessa on nykyisin hallitseva sellun valmistuksen muoto. Merkittävimmät syyt tälle kehitykselle on ollut, että kyseinen valmistusmuoto pystyy käsittelemään miltei kaikki puulajit havupuista lehtipuihin ja käytettävien keittokemikaalien talteenoton/regeneroinnin tehokkuus on korkea, noin 97 %. (Tran, H. & Vakkilainen, E. 2016,1.1–1)

Keittoprosessissa suurin piirtein puolet puuaineksesta liukenee mustalipeäksi ja toinen puolikas saadaan talteen kuituina. Liuennut puuaines, eli mustalipeä, saadaan erotettua massan pesussa suodoksina, jotka johdetaan haihduttamolle. Haihduttamalla mustalipeästä aletaan haihduttamaan pois vettä ja tietyssä kuiva-aineessa se johdetaan poltettavaksi soodakattilaan. Soodakattilasta ulos virtaava kemikaalisula sekoitetaan heikkoon valkolipeään, josta muodostuu viherlipeää. (Tran, H. & Vakkilainen, E. 2016, 1.1–1)

Viherlipeä pumpataan kaustisointiin, jossa siihen lisätään poltettu kalkki (CaO). Näistä muodostuu kalkkimaitoa, josta suodatetaan valkolipeä. Valkolipeä jatkaa matkaansa takaisin keittoon, jolloin muodostuu suljettu kierto. Kaustisoinnissa muodostuu myös meesaa, jota pestään ja suodatetaan sekä johdetaan poltettavaksi meesauuniin. Meesauunissa meesa muuttuu poltetuksi kalkiksi, joka syötetään viherlipeän kanssa sammuttajaan ja saadaan taas aikaiseksi kalkkimaitoa. Näin muodostuu toinen suljettu kierto tehtaan sisällä. (Tran, H. & Vakkilainen, E. 2016, 1.1–2) Kuvassa 1 on havainnollistettu talteenotto prosessi sellutehtaalla.

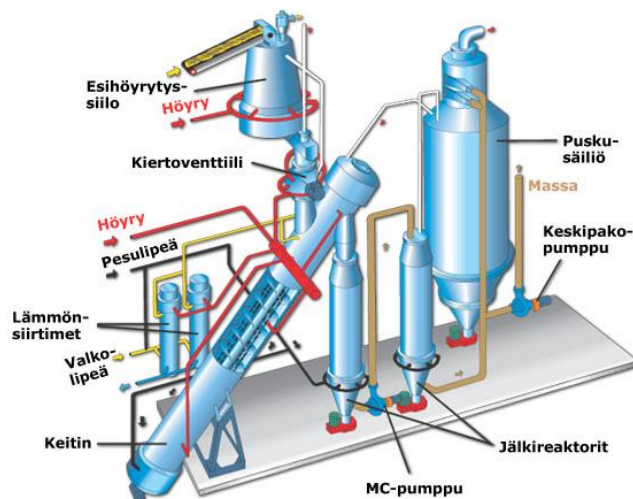


Kuva 1 Sellutehtaan talteenotto prosessi. (Tran, H. & Vakkilainen, E. 2016)

4.2 Sellun valmistus sahanpurusta sulfaattiselutehtaalla

Sahanpurun käyttö sulfaattikeitossa on teollisessa mittakaavassa aloitettu 1950-luvun puolivälissä. Sahanpurumassan keittotapahtuma on alusta alkaen tapahtunut jatkuvatoimisilla M&D (Messing & Durkee) keittimillä, jotka kehitettiin raaka-aineille, joista ilman poistaminen esihöyrytyksellä on vaikeaa toteuttaa. Tällaisia raaka-aineita on muun muassa sahanpuru, tikkuhake sekä nuoret ruokokasvit. Kyseiset raaka-aineet muodostavat yleisesti erittäin tiukkoja ja tiiviitä kerroksia, jolloin höyry ei pääse tunkeutumaan näiden kerroksien läpi ja poistamaan keittonesteen imeytymistä häiritsevää ilmaa.

Kuvassa 2 on kuvattuna M&D-keitin, joka on 45 ° asteen kulmaan asennettu putkikeitin, jonka sisällä on tyypillisesti kolakuljetin raaka-aineen kuljetukseen, sekä jälkikeittimet ja puskusäiliö. (KnowPulp 2020)



Kuva 2 Tyypillinen M&D-purukeitin. (KnowPulp 2020, Purukeitto)

Pururaaka-aineen keittäminen tavanomaisessa vuokeittimessä aiheuttaa yleisesti sen, että purun ollessa kappalekooltaan huomattavasti haketta pienempää, liukenee se keittimessä kokonaan keittoliemeen. Tästä syystä purukeitossa vallitsevat olosuhteet alkalin, lämpötilan ja keittoajan suhteen tulee olla huomattavasti miedompia kuin hakekeitossa, jotta suurilta saantotappioilta voidaan välttyä. Puru on prosessin ajettavuudenkin kannalta haasteellinen, koska sillä on taipumus tukkia sihtivyöhykkeitä. Tästä syystä yleisimpiä ratkaisuja on käyttää ruuvi- tai kolakuljettimella varusteltua putkikeitintä. (KnowPulp 2020)

Purumassan lujuusominaisuudet eivät ole niin lujia kuin hakkeesta valmistetun massan. Tämän aiheuttaa isompi määrä katkenneita kuituja massassa. Massa keitetään yleisesti kappaluvun 50 lähelle, mikäli siitä on tarkoitus valmistaa laminaattipaperia. (KnowPulp 2020)

4.3 Keittoprosessissa muodostuvat kaasut

Sellun keittoprosessissa syntyy lauhtuvia sekä lauhtumattomia kaasuseoksia. Näistä lauhtuvat kaasuseokset sisältävät pääosin vesihöyryä ja tärpättikaasuja. Lauhtumattomat kaasuseokset taas sisältävät pääasiassa rikkivetyä (H_2S), metyylimerkaptania (CH_3SH), dimetyylisulfidia (CH_3SCH_3) ja dimetyylidisulfidia (CH_3SSCH_3). Nämä TRS-yhdisteet (Total Reduced Sulphur) omaavat erittäin alhaisen hajukynnyksen, joka rikkivedylle on esimerkiksi 0,008 ppm. Valkoliipeän sulfiditeetin noustessa, myös näiden haisevien kaasujakeiden muodostus yleensä lisääntyy, mutta tasaisella ja hallitulla alkaliprofiililla keitossa on todettu olevan hajukaasujen muodostumista vähentävä ominaisuus. (KnowPulp 2020)

Metyylimerkaptania alkaa muodostumaan rikkivetyionin (HS^-) reagoiessa metoksyyliryhmien (OCH_3) kanssa. Dimetyylisulfidia muodostuu merkaptani-ionien (CH_3S^-) reagoiessa keittoliemessä ja ligniinirakenteessa olevien metoksyyliryhmien kanssa. Dimetyylidisulfidia muodostuu pääasiassa metyylimerkaptaanin hapettuaessa, eli mustaliipeän ollessa kosketuksissa ilman kanssa. Rikkivetyä ei muodostu normaaleissa keitto-olosuhteissa, joissa pH-taso on korkea, mutta pH-luvun mennessä alle 10:neen, keittonesteen sisältämä natriumsulfidi alkaa hajota, muodostaen rikkivetyä. (Zhu et al. 2000, 2–3)

4.4 Ruskean massan pesu

Ruskean massan pesulle on olemassa muutamia eri prosesseja. Näitä ovat massan laimennus, syrjäyttäminen, uuttaminen ja diffuusio. (Santos, R. & Heart, P. 2014) Laimennus- ja sakeutusperiaattessa ruskea massa laimennetaan ja sekoitetaan heikkoon mustaliipeään tai puhtaaseen veteen. Tämän jälkeen massasta erotetaan mustaliipeä sakeuttamalla massaa

suodattamalla tai puristamalla. Näitä pesuvaihteita jatketaan useita kertoja, jotta massasta saadaan riittävän puhdasta. (Kumar, J. et al. 2011, 8004)

Syrjäytyspesussa ruskean massan sisältämä mustalipeä syrjäytetään käyttämällä heikkoa mustalipeää tai puhdasta vettä. Syrjäytyspesun tehokkuus on riippuvainen pesunesteen ja syrjäytettävän lipeän sekoittumisesta, mutta myös liuenneiden kiintoaineiden ja kemikaalien desorptio- ja diffuusionopeudesta massakuiduista. (Kumar, J. et al. 2011, 8004)

Ruskean massan pesu on koko sulfaattiselutehtaan kannalta erittäin olennainen vaihe, sillä tässä prosessissa pyritään saamaan talteen keitossa jäljelle jääneet kemikaalit ja palauttamaan ne osaksi tehtaan suljettua kemikaalikiertoa. Myös tehtailla, joissa on valkaisuainelinja, on erityisen tärkeää onnistua pesemään ruskea massa mahdollisimman tehokkaasti, sillä se säästää valkaisuainekustannuksissa ja vähentää huomattavasti sellun valkaisun ympäristöhaittoja. (Jacqueline, K. 1993, 2)

Massan pesuun on olemassa erilaisia pesulaitteita, jotka toimivat erilaisilla mekanismeilla. Käytettäessä pesusuotimia, massan pesu tapahtuu joko syrjäyttämisen mekanismeilla tai laimennus-saostusperiaatteella. Pesupuristinta käytettäessä massan pesu jakautuu kolmeen vaiheeseen, joita ovat: laimennus-saostus, syrjäytys ja puristus. Massan pesuun on myös käytettävissä diffusio- ja paineellisia sekä atmosfäärisiä. (KnowPulp 2020)

4.5 Ruskeanmassan pesussa syntyvät kaasut

Ruskean massan pesussa syntyy TRS-päästöjä, jotka sisältävät pääasiassa metyyliimerkaptaania (MM), dimetyylisulfidia (DMS) ja dimetyylidisulfidia (DMDS). Ruskean massan pesureilla voidaan myös käyttää puhdistettuja lauhteita osana pesuvesijärjestelmää. Näitä puhdistettuja lauhteita saadaan muun muassa stripperiltä, mutta lauhdejakeiden käyttö osana massan pesuvettä, lisää myös TRS-päästöjä johtuen lauhdeiden sisältämästä TRS-komponenteista. (Koczur, E. et al. 1995, 3.22)

4.6 Haihduttamon toimintaperiaate

Kun haketta tai purua on prosessoitu keittämöllä, orgaanisia ainesosia kuten ligniiniä, hemiselluloosaa ja pieniä määriä selluloosaa liukenee mustalipeään. Mustalipeä saadaan eroon keitetystä massasta jo aiemmin mainitun ruskean massan pesun kautta. Nämä pesusta saadut suodokset ovat kuiva-ainepitoisuudeltaan 14–18 % luokkaa, joka on aivan liian vesipitoista käsiteltäväksi soodakattilalla. Haihduttamon päätoimi onkin haihduttaa vettä mustalipeän joukosta ja nostaa mustalipeän kuiva-ainetaso normaalisti 70–80 %:iin. (Parviainen, K. et al. 2008, 38)

Nykyaikainen trendi onkin ollut suunnitella haihduttamo, joka kykenee tuottamaan mahdollisimman korkean kuiva-ainepitoisuuden poltettavalle mustalipeälle. Tälle kehitykselle on olemassa useita syitä, sillä korkeampi kuiva-ainepitoisuus polttolipeässä nostaa hyötysuhdetta, lämpö- ja sähkötehoa sekä soodakattilan kapasiteettia, joka johtuu pienemmästä savukaasujen ominaistilavuusvirrasta. Tämä parantaa myös soodakattilan tulipesän stabiiliisuutta ja nostaa tulipesän alaosan lämpötilaa. Savukaasujen lämpötila putoaa kattilan yläosissa, koska lämmönjohtuminen on parempaa soodakattilan tulipesässä ja rikkidioksidipäästöt (SO₂) ovat käytännössä olemattomat, kun polttolipeän kuiva-ainetaso on yli 75 %:n. (Parviainen, K. et al. 2008, 71–72)

Mustalipeä on koostumukseltaan vettä ja kuiva-aineita, joista kuiva-aineet muodostuvat seuraavista tekijöistä:

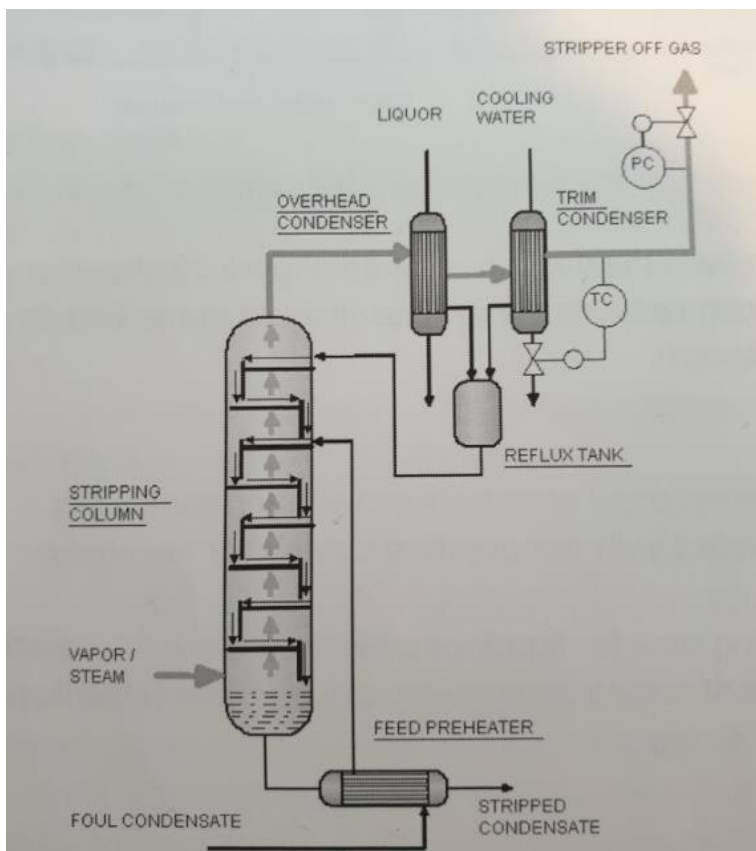
- Orgaanisista ainesosista, jotka ovat lienneet keittoprosessin aikana
 - ligniinit, jotka ovat reagoineet natriumin ja rikin kanssa
 - hemiselluloosaa, joka on reagoanut natriumin kanssa
 - selluloosaa, joka on reagoanut natriumin kanssa
 - rasva- ja hartsihappoja, jotka ovat natriumsuoloja
- epäorgaanisia natriumin ja rikin yhdisteitä
- prosessiin osallistumattomia ainesosia

Haihdutinsarja koostuu tyypillisesti useasta peräkkäisestä sarjaan kytketystä haihdutinyksiköstä. Nykyisin normaali määrä haihdutinyksiköille on 5–7 haihdutinyksikköä per haihdutinsarja. Myös stripperikolonni on tyypillisesti kytkettynä osaksi haihdutinsarjaa, jolloin

saadaan säästettyä tuorehöyryä. Pintalauhdutin on haihdutinsarjan perässä keräämässä viimeisen haihdutinyksikön höngät, jossa saadaan valmistettua myös lämmintä vettä tehtaalla käytettäväksi lämpötilassa 40–45 °C. (Parviainen, K et al. 2008, 41–52)

Stripperikolonnin syötetään likaislauhdetta, jota muodostuu pääasiassa keittämöllä sekä haihuttamalla. Likaislauhteet sisältävät orgaanisia yhdisteitä, joista metanoli ja orgaaniset rikkiyhdisteet ovat pääkomponentteina. Likaislauhteiden metanolipitoisuus on välillä 3000–6000 mg/l. Stripperikolonnin tehtävä on erottaa likaislauhteesta metanoli ja rikkipitoiset yhdisteet, jotka höyrystyvät ja näin ne voidaan johtaa joko metanolin nesteytyslaitokselle tai poltettavaksi (SOG - Stripper Off Gases) stripperikaasuina esimerkiksi erilliselle hajukaasukattilalle tai meesauunille. Stripperi kykenee erottamaan 90–95 % metanolia likaislauhteista sekä 98–99 % rikkiyhdisteistä, jolloin stripperiltä poistuvan likaislauhteen metanolipitoisuus 100–300 mg/l ja pelkistyneiden rikkiyhdisteiden pitoisuus noin 5 mg/l. (Parviainen et al. 2008, 54–55)

Kuvassa 3 on esitettyä stripperikolonnin pääkomponentit ja toimintaperiaate.



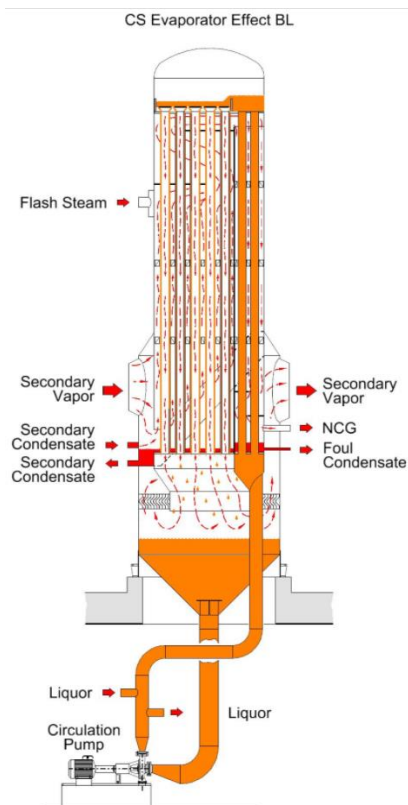
Kuva 3 Stripperikolonnin likaislauhdeelle. (Parviainen, K. et al. 2008, 54)

4.7 Haihduttamalla muodostuvat kaasut

Haihduttamalla syntyy keittoprosessin tavoin molempia hajukaasuvirtoja; laimeita sekä väkeviä hajukaasuja. Myös stripperikaasuja (SOG) muodostuu haihduttamalla, sillä stripperi on normaalisti osana haihduttamo. Jotta haihduttamolta ja pintalauhduttimelta voidaan kerätä lauhtumattomat kaasut ja johtaa ne polttoon, tarvitaan prosessissa nesterengas tyhjöpumppu tai höyryejektori. (Parviainen, K. et al. 2008, 52)

Haihduttamon laimeita hajukaasuja keräillään haihdutinsarjan syöttö-/heikkolipeäsäiliöiltä, välilipeäsäiliöiltä, vahvalipeäsäiliöiltä, vuotolipeäsäiliöiltä, sekundäärilauhdessaäiliöiltä, suopäsiöiltä sekä ilmanpaineessa olevalta polttolipeäsäiliöiltä. Ilmanpaineessa oleva polttolipeäsäiliö käsittää polttolipeän, jonka kuiva-ainepitoisuus on alle 75 %. (Hovikorpi, K. et al. 2020, 71)

Alla kuvassa 4 on esimerkki haihdutinyksiköstä, jossa on esitetty eri jakeiden sisääntulo sekä poisto, mukaan lukien lauhtumattomien kaasujen (NCG) poisto.



Kuva 4 Haihdutinyksikkö, jossa kuvattu jakeiden virtaus sisään ja ulos yksiköstä. (Rinheat 2020)

4.8 Mäntyöljykeittäjä

Myös mäntyöljykeittäjästä tulee laimeita hajukaasuja alkalipesurin jälkeen, mikäli tehtaalla on mäntyöljykeitin. Suovan palstoittaminen rikkihapolla (H_2SO_4) muodostaa erittäin korkeita pitoisuuksia rikkivetyä, joka neutralisoidaan alkalipesurilla käyttäen valkolipeää tai natriumhydroksidia. (Aro, T. & Fatehi, P. 2016, 472) Onkin huomioitavaa, että rikkihapolla tapahtuva suovan palstoitus muodostaa tappavia pitoisuuksia rikkivetyä, jolloin hönkäjärjestelmän putkistojen materiaalivalinnat tulee suorittaa niin, ettei hönkäputkisto pääse syöpymään ja hönkä vuotamaan prosessitiloihin ennen niiden johtamista alkalipesurille ja pesun jälkeen laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään. (Heinola, M. et al. 2013, 89)

Rikkihapolla tapahtuvaan suovan palstoitukseen on myös olemassa vaihtoehtoinen menetelmä, jossa hyödynnetään hiilidioksidia (CO_2). Hiilidioksidi konvertoidaan hiilihapoksi, jonka avulla suovan palstoitus onnistuu 50–100 bar:n paineessa. Mäntyöljyosaanto jää tosin tällä menetelmällä huonoksi ja prosessi vaatii silti rikkihappoa, jotta hyväksyttävä pH-taso saavutettaisiin. (Aro, T. & Fatehi, P. 2016, 474)

4.9 Soodakattilaprosessi

Soodakattilalla on kolme eri päätehtävää sellutehtaalla. Siinä poltetaan mustalipeän sisältämä orgaaninen aine ja syntynyt lämpö sidotaan kattilan vesi-/höyrypiiriin. Kattila tuottaa korkeapainehöyryä, jonka lämpötila on tyypillisesti 480 °C ja paine 85 bar:ia. Alhaisempi höyryn lämpötila ja paine johtuvat kattilassa tapahtuvan korroosion kontrolloimisesta. Kolmas päätehtävä soodakattilalla on regeneroida sellun keitossa vapautuneet epäorgaaniset keittokemikaalit mahdollisimman tehokkaasti, jotta sellutehtaan kemikaalikierto toimisi mahdollisimman hyvin. (Vakkilainen, E. 2008, 86–87)

Poltettavan mustalipeän kuiva-aineella on merkittävä vaikutus kattilan päästöihin sekä höyryntuotantoon. Höyryntuotanto kasvaa polttolipeän kuiva-aineen noustessa ylöspäin, sillä polttolipeä sisältää vähemmän vettä, joka sitoo vähemmän lämpöä haihtuessaan savukaasujen mukaan. Polttolipeän kuiva-aineen nousu 65 %:sta 80 %:iin nostaa keskimäärin soodakattilan höyryntuotantoa 7 %. Höyryntuotannon kasvu on yli 2 % jokaista 5 %:n kuiva-ainepitoisuuden nousua kohden. (Vakkilainen, E. 2008, 97)

Soodakattilaan syötettävän mustalipeän sisältämät orgaaniset ja epäorgaaniset ainesosat vaihtelevat tehtaittain. Syinä tälle ovat erilaiset keittotavat sekä käytetyt puuraaka-aineet. Syötettäessä mustalipeä soodakattilan tulipesään, hajotetaan se pieniksi pisaroiksi noin 2–3 millimetrin halkaisijaltaan, käyttäen avuksi lusikka-/tölkki-suuttimia. Lipeäpisara paisuu pudotessaan kohti tulipesän pohjaa, vapauttaen haihtuvia yhdisteitä. Mustalipeän sisältämän hiilen palaessa, lipeäpisaran koko pienenee ja epäorgaanisten keittokemikaalien regeneroituminen alkaa. Natriumsulfaatti (Na_2SO_4) reagoi hiilen kanssa muodostaen natriumsulfidia (Na_2S). (Vakkilainen, E. 2008, 98–101)

Tulipesän pohjalla tapahtuvan regeneroimisprosessin kautta syntyy natriumsulfidin (Na_2S) lisäksi natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). Sulfaatin redusoituminen sulfaatiksi voidaan kuvata seuraavien reaktioyhtälöiden (1) mukaan:



Reduktioastetta kuvaava yhtälö (2) on myös esitettyä alla:

$$\text{Reduktioaste} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 100\% \quad (2)$$

(Seppälä, M. et al. 2005, 157)

4.10 Soodakattilalla muodostuvat kaasut

Soodakattilan tulipesässä vapautuu rikin ja natriumin yhdisteitä, jotka ovat vahvasti sidoksissa tulipesän lämpötilaan. Tulipesän lämpötilan jäädessä viileäksi, savukaasuihin muodostuu huomattavia määriä rikkiä, kun taas lämpötilan nousulla ja kuumalla tulipesällä on havaittu höyrystyvän natriumin määrän lisääntyvän savukaasuvirrassa. Natriumin lisääntyminen savukaasuvirrassa nostaa myös pölyn määrää, joka kuormittaa luonnollisesti sähkösuodattimia. Itse poltettavan lipeänkin koostumus vaikuttaa olennaisesti kattilassa syntyviin päästöihin ja lämpötilan lisäksi myös sulfiditeetti on olennainen tekijä soodakattilan päästöjen syntyyn. (Hupa, M. & Hyöty, P. 2002, 544)

Soodakattilan savukaasujen pääpäästökomponentteja ovat: natriumsulfaatti (Na_2SO_4)-pöly, rikkidioksidi (SO_2), TRS-päästöistä rikkivety (H_2S) sekä merkaptaanit, hiilimonoksidi (CO) sekä typpioksidit, useasti (NO). Kattilassa syntyviä päästöjä voidaan hallita tasaisella ja hyvällä ajotavalla. Erityisesti SO_2 -päästöt ovat pienentyneet huomattavasti, kun mustalipeän kuiva-ainetaso on saatu nostettua yli 75 %:n. Tällöin savukaasuihin vapautuva rikki saadaan sidottua tehokkaasti tulipesän pohjan sulaan ja savukaasujen natriumsulfaattipölyyn. TRS-päästöjen osalta on havaittu, että niiden muodostuminen on vahvasti riippuvaisista tulipesän olosuhteista. Erityisesti näihin vaikuttavat tulipesäkaasujen ja tertiääri-ilman sekoittuminen. TRS-päästöjen onkin havaittu kulkevan pitkälti yksi yhteen hiilimonoksidipäästöjen (CO) kanssa. (Hupa, M. & Hyöty, P. 2002, 546)

Mustalipeän palamisessa vapautuva typpimonoksidi (NO) on pääasiallisesti peräisin lipeässä olevasta orgaanisesti sitoutuneesta tyypestä, joka taas on peräisin puuraaka-aineesta. Mustalipeän palamisessa noin kaksi kolmasosaa mustalipeän sisältämästä tyypestä vapautuu pyrolyysikaasujen mukana ja loput sitoutuvat koksijäännökseen kattilan pohjalle. Haihtuneesta tyypestä noin puolet muuttuu molekyylylitypeksi ja toinen puolikas esiintyy reaktiivisessa muodossa ammoniakkinä (NH_3). Pyrolyysikaasujen mukana esiintyvä ammoniakki pyrkii hapettumaan typpioksidiksi pyrolyysikaasujen palamisen yhteydessä ja suurin osa soodakattilan typpipäästöistä muodostuu tätä kautta. Kemikaalisulaan sitoutunut typpi esiintyy natriumsyanaattina (NaOCN), jota muodostuu kaksin hapettuessa. Syanaatin määrä kemikaalisulassa on miltei sama kuin typpipäästöt kattilaltakin. Liuotussäiliössä ja viherlipeän varastoinnissa sekä jatkokäsittelyssä syanaatti muuttuu ammoniakiksi (NH_3), joka voi muodostaa ongelmia talteenotto-prosessista kerättävien hajukaasujen polttamisessa. (Hupa, M. & Hyöty, P. 2002, 547)

Liuottajassa syntyvät säiliöhöngät ovat ominaisuuksiltaan laimeita hajukaasuja, jotka sisältävät pääasiassa vesihöyryä, ilmaa ja pieniä määriä TRS-yhdisteitä sekä suolapartikkeleita. Haisevien rikkijhdisteiden vuoksi näitä liuottajahönkiä on ryhdytty polttamaan soodakattilalla, jolloin ne yleensä sekoitetaan palamisilmaan tai kattilalla poltettavien muiden laimeiden hajukaasujen joukkoon. Yksi mahdollisuus on myös syöttää liuottajahönkiä kattilaan omista erillisistä ilmasuuttimistaan. (Heinola, M. et al. 2013, 37–38)

4.11 Kaustisointi ja kaustisointiprosessissa muodostuvat kaasut

Kaustisointiprosessi voidaan jakaa kolmeen päätehtävään. Nämä tehtävät käsittävät kalkkimaidon tuottamisen sammuttajassa ja tämän kaustisointiprosessin loppuun saattamisen kaustisointisäiliöissä ennen valkolipeän suodattamista kalkkimaidosta. Toisekseen valkolipeän suodattamisen kalkkimaidosta, jossa erotetaan kirkas valkolipeä sekä meesasakka. Ja viimeiseksi vaiheeksi jää meesan peseminen puhtaaksi jäljelle jääneistä alkaleista sekä suodosten poistaminen meesan joukosta, jotta se olisi mahdollisimman kuivaa meesauuniin syötettäessä. (Engdahl, H. et al. 2008, 144)

Tavoitteena on tuottaa mahdollisimman paljon valkolipeää, jonka natriumkarbonaattipitoisuus olisi mahdollisimman alhainen. Tälle on olemassa kemialliset ja fysikaaliset rajoituksensa, joista kemiallinen tasapainotila asettaa rajoitteensa kaustisiteetti-asteelle. Jotta vältetään ylikalkitseminen sammuttajassa ja tästä johtuvat myöhäisemmät ongelmat valkolipeän suodatuksessa, kaustisiteetti-asteen tavoitteeksi asetetaan yleisesti 3–4 % alempi taso kuin kaustisointiprosessin tasapainotilan arvo olisi. Valkolipeän TTA-arvo on tällöin 160–167 g NaOH/l ja kaustisiteetti-aste noin 80–82 %. (Engdahl, H. et al. 2008, 144)

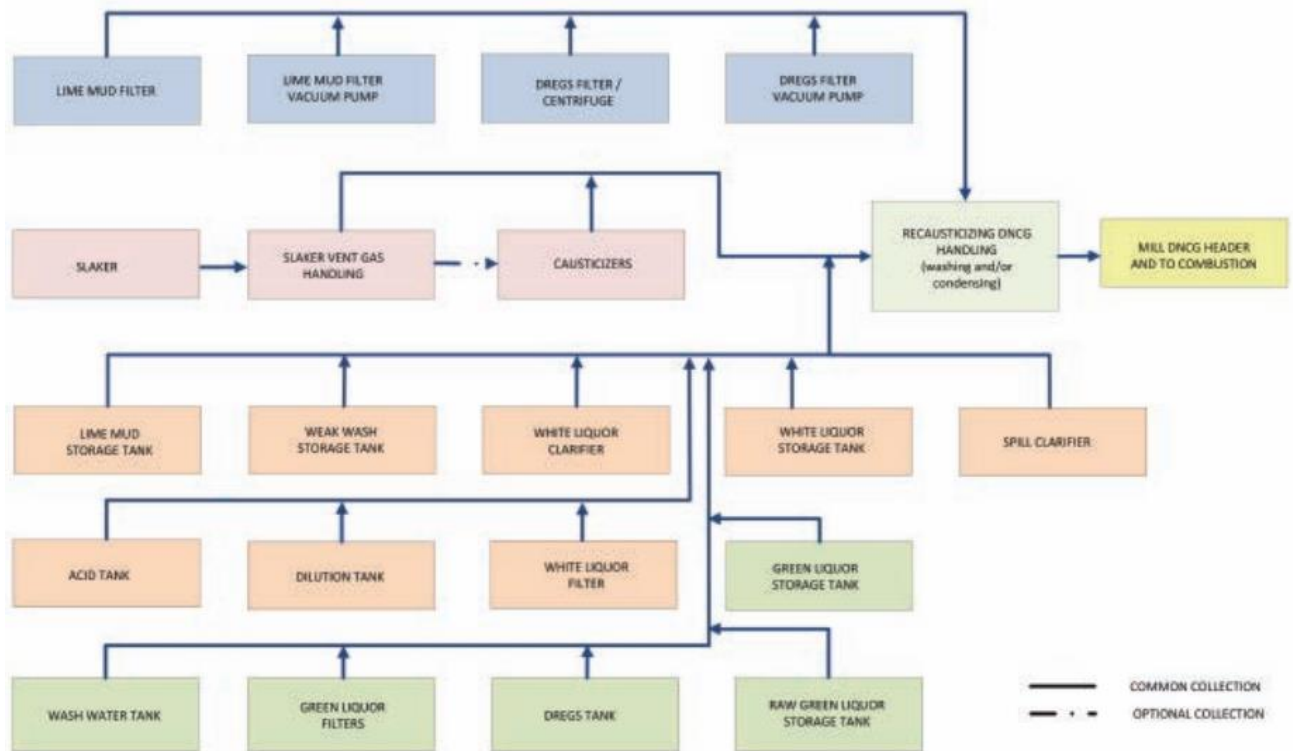
Sammuttajaan syötettävä viherlipeä ja poltettu kalkki saavat aikaan voimakkaasti eksotermisen reaktion, jota kuvataan alla olevan yhtälön (3) avulla:



(Engdahl, H. et al. 2008, 129)

Kyseinen reaktio muodostaa laimeita hönkäkaasuja, jotka yleensä kerätään ja kaasuista lauhdutetaan vesi pois. Tämän jälkeen höngät poltetaan soodakattilalla, meesauunissa tai erillisellä hajukaasukattilalla. Näiden laimeiden hajukaasujen energiasisältö on olematon ja ne poltetaankin vain hajukomponenttien tuhoamiseksi. Tyypillisesti kaustisointiprosessissa muodostuu laimeita hajukaasuja noin 500–1000 l/s, jotka ovat jäähdytettynä 45–50 °C:n lämpötilaan, mutta tämä on riippuvainen järjestelmän tiiviyydestä. (Engdahl, H. et al. 2008, 160–161)

Kuvassa 5 on kuvattuna tyypillinen laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmä nykyaikaisessa sellutehtaassa.



Kuva 5 Nykyaikaisen sellutehtaan laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmä kaustisoinnin osalta. (Hovikorpi, K. & Vakkilainen, E. 2019, 303)

4.12 Meesauuniprosessi ja uunissa muodostuvat kaasut

Meesan polttaminen kalsiumkarbonaatista (CaCO_3) takaisin kalsiumoksidiksi (CaO) tapahtuu meesauunissa, joka on olennainen osa koko kaustisointiprosessia. Tällä tavoin saadaan luotua kalkkikierto, joka alkaa viherlipeänsammuttajasta ja päättyy meesauuniin. Meesan polttaminen takaisin karbonaatista oksidimuotoon tapahtuu korkeassa lämpötilassa. Meesan sisältämät natriumyhdisteet alkavat sulaa juuri ennen kalsinointiprosessin alkamista uunissa, jolloin sula natrium sitoo meesapartikkeleita yhteen muodostaen kalkkipalleroita. Meesa viipyy uunissa noin 2,5–4 tuntia, riippuen uunin pyörimisnopeudesta, fyysisistä mitoista ja meesan ominaisuuksista. Kalsinointuminen alkaa spontaanisti jo $800\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa, mutta loppuun saattaminen tapahtuu noin $1100\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa, jolloin kalsium-

karbonaatti on muuttunut miltei kokonaan kalsiumoksidiksi. (Engdahl, H. et al. 2008, 161–163)

Meesauunin savukaasut sisältävät tyypillisesti noin 3–10 %:ia pölyä suhteutettuna uunin tuotantoon. Savukaasut johdetaan normaalisti sähkösuodattimen läpi, jossa saadaan sidottua valtaosa savukaasujen sisältämästä pölystä ja palautettua ne takaisin uunin kiertoon. Sähkösuodattimien ongelmana on kuitenkin se, että ne eivät kykene sitomaan TRS-päästöjä, vaan tähän tarvitaan erillinen märkäpesuri. Sen vuoksi sähkösuodattimen jälkeen on usein venturipesuri, jossa alkalisissa olosuhteissa pestään savukaasuja pyrkien absorboimaan muun muassa rikkidioksidipäästöjä. (Seppälä, M. et al. 2005, 167; Engdahl, H. et al. 2008, 168)

Hajukaasujen käsittelyjärjestelmät alkoivat tulla käyttöön 1970-luvulla, jolloin meesauuneja käytettiin niiden polttopaikkana. Erityisesti väkeviä hajukaasuja poltettiin meesauuneilla, joka johti uunien vaurioitumiseen erityisesti polttopäässä. Tämä johtui väkevien hajukaasujen mukanaan kuljettamasta kosteudesta, joka oli peräisin höyryejektorilta. Meesauunien päästöt ovat suurimpana huolenaiheena tämän päivän prosessissa ja hallintoelimet useasti asettavat päästötasot rikkidioksidille (SO₂), TRS:lle, hiilimonoksidille (CO), pölylle sekä typenoksideille (NO_x). (Engdahl, H. et al. 2008, 175–178)

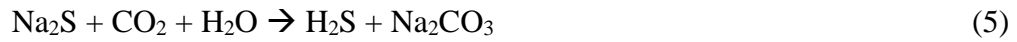
4.13 Meesauunin päästöjakeiden syntyminen

Rikkidioksidipäästöjä syntyy meesauunilla, jos käytettävä polttoaine sisältää rikkiä. Kalsiumkarbonaatti kykenee sitomaan osan rikkidioksidista, mutta silti osa rikkivirrasta menee savukaasujen mukana ulos. Kalsiumoksidin sitoessa rikkiä muodostuu kalsiumsulfaattia (CaSO₄) seuraavan reaktioyhtälön (4) mukaisesti:



TRS-päästöt sisältävät pääsääntöisesti rikkivetyä (H₂S), jota voi muodostua kahdella tavalla meesauunilla. Näistä tavoista toinen on rikkipitoisen polttoaineen palaminen alihappises-

ti ja toinen rikkivedyn lähde on meesan sisältämä natriumsulfidi. Rikkivedyn muodostuminen natriumsulfidin kautta on kuvattu reaktioyhtälön (5) mukaisesti:



Pölypäästöt meesauunilta syntyvät meesapölystä ja alkalien höyrystyessä. Meesapölyn muodostuminen on riippuvaista tavanomaisilla uuneilla syöttöpään sekä ketjuvyöhykkeen rakenteesta. Alkalipölyn muodostuminen on taas lämpötilariippuvaista, jolloin sitä muodostuu uunin polttopäässä kuumissa olosuhteissa ja kondensoituu muodostaen mikropartikkeleita uunin syöttöpäässä, kun savukaasujen lämpötila laskee riittävästi. Alkalipölyn päätlähde on vesiliukoinen alkali. (Engdahl, H. et al. 2008, 178)

Typenoksidien (NO_x) päästöjä syntyy, kun lämpötila ylittää $650\text{ }^\circ\text{C}$ ja nousee nopeasti lämpötilan ylittäessä $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Typpipäästöjä syntyy aina poltettaessa, mikäli typpi on palamisessa läsnä. (Engdahl, H. et al. 2008, 178–179)

5 VÄKEVIEN HAJUKAASUJEN KERÄILYJÄRJESTELMÄN RAKENNE

Väkevien hajukaasujen keräilyjärjestelmään liittyy muutamia erityisiä piirteitä. Näitä ovat muun muassa keittämön, haihduttamon, likaislahdesäiliöiden ja metanolinkäsittelystä vapautuvien väkevien hajukaasujen kerääminen erillisinä linjoina vesilukkosäiliöön, joihin luodaan alipaine höyryejektorin avulla. Erillisten linjojen tuominen vesilukkosäiliön vesipinnan alapuolelle estää eri linjojen kaasujakeiden kulkeutumisen vahingossa linjasta toiseen. Höyryejektorin luoma alipaine on riippuvainen tehtaalla saatavilla olevasta höyrynpaineesta. Stripperikaasut ja superväkevöittimen väkevät hajukaasut eivät tarvitse erillistä höyryejektoria, sillä näissä linjoissa on valmiiksi riittävän kova paine, jonka avulla ne johdetaan poltettavaksi. (Tamminen, A. & Janka, K. 2003, 2)

Höyryejektorilla käytettävä höyrynpaine ja tätä kautta myös lämpötila tulee suunnitella tarkoin. Höyryejektorin höyryn lämpötilan ei tule nousta koskaan yli 200 °C, koska tällöin lähestytään TRS-kaasujen itsesyttymislämpötilaa. (Lampinen, R. 2020, 10) Alla olevasta taulukosta 8 näkee pelkistyneiden rikkiyhdisteiden itsesyttymislämpötilan sekä liekin nopeuden.

Taulukko 8 TRS-kaasujen itsesyttymislämpötilat ja liekinnopeudet. (Lin, B. & Eng, P. 2008, 3.6–2; Lautkaski, R. 2010, 6)

	Itsesyttymislämpötila (°C)	Liekin nopeus (m/s)
H ₂ S, Rikkivety	260	0,46
CH ₃ SH, Metyyli- merkaptani	-	0,55
CH ₃ SCH ₃ , Dimetyy- lisulfidi	206	-

CH ₃ SSCH ₃ , Dime- tyylidisulfidi	300	-
Tärpätti = Alfapi- neeni	253	0,62
Metanoli	464	0,50

Kaikki väkevien hajukaasujen linjat täytyy myös varustaa murtolevyillä ylipainesuojaukseksi, sekä niillä tulee olla ohiajomahdollisuus joko varapolttopaikkaan tai huonoimassa tapauksessa suoraan ilmakehään tuuletuslinjojen kautta. Murtolevyjen tyypillinen välimatka on toisistaan noin 30 metriä ja näiden sijoittelu tulee huomioida linjoja rakennettaessa, sillä niiden tulee purkaa väkevät hajukaasut turvalliseen ympäristöön levyn murtuessa. Tuuletuslinjojen päät tulisi myös johtaa mahdollisimman korkealle ja kaasuvirtauksen johtua suoraan putkien päistä ylöspäin ja pois päin rakennuksista sekä tasorakenteista. Linjojen päiden ei siis tule olla käännettynä tai katettuna millään tavoin, vaan linjoihin muodostuva lauhde tai sadevesi tulee johtaa tiiviisiin tyhjennyslinjoihin. (Lin, B. & Eng, P. 2008, 3.6–4–3.6–6)

Putkistojärjestelmä tulee olla rakennettu niin, että se on maadoitettu oikein ja mahdolliset sytytyslähteet on poistettu putkistosta ja sen välittömästä läheisyydestä. Myös säiliöt ja laitteet, jotka käsittelevät väkeviä hajukaasuja, tulee suunnitella tarkoin. Järjestelmän tulee olla ilmatiivis ja laitteet tulee olla suojattu yli- ja alipainesuojilla sekä liekinestimillä. Eri-tyistä huomiota tulee kiinnittää järjestelmän säiliöiden ylikaatolinjoihin, joiden tulee olla tiiviitä myös epänormaaleissa prosessitilanteissa. Tällöin yli- tai alipainesuojauksen tulisi kyetä hallitsemaan järjestelmän heilunta ennemmin kuin ylikaatolinjojen. (Lin, B. & Eng, P. 2008, 3.6–4–3.6–5; Tuthill. A. H. et al. 2002, 63)

5.1 Putkiston rakenne ja sijoittelu

Koska lauhtumattomat kaasut ovat kylläisessä tilassa ja sisältävät vesihöyryä, osa vedestä kondensoituu vääjäämättä linjoihin. Tästä syystä putkistoon tulee suunnitella kallistukset

niin, että lauhtuva vesi ei pääse muodostamaan estettä kaasun virtaukselle. Lauhteenpoisto- ja vaaditaan rakennettavaksi putkiston alhaisimpiin pisteisiin ja syntynyt lauhde luokitellaan likaislauhteeksi, joka kerätään ja jatkokäsitellään myöhemmin.

Erityistä huomiota tulee kiinnittää kaasujakeiden sulkuventtiileiden sekä höyryhuuhtelulinjojen sulkuventtiileiden sijoitteluun. Mikäli lauhdetta pääsee muodostumaan näiden sulkuventtiileiden tulopuolelle ennen polttoon johtamista, se höyrystyy välittömästi polttimelle saavuttaessa ja voi aiheuttaa pienimuotoisen räjähdysen, joka voi tällöin vaurioittaa poltinta.

Lauhteen keräilyjärjestelmän suunnitellussa huomioitava asia on, että se ei pääsisi koskaan paineistumaan, jolloin lauhdetta voisi kulkeutua takaisin keräilylinjojen kautta polttimelle, johtaen mahdollisesti räjähdykseen. Myös höyryejektorit tulisi sijoittaa mahdollisimman lähelle polttopaikkaa, ja ejektorin jälkeen linjassa tulee olla pisaranerotin vesipisaroiden sekä lauhteen poistamisen vuoksi. Tällä rakenteella pyritään suojaamaan hajukaasupoltinta pieniltä räjähdyksiltä, jonka vesipisarot höyrystyessään voivat aiheuttaa. Pisaranerotimien jälkeen kaasut johdetaan viimeisen liekinestimen läpi poltettavaksi, joko meesauunille, soodakattilalle, hajukaasukattilalle tai erilliselle soihutupolttimelle. (Lin, B. & Eng, P. 2008, 3.6–6)

5.2 NCG-järjestelmän putkistojen ja laitteiden materiaalit

Aiemmassa kappaleessa mainittiin lauhtumattomien kaasujen sisältävän vettä, jolloin lauhdetta muodostuu putkilinjoihin. Nämä lauhteet luokitellaan likaislauhteeksi ja ne sisältävät lauhtumattomista kaasuista liuenneita komponentteja, jotka ovat korrosoivia hiiliteräkselle. Tästä syystä hiiliteräspankistojen ei tule käyttää lauhtumattomien kaasujen käsittelyjärjestelmän putkistoissa. Myöskään lasikuituvahvistettuja muoviputkistoja ei suositella käytettäväksi näissä järjestelmissä, koska väkevien hajukaasujen sisältämät tärpätti ja metanoli kuluttavat tällaisen putkiston hartsausta. (Tuthill A.H. et al. 2002, 63)

Tyypin 304 L ja 316 L ruostumattomia teräksiä suositellaan käytettäväksi lauhtumattomien kaasujen ja likaislauhteiden putkistojärjestelmiin sekä prosessilaitteisiin. Ne eivät korroisoidu näissä olosuhteissa sekä pysyvät puhtaana likaantumiselta, joka on hyödyllistä

esimerkiksi lämmönvaihtimissa. Kaasuvirrasta lauhtunut likaislahde on tyypillisesti pH-arvoltaan yli 8, mutta höyryfaasissa pH-arvo voi olla hyvinkin happaman puolella, johtuen lauhtumattomista kaasuista liuenneista yhdisteistä. (Tuthill A.H. et al. 2002, 63)

Ruostumattomia teräksiä sekä nikkelpohjaisia metalliseoksia käytetään yleisesti lauhtumattomien kaasujen polttimilla, joissa vaaditaan korkeiden lämpötilojen kestoja. Erittäin haastavia ympäristöjä rikkiyhdisteiden muodossa voi kehittyä termisille hapettimille, joissa on raportoitu käytettävän nikkelpohjaisia metalliseoksia sekä tyyppiä 317 L ruostumatonta terästä. (Tuthill A.H. et al. 2002, 63)

6 HAJUKAASUJEN KÄSITTELY BAT-VERTAILUASIAKIRJAN DIREKTIIVIN 2010/75/EU MUKAISESTI

Euroopan parlamentin ja neuvoston antaman direktiivin 2010/75/EU pohjalta paperin, massan ja kartongin tuotannossa syntyvien laimeiden ja väkevien hajukaasujen aiheuttamat hajupäästöt sekä pelkistyneiden rikkiyhdisteiden kokonaispäästöjen hallitsemiseksi ja vähentämiseksi, parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa on keräillä kaikki prosessissa syntyvät rikkipitoiset kaasut ja johtaa ne poltettavaksi joko soodakattilalle, meesauunille, hajukaasukattilalle tai voimakattilalle. Hajukaasukattilan yhteydessä tulee olla märkäpesuri SO_x-yhdisteiden poistoa ja talteenottoa varten. (BAT-direktiivi 2014, 96)

Hajukaasujen keräilyjärjestelmän on oltava mitoitettu riittävälle tasolle imukupujen, katteiden, putkistojen ja poistojärjestelmien osalta. Näissä on oltava myös jatkuvatoiminen vuodonilmaisujärjestelmä sekä turvatoimien ja -laitteiden toiminta tulee varmistaa. (BAT-direktiivi 2014, 96)

Prosessissa syntyvien väkevien hajukaasujen polton on oltava jatkuvatoimista ja tätä varten on pääpolttopaikalle oltava varajärjestelmä. Soodakattilalla käsiteltävien väkevien hajukaasujen varapolttopaikka voi olla meesauuni, mutta myös soihtupoltin ja tulitorvituliputkikattiloita käytetään varapolttopaikkoina. BAT-direktiivi velvoittaa myös pitämään kirjaa mahdollisista polttokeskeytyksistä sekä niistä seuranneista päästöistä. (BAT-direktiivi 2014, 96)

Direktiiviä voidaan soveltaa erityisesti uusiin ja rakenteilla oleviin laitoksiin sekä vanhoihin jo olemassa olevien laitosten perusrakennuksiin. Tarvittavan laitteiston asentaminen vanhempiin laitoksiin voi olla hankalaa olemassa olevien tilojen puolesta, jolloin polttamisen sovellettavuus saattaa olla turvallisuussyistä rajallista, mutta tällöin tulisi käyttää märkäpesureita. BAT-tekniikkaa käytettäessä pelkistyneiden rikkiyhdisteiden (TRS) päästötaaso laimeille jäännöskaasuille on 0,05–0,2 kgS/ADt. (BAT-direktiivi 2014, 97)

6.1 Hajukaasujen käsittely jätevesilaitoksella

Edellä on mainittu BAT-direktiivin mukaisia käsittelytapoja hajukaasuille, mutta myös vaihtoehtoisia menetelmiä hajukaasujen käsittelyyn on olemassa. Vaihtoehtoisia menetelmiä voidaan käyttää, mikäli niillä saavutetaan vastaava ympäristöä suojeleva taso kuin termisellä hapettamisella. Yksi mahdollinen tapa käsitellä hajukaasuja on niiden biologinen hapettaminen, joka voidaan toteuttaa tehtaan jätevesilaitoksen ilmastusaltaassa tai kantoainereaktorissa. Kyseinen hajukaasujen käsittely perustuu sorptioon, jossa jätevesilaitoksen sisältämät biologiset bakteerit pilkkovat hajukaasujen TRS-yhdisteitä. Tämän menetelmän heikkoutena on, että bakteerit eivät kykene hajottamaan dimetyylisulfidia (DMS) eikä dimetyylidisulfidia (DMDS). (Lipponen, T. 2016, 54–55)

7 KOTKAMILLS OY YRITYKSENÄ

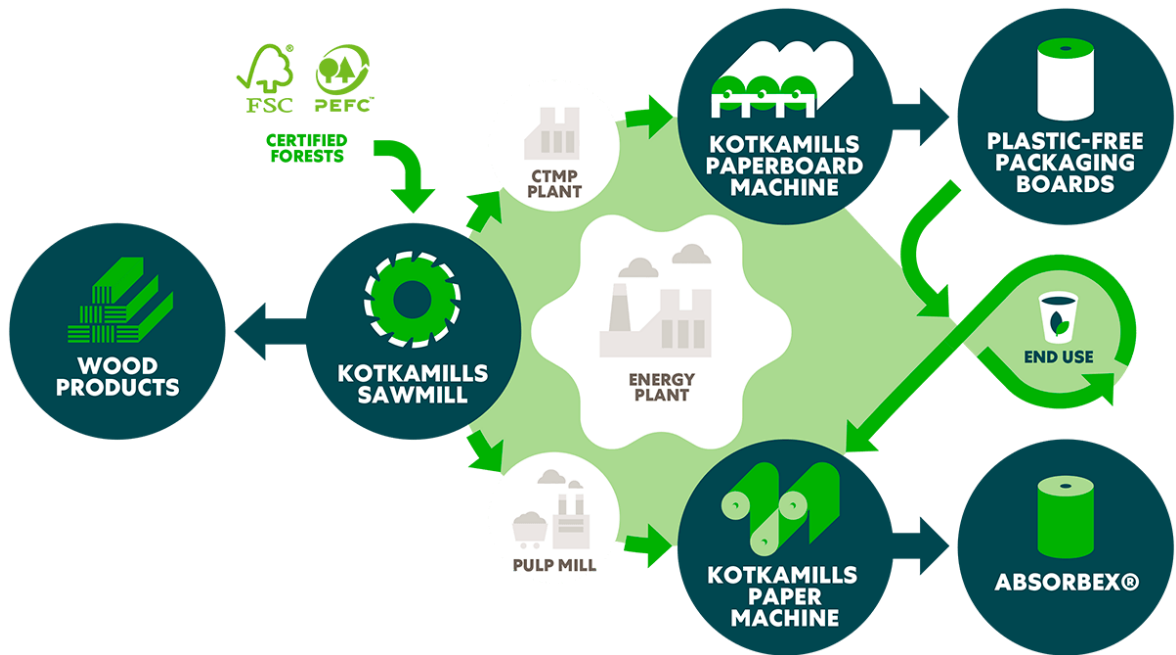
Kotkamills Oy pitää sisällään kolme eri liiketoimintalinjaa, jotka pohjautuvat puuraaka-aineen hyödyntämiseen. Nämä liiketoimintalinjat ovat kuluttajapakkauskartonki, laminaattipaperi Absorbex® sekä sahaliiketoiminta. Integraatin käyttöaste on 96 % ja yhtiö pyrkii nostamaan tätä jatkuvasti ylöspäin. Kotkamills Oy työllistää yhteensä 530 henkilöä kolmessa eri maassa ja yhtiön tuotteista yli 90 % menee vientiin ulkomarkkinoille. Yhtiön pääkonttori sijaitsee Suomessa ja sivukonttorit Saksan Hampurissa sekä Barcelonassa Espanjassa.

Yhtiön kuluttajapakkauskartongin tuotantokapasiteetti on vuositasolla 400 000 tonnia, joka käsittää taivekartongin tuotannon sekä muovivapaan Barrier kuluttajapakkauskartongin, jonka loppukäyttökohteita ovat muun muassa pikaruokapakkaukset, kertakäyttömukit sekä jäätelöpakkaukset.

Laminaattipaperiliiketoiminto Absorbex®:in vuotuinen tuotantokapasiteetti on 170 000 tonnia, jonka raaka-aineena käytetään yhtiön omassa sahaliiketoiminnassa syntyvää sekä ulkopuolisilta toimijoilta ostettavaa sahanpurua, joka keitetään valkaisuun. Sahanpururaaka-aineen käyttö säästää vuositasolla noin 3000–4000 hehtaaria metsää muuta käyttöä varten ja puun korjuuta ei tarvitse tehdä laminaattipaperin tuotannon vuoksi. Absorbex®-paperin tuotannossa käytetään myös kierrätyskuituja. Laminaattipaperista jatkovalmistetaan muun muassa korkeapainelaminaatteja sisustus- ja rakennusteollisuudelle.

Sahaliiketoiminto on vahvasti osana yhtiötä ja se toimii myös raaka-aineiden tuottajana yhtiön molemmille aiemmin esitetyille liiketoiminoille; kuluttajapakkauskartonki sekä laminaattipaperi. Sahan vuosittainen sahaustuotantokapasiteetti on 210 000 m³ havupuuta, pääasiassa kuusta. Tuotettu sahatavara menee pääosin rakennusteollisuuden käyttöön uudis- ja korjausrakentamiseen. (Kotkamills Oy 2020)

Alla kuvassa 6 on kuvattuna Kotkamills Oy:n liiketoiminnot sekä liiketoimintojen tuomat synergiat.



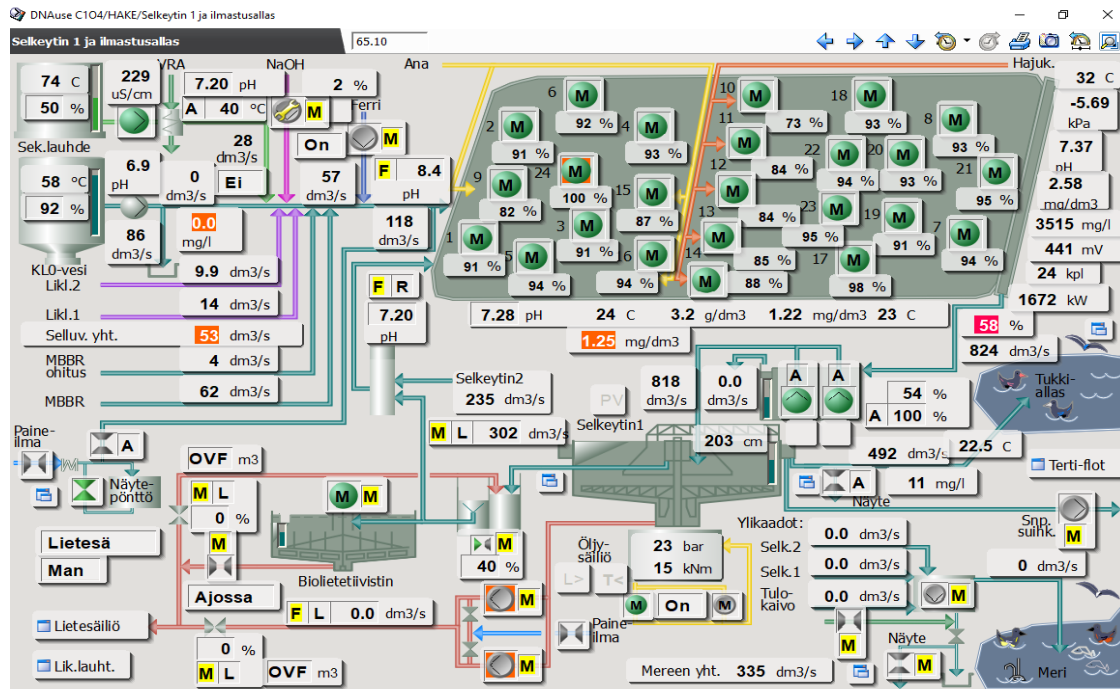
Kuva 6 Kotkamills Oy:n liiketoiminnot. (Kotkamills 2020)

8 TEHTAAN NYKYINEN HAJUKAASUJÄRJESTELMÄ

Tehtaan nykyisessä hajukaasujärjestelmässä väkevät hajukaasut johdetaan jätevesilaitokselle ilmastusaltaan pohjailmastimille. Väkeviä hajukaasuja kerätään haihduttamolta likais-lauhdesäiliöltä ja tyhjöjärjestelmästä, johon kuuluu haihdutinyksiköiden ja väkevöittimien kaasaukset sekä pintalauhduksen kaasaus. Myös tehtaan polttolipeäsäiliön kaasaus liittyy tähän järjestelmään. Sellutehtaan puskuhönkäjärjestelmään kuuluvan tärpättipesurin jälkeinen hajukaasulinja yhtyy myös väkevien hajukaasujen linjaan, joka johtaa jätevesilaitoksen ilmastusaltaalle. Tärpättidekanteri ja tärpätin pumppaussäiliö ovat osana sellutehtaan väkevien hajukaasujen keräysjärjestelmää. Molempien keittolinjojen jatkuvatoimiset keittimet ovat myös keräilyn piirissä, joiden kaasaus on johdettu puskuhönkälauhduttimelle.

Mikäli ilmastusaltaan Frings-tyypin viidestä ilmastimesta on useampi kuin yksi remontissa, tällöin väkevät hajukaasut johdetaan poltettavaksi sellutehtaan katolla olevaan soihtupolttimeen. Hajukaasut saadaan johdetuksi sellun soihtupolttimelle höyryejektorin avulla. Soihtupoltin täytyy sytyttää manuaalisesti paikan päältä ja ongelmana onkin ollut lauhteen kertyminen tulevaan hajukaasulinjaan, jolloin polttimen sytyttäminen on ollut haastavaa.

Kuvassa 7 on prosessikuva tehtaan jätevesilaitoksesta, jonne väkevät hajukaasut johdetaan tällä hetkellä käsittelyyn.



Kuva 7 Tehtaan jätevesilaitos ja väkevien hajukaasujen johtaminen ilmastusaltaaseen. (Kotkamills Oy 2021, DCS)

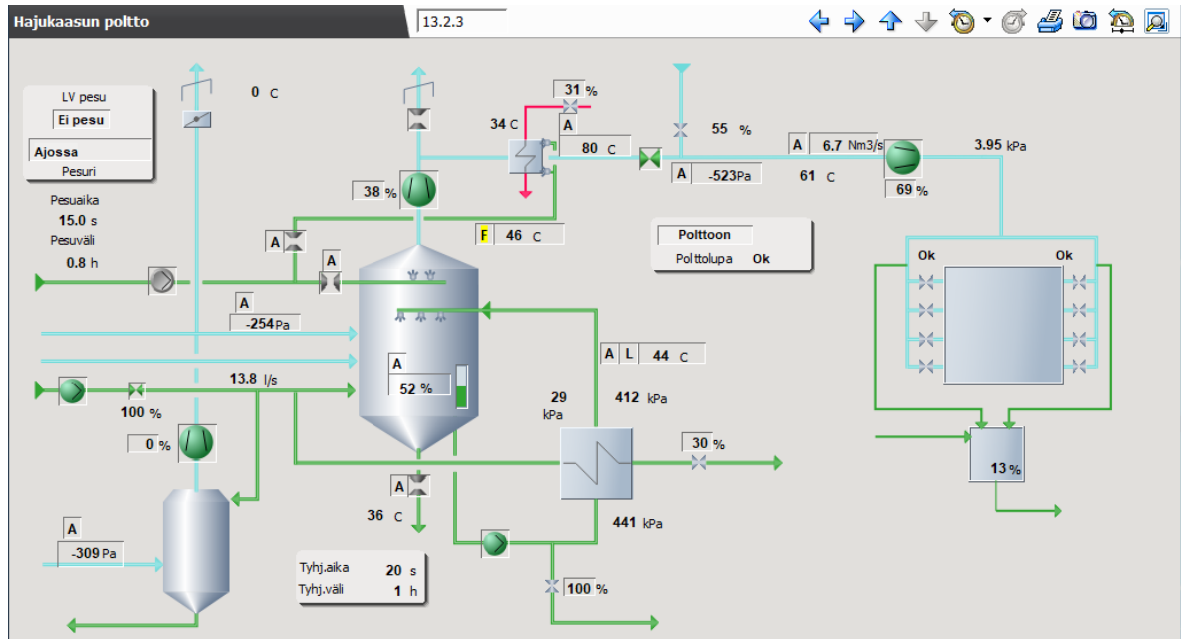
8.1 Laimeat hajukaasut haihduttamalla

Tehtaan laimeita hajukaasuja keräillään ainoastaan haihduttamoon kuuluvilta säiliöiltä. Näitä ovat haihdutinsarjan syöttöliperasäiliöinä toimivat laihalipeäsäiliö 1 ja laihalipeäsäiliö 2, väliliperasäiliö, sisäsuopasäiliöt sekä puolivahvalipeäsäiliö, johon ohjataan haihdutinsarjasta tuleva lipeä ennen väkevöittimille pumpausta. Vuotolipeäsäiliöitä ei ole liitetty keräilyyn piiriin lainkaan. Myös laihalipeäsäiliö 1 laimeiden hajukaasujen keruu tapahtuu suopakourun kautta, josta säiliö on yhteydessä sisäsuopasäiliöihin.

Nämä laimeat hajukaasut johdetaan voimalaitokselle soodakattilan liuottajahönlämpöpesurille, johon tulee myös liuottajalta vapautuvat höngät sekä sekoitussäiliön höngät. Kaasut pestään tätekappalepesurissa, jossa pesunesteenä toimii raakavesi. Pesurin pohjantyhjennys on asetettu aukeamaan tunnin välein ja automaattiventtiili on auki 20 sekuntia.

Pesurin jälkeen kaasuseos lämmitetään höyrytoimisella lämmönvaihtimella 80 °C asteeseen ja johdetaan poltettavaksi soodakattilan tertiääri-ilmarekisteriin. Mikäli höyrylämmittimen menee tukkeeseen tai hajukaasujen polttoehdot eivät muuten täyty, niin tällöin laimeat hajukaasujakeet ohjautuvat pesurin läpi suoraan ilmakehään.

Kuvassa 8 on esitettyä tehtaan laimeiden hajukaasujen pesuri ja siihen kuuluvat laitteet.



Kuva 8 Tehtaan laimeiden hajukaasujen pesuri ja polttoon ohjaus. (Kotkamills Oy 2021, DCS).

8.2 Laimeat hajukaasut sellutehtaalla

Laimeita hajukaasuja syntyy sellutehtaalla monissa eri prosessilaitteissa. Näitä ovat muun muassa ruskean massan pesuun käytettävät DD-pesurit ja niiden suodossäiliöt sekä myöhemmin prosessissa vastaan tulevat saostimet. Kotkamillsin tehtaalla laimeita hajukaasuja ei keräillä lainkaan sellutehtaan osalta, jossa keruukohteita olisi kuitenkin useita. Näitä keruujärjestelmän piiriin kytkettäviä säiliöitä ja prosessilaitteita olisi muun muassa:

- DD1-pesurin purkuruuvien höngät
- DD1 tyhjänsäiliön hönkä
- Saostussuodossäiliön hönkä
- Pesusuodossäiliön hönkä
- DD-pesurin purkuruuvien hönkä
- DD tyhjänsäiliön hönkä
- Rejektisaostimen hönkä
- Ruskean massan saostajien höngät

8.3 Laimeat hajukaasut kaustistamolla

Tehtaan kaustistamolla on useita säiliöitä, jotka hönkivät suoraan ilmakehään. Periaatteessa kaikki kaustisoinnin säiliöiden höngät johdetaan ilmakehään, mutta osa on johdettu keruujärjestelmään, jolla pyritään lämmittämään prosessitiloihin tulevaa ulkoilmaa. Tässä tapauksessa voidaan puhua lämmön talteenottolaitteistosta.

Tähän lämmön talteenottolaitteistoon on liitettynä seuraavat säiliöt:

- Viherlipeäselkeytin
- Viherlipeän varastosäiliö
- Kaustisointisäiliö 1
- Meesapesuri
- Heikkovalkolipeäsäiliö
- Valkolipeäsäiliö 2

Tällöin prosessissa syntyvien hönkien keruujärjestelmän ulkopuolelle jää seuraavat säiliöt ja prosessilaitteet:

- Viherlipeän tasaussäiliö
- Sakkasuodin
- Sakkasuotimen tyhjösäiliö
- Sammuttajan hönkäputki
- Kaustisointisäiliö 2
- Meesan laimennussäiliö
- Haposäiliö
- Ecofilter 1 hönkäputki
- Ecofilter 2 hönkäputki
- Meesan pumppaussäiliö
- Valkolipeäsäiliö 1
- Keräilylipeäsäiliö
- Tärpätin varastosäiliö

9 TEHTAAN UUSI HAIHDUTTAMO

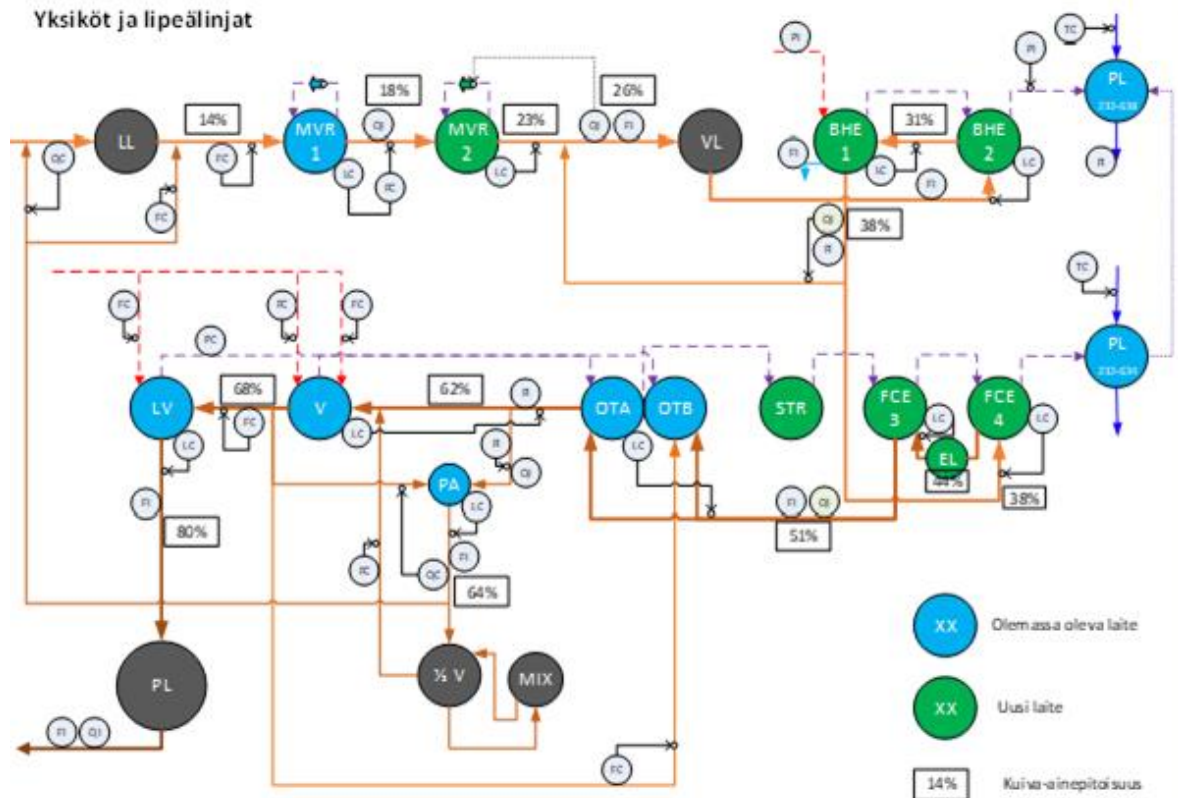
Tehtaalle rakentuvan uuden haihduttamon tavoitteena on nostaa haihdutuskapasiteetti 186 tonniin tunnissa haihdutettua vettä. Vanha höyrytoiminen 5-vaiheinen haihduttamo tullaan korvaamaan uudella haihduttamolla, joka kuitenkin hyödyntää kolmea jo olemassa olevaa haihdutinyksikköä. Haihduttamon kapasiteetin noston päätavoitteet ovat nostaa koko haihduttamon haihdutuskapasiteettia, vähentää tuorehöyryn kulutusta, pienentää ympäristökuormitusta ja korvata täysin vanha 5-vaiheinen sarjahaihduttamo.

Kapasiteetin noston myötä vanhan 5-vaiheisen haihduttamon nousevan kalvon haihdutinyksiköt poistuvat käytöstä ja ne korvautuvat uusilla laskevan kalvon yksiköillä. Uuteen haihduttamoon kuuluu myös stripperikolonne sekä metanolin talteenottoyksikkö. Kokonaisuudessaan uusi haihduttamo koostuu seuraavista yksiköistä:

- Kaksi MVR-haihdutinta
- Kaksi puskuhönkähaihdutinta
- Kaksi uutta haihdutinyksikköä höyryhaihduttamoon
- Stripperi ja metanolin talteenottoyksikkö
- OT-haihdutinyksikkö
- Vanha loppuväkevitin sekä väkevitin

(Tuomarla, J. 2020, Prosessikuvaus, 4)

Alla kuvassa 9 on kuvattuna uuden haihduttamon kytkennät lipeäsäiliöineen sekä lipeän kuiva-ainepitoisuus haihdutinyksiköiden välillä, aina polttolipeäsäiliölle saakka.

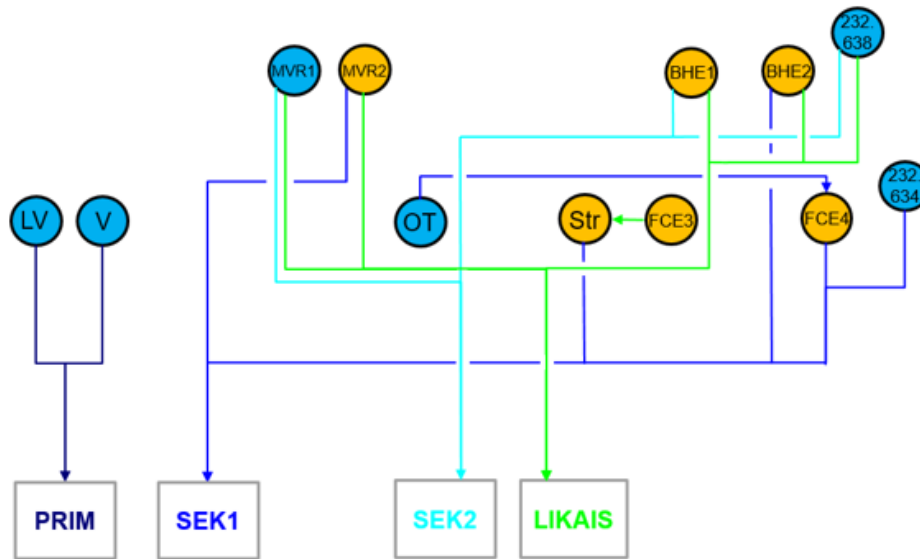


Kuva 9 Kotkamills Oy:n uusi haihduttamo. (Tuomarla, J. 2020, Prosessikuvaus, 5)

Huomioitavaa väkevien hajukaasujen (CNCG) muodostumisen kannalta on uuden haihduttamon osalta se, että soodakattilan polttolipeän kuiva-ainepitoisuus tulee nousemaan nykyisestä noin 73 %:sta ylöspäin noin 80 %:iin. Tällöin myös väkevien hajukaasujen muodostuminen kasvaa haihduttamon osalta. Toisaalta tämä helpottaa soodakattilan toimintaa satunnaisten rikkipäästöjen osalta ja rikkidioksidin vapautumista soodakattilalta ei enää pitäisi tulla kuin korkeintaan ylös- ja alasajojen yhteydessä.

9.1 Haihduttamon lauhteet

Kuvassa 10 on esitettyä uuden haihduttamon lauhdejakeiden keräilyn putkistokytkenät. Haihduttamolta tulee lauhdejakeina primäärilauhdetta, sekundäärilauhde 1:stä ja 2:sta sekä likaislauhdetta, joka johdetaan stripperille käsiteltäväksi.



Kuva 10 Uuden haihduksen lauhdejakeet ja putkistokytkenät eri keräilyssäiliöihin. (Tuomarla, J. 2020, Prosessikuvaus, 5)

Uuteen haihdukseen kuuluvien puskuhöyryhaihduksimien höngän lämpötilan säätö tulee tapahtumaan pintalauhduksen sisään syötettävän veden lämpötilan mukaan. Lämpötila säädetään siten, että puskuhöyryn sisältämä tärpätti ei pääse lauhtumaan BHE1-yksikössä, jolloin kyseisestä yksiköstä poistuvien lauhdeiden lämpötila ei saa olla alle 98 °C. Tärpättipitoiset höngät BHE1-yksiköltä johdetaan käsiteltäväksi jo olemassa olevaan tärpättin talteenottojärjestelmään sellutehtaalla. (Tuomarla, J. 2020, Prosessikuvaus, 5–10)

Normaalissa ajotilanteessa prosessissa syntyvät likaislahdeet ajetaan stripperille, mutta mikäli likaislahdeiden johtokyky nousee, käännetään ne vuotoliipeässäiliöön. Tässä yhteydessä vuotoliipeässäiliöllä voi syntyä hajapäästöjä, koska kyseinen säiliö ei ole laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmän piirissä.

9.2 Väkevien hajukaasujen keräilyyn lisättävät lähteet uudella haihduksella

Haihduksen uusinnan myötä väkevien hajukaasujen keräilyjärjestelmään osalta lisätään muutamia uusia lähteitä, jotka ovat metanolilauhdutin sekä metanolin päiväsailiö. Myöskin haihduksen tyhjöpumpun vesisäiliön höngät tullaan kytkemään tässä yhteydessä väkevien hajukaasujen keräilyjärjestelmään, jotka käsitellään jatkossa uudella hajukaasujen keräilyjärjestelmällä.

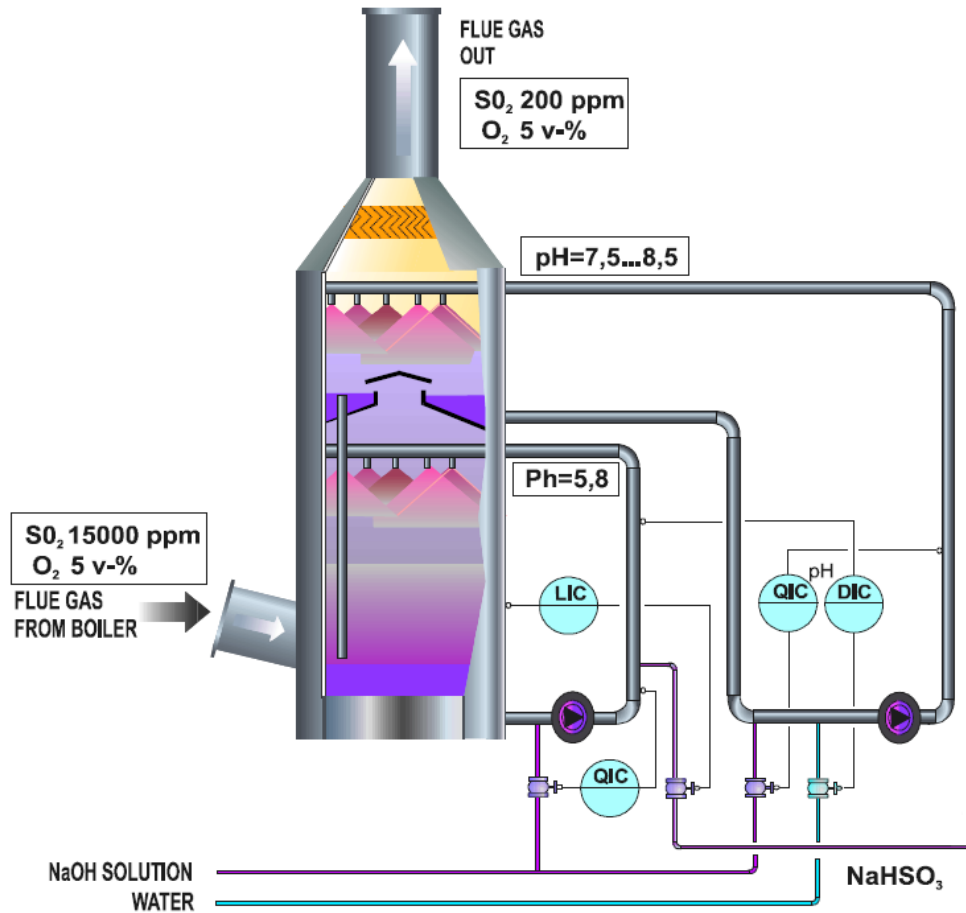
sukattilalla. Hajukaasukattilan varapolttopaikkana toimii uusi soihtupoltin ja viimeisenä vaihtoehtona on kääntää hajukaasut takaisin tehtaan vanhaan väkevien hajukaasujen käsittelyjärjestelmään, eli ilmastusaltaalle. Tämä vaihtoehto tosin tullaan toteuttamaan niin, että vanha putkisto sokeoidaan ja erotetaan täysin erilleen uudesta väkevien hajukaasujen järjestelmästä, mutta vanhaa keruujärjestelmää pidetään alkuun varalla, jos uuden järjestelmän kanssa ilmenisi suuria ongelmia. Vanhan keruujärjestelmän käyttöönotto tulee kuitenkin vaatimaan tehtaan alasajon ja on täten äärimmäinen vaihtoehto hajukaasujen käsittelyn kannalta.

10 TEHTAAN UUSI HAJUKAASUKATTILA JA HAJUKAASUJEN KERÄYSJÄRJESTELMÄ

Tehtaalle rakentuva uusi hajukaasukattila tulee käsittelemään prosesseissa syntyvät väkevät hajukaasut sekä metanolilaitoksella muodostuvan metanolin. Kattilan savukaasujen käsittelyyn rakennettava natriumbisulfiittipesuri pesee savukaasuista pois rikkikomponentteja ja sitoo ne pesuliuokseen. Pesurissa muodostuva natriumbisulfiittiliuos (NaHSO_3) tullaan hyödyntämään tehtaalla make-up kemikaalina lipeän joukossa, jolla hallitaan sulfiditeettitasoa lipeäkierrossa. Tällä tulee olemaan vaikutusta rikkihapon (H_2SO_4) sekä natriumhydrosidin (NaOH) kulutuksen suhteen tehtaalla.

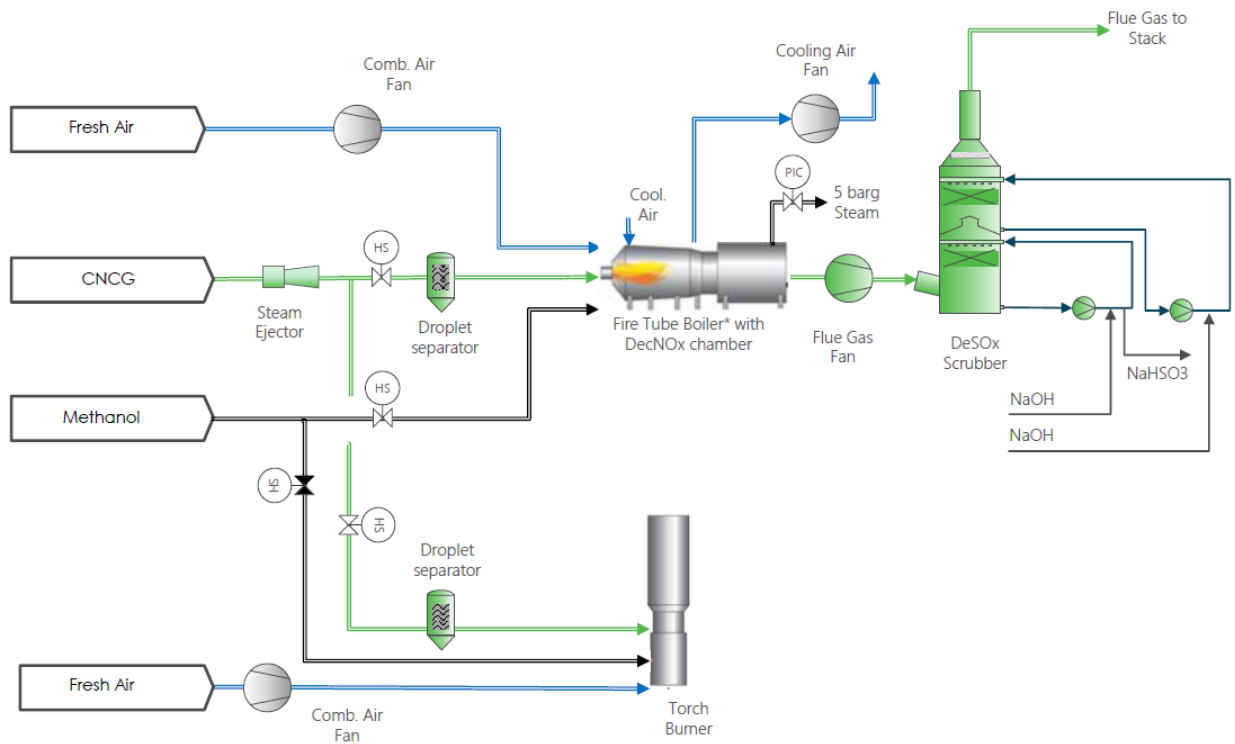
Natriumbisulfiittipesurissa on kaksi kiertoa, joista alemman pesukierron pH pyritään pitämään tasolla 5,8. Ylemmän pesukierron pH-arvo voi vaihdella 7,5–8,5 välillä, riippuen prosessissa muodostuvien väkevien hajukaasujen määrästä hajukaasukattilalle sekä pesurille. Molempiin pesukiertoihin pumpataan NaOH -liuosta pesukiertojen pH-säätöön ja tähän soveltuisi myös hapetettu valkolipeäkin. Hapetetun valkolipeän käyttö pesuliuoksena lisää tosin riskiä rikkivedyn muodostumiselle sekä valkolipeän sisältämä sulfidi ja tiosulfidi saattavat heikentää pesurissa muodostuvan natriumbisulfiitin laatua. Ylempään pesukiertoon ajetaan lisäksi vettä alemman pesukierron tiheyssäädön ylläpitämiseksi. Kuvassa 11 on kuvattu natriumbisulfiittipesuri tulevine ja poistuvine jakeineen.

BISULPHITE SCRUBBER



Kuva 11 Hajukaasukattilan yhteyteen rakennettava natriumbisulfiittipesuri. (Lampinen, R. & Tanskanen, T. 2019, 27)

Hajukaasukattila tulee käyttämään tukipolttoaineenaan maakaasua, jota syötetään kattilaan kaiken aikaa, kun se on käynnissä. Hajukaasukattilan polttoaineteho on 6 MW, josta hajukaasujen osuuden on arvioitu olevan 1 MW ja metanolilaitoksella muodostuvan metanolin noin 1,2 MW. Hajukaasukattila tuottaa 5 bar:n matalapainehöyryä tehtaan höyryverkkoon, jonka vuosituotanto on arvioitu olevan noin 10–15 GWh. (Kotkamills 2019, 1) Kuvassa 12 on periaatekuva Kotkamills Oy:n uudesta hajukaasujärjestelmästä hajukaasukattilan ja soihtupolttimen osalta.



Kuva 12 Kotkamills Oy:n uusi hajukaasukattila- ja soihtupoltinjärjestelmä. (Lampinen, R. & Tanskanen, T. 2019, 17)

Kattila koostuu kahdesta eri polttokammioista, jotka ovat DecNO_x-kammio sekä varsinainen hajukaasukattilan polttokammio. Väkevät hajukaasut, metanoli ja maakaasu johdetaan ensimmäiseksi DecNO_x-kammioon, jossa hajukaasuja käsitellään vaiheistetulla polttotekniikalla typen oksidipitoisuuksien (NO_x) minimoimiseksi. Vaiheistetun polton ensimmäisen vaiheen on tarkoitus käsitellä hajukaasut ali-ilmalla, jolla ehkäistään typen oksidien muodostumista ja toisessa vaiheessa kaasujen käsittely tapahtuu yli-ilmalla, jotta muodostuneet TRS-yhdisteet hapettuisivat rikkidioksidiksi (SO₂). Tällä pyritään myös varmistamaan, että palamisen yhteydessä muodostuvat hiilimonoksidipäästöt (CO) jää mahdollisimman alhaiseksi. (Lampinen, R. & Juutilainen, T. 2019, 2)

10.1 Soihtupoltin

Väkevien hajukaasujen varapolttopaikkana tulee tulevaisuudessa toimimaan soihtupoltin, mikäli hajukaasukattila tai natriumbisulfiittipesuri on poissa käytöstä huoltotöiden tai muiden syiden takia. Myös vanha väkevien hajukaasujen linja tehtaan jätevedenpuhdistamon

ilmastusaltaalle jää varalle, ja tämä tulee olemaan viimeinen vaihtoehto, jonne väkeviä hajukaasuja johdetaan tulevaisuudessa tehtaan käynnin aikana.

Termisen hapettamisen aste TRS-kaasuille luvataan soihdulla olevan erittäin korkea 99,95 %, mutta soihdun käytön aikana on huomioitavaa, että TRS-kaasujen hapettamisessa vapautuva rikkidioksidi (SO_2) johtuu ilmakehään ja nostaa tehtaan rikkipäästöjä. Tällöin soihdun käytön toivotaan olevan äärimmäisen lyhytaikaista. Soihdun sijoituspaikka tulee olemaan hajukaasukattilan kanssa samassa rakennuksessa, muista tuotantoprosesseista erillään.

10.2 Hajukaasukattilan energiakustannukset

Uuden hajukaasukattilan polttoainetehoksi on ilmoitettu 6 MW, joista 1 MW tulee väkevien hajukaasujen ja 1,2 MW metanolin sekä vajaa 4 MW:ia maakaasun palaessa. Koska metanolia ja väkeviä hajukaasuja muodostuu tehtaan prosessien sivutuotteina, muodostuvat hajukaasukattilan energiakustannukset pääosin maakaasusta. Hajukaasukattilaan liittyvät pumput ja puhaltimet vievät tietysti sähköä, mutta kokonaiskustannuksissa niiden osuus on äärimmäisen pieni. Etenkin, kun huomioidaan, että tehdas tuottaa keskimäärin 20–30 MW sähköä kansalliseen sähköverkkoon, voidaan hajukaasukattilan pumppujen ja puhaltimien energiakustannukset jättää huomioimatta.

Maakaasun keskimääräinen hinta pitkällä aikavälillä on ollut noin 22 €/MWh. (Heiskanen, J. 2021) Vuositasolla hajukaasukattilan energiakustannukset ovat tällöin maakaasun osalta noin 702 000 €, jos maakaasutehontarpeeksi osoittautuu noin 3,8 megawattia. Mikäli hajukaasukattilalle joudutaan ajamaan enemmän maakaasua kuin arvioitu 3,8 megawattia, niin energiakustannukset alkavat nousta huomattavasti. 6 megawatin polttoaineteholla hajukaasukattila kuluttaa päivässä 144 MWh maakaasua, joka tekee rahallisesti 3168 € per päivä. Jos tätä kulutusta jatketaan vuosituotantoväli, joka on noin 350 päivää, on energiakustannus maakaasun osalta 1108 800 €. Ajotapamalli hajukaasukattilalle tulee suunnitella tarkkaan harkiten, sillä sitä kautta on saatavissa tuntuvia säästöjä muuttuvien kustannusten osalta.

Alla olevissa yhtälöissä 6 on laskettu maakaasun energiahinnat kahdella eri vaihtoehdolla:

$$3,8 \text{ MW} \cdot 24h \cdot 22 \frac{\text{€}}{\text{MWh}} \cdot 350d = 702240 \text{ €}$$

(6)

$$6 \text{ MW} \cdot 24h \cdot 22 \frac{\text{€}}{\text{MWh}} \cdot 350d = 1108800 \text{ €}$$

11 HAJAPÄÄSTÖT TEHTAILLA

Hajapäästöt lukeutuvat laitoksen kokonaispäästöihin, jotka raportoidaan eteenpäin EPER (European Pollutant Emission Register)-raportointia varten. EPER on esimerkki alueellisesta päästörekipisteristä, mutta myös muita päästörekipistereitä on olemassa, kuten kansainväliset, kansalliset ja alueelliset päästörekipisterit. Päästölähteitä ovat luonnollisesti piipunpäästöt sekä viemäreiden kautta johdettavat päästöt, mutta myös prosesseissa ja materiaaleja käsiteltäessä sekä alueita siivottaessa voi esiintyä hajapäästöjä. (Ympäristöhallinto, päästörekipisterit. 2019; Saarinen, K. et al. 2004, 17)

Hajapäästöille on ominaista, että ne voivat vaikuttaa tiettyjen yhdisteiden kokonaispäästöihin, joita ovat muun muassa VOC-yhdisteiden päästöt sekä hiukkaspäästöt. Voidaan myös puhua karkauspäästöistä, jotka johtuvat laitteistojen tiiveyden hitaasta väljentyemisestä. Tällöin esimerkiksi paine-erosta johtuva vuoto kaasumaisilla tai nestemäisillä aineilla on mahdollista ja näitä esiintyy erityisesti venttiileiden sekä pumppujen osalta. (Saarinen, K. et al. 2004, 17)

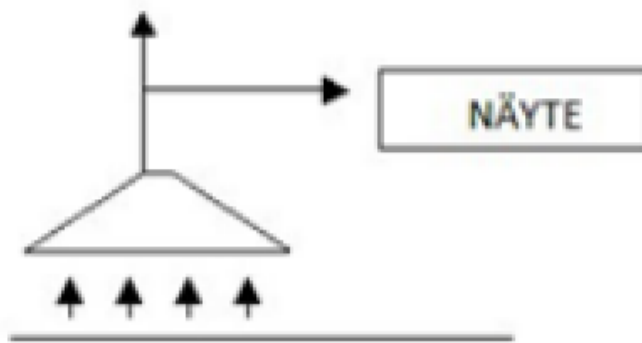
11.1 Kotkamills Oy:n mitatut hajapäästöt

Tehtaalla suoritettiin viime syksynä kahteen otteeseen hajapäästömittauksia, joista erityisesti toisen mittauksen tarkoitus oli luoda pohja tehtaan reaaliaikaista Enwin TOM-TRS hajumallinnus-ohjelmaa varten. Mitattuja hajapäästökohteita oli yhteensä kymmenen, jotka sijaitsivat ympäri tehdasta. Prosessialueittain nämä kohteet jakautuivat sellutehtaan, hietämön ja jätevedenpuhdistamon ympäristöihin. Enwin Oy:n suorittamassa mittauksessa hajapäästöjen näytteenotosta vastasivat Ari sekä Tarja Tamminen, ja näytteiden analyysin suoritti Työterveyslaitoksen kemian laboratorio.

Hajapäästökohteista kerätyt näytteet TRS-komponenttien laboratorioanalyysiä varten kerättiin laminaattipusseihin ja näytteiden pitoisuudet määritettiin 48 tunnin kuluessa näytteiden otosta. Näytteet on analysoitu kaasukromatografisesti Työtervelaitoksen kemian laboratorion menetelmästandardin mukaan rikkispesifisellä detektorilla. TRS-komponenteista

määritettiin rikkivety (H_2S), metyylimerkaptani (MM, CH_3SH), dimetyylisulfidi (DMS, CH_3SCH_3) sekä dimetyylidisulfidi (DMDS, CH_3SSCH_3).

Näytteenotto tapahtui alipainekeräimellä, jolla kaasumaiset näytteet saatiin imettyä laminoituihin pusseihin. Päästölähteistä mitattiin myös hönkävirtauksen lämpötila sekä virtaus pitot-putkella. Jätevesilaitoksella näytteiden keruu tapahtui pinta-alakeräimellä, jolloin näytekeräin tuotiin mahdollisimman lähelle vedenpintaa. Pinta-alakeräimestä on esitetty periaatekuva alla kuvassa 13. (Tamminen, A. & Tamminen T. 2020, 3)



Kuva 13 Pinta-alanäytteenkeräin. (Tamminen, A. & Tamminen T. 2020, 3)

Analyysistä muodostuneiden tulosten perusteella Enwin Oy ilmoitti kokonais-TRS-päästöt ppm ja mg/Nm^3 muodoissa. Nämä analyysitulokset toimivat myös tehtaan hajuhallintajärjestelmän mallinnuksen lähtötietoina. Taulukossa 9 on nähtävillä hajapäästökohteiden mitaustuloksia sellutehtaan ja hiertämön osalta.

Taulukko 9 Enwin Oy:n taulukko hajapäästölähteistä sellutehtaan ja hiertämön osalta. (Tamminen, A. & Tamminen, T. 2020, 3)

Näytekohde		1	2	3	4	5
22.9.2020	yksikkö	Kuitulinja 1	Kuitulinja 2	DD-pesuri	DD1 pesuri	Hiertäjä
DMDS	ppm	23	1.2	1.4	0.5	1
DMS	ppm	55	1.9	1.5	0.2	0.4
MM	ppm	125	0.8	0.3	0.09	1
H ₂ S	ppm	2.1	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Muut (SO ₂)	ppm	0.04	<0.03	<0.03	0.03	29
DMDS	mg/Nm ³	97	5.0	5.9	2.1	4.2
DMS	mg/Nm ³	152	5.3	4.2	0.6	1.1
MM	mg/Nm ³	268	1.7	0.6	0.2	2.1
H ₂ S	mg/Nm ³	3.2				
kok-TRS	mgS/Nm ³	326	7.3	6.6	1.8	4.9
Muut (SO ₂)	mg/Nm ³	0.1			0.09	83

Selkeästi suurimmat TRS-jakeiden pitoisuudet tulevat sellutehtaan keittolinja 1:ltä, jossa kokonais-TRS-päästöt ovat 326 mg/Nm³. TRS-jakeista metyylimerkaptani ja dimetyylisulfidi ovat mittausten perusteella merkittävimpiä päästöjakeita, joita kuitulinja 1:ltä pääsee ilmakehään, koska sellutehtaan osalta laimeiden hajukaasujen keräilyä ei ole toteutettu lainkaan. Luvussa 3 esiintyvässä taulukossa 2 on mainittu TRS-jakeiden hajukynnyksen ylittymisen arvot ja metyylimerkaptanin osalta tämä luku on 0,0003–0,003 ppm sekä dimetyylisulfidilla 0,001–0,015 ppm. Tämä tarkoittaa, että metyylimerkaptanin kohdalla hajukynnys ylittyy matalimmillaankin yli 41 667-kertaisesti. Vastaavasti dimetyylisulfidin kohdalla hajukynnys ylittyy 3667-kertaisesti. On kuitenkin muistettava, että päästöt laimentuvat huomattavasti vapautuessaan piipun päästä ilmakehään, jolloin pitoisuuksilla ei ole suurta vaikutusta tehtaan lähiympäristöön.

11.2 Enwin Oy:n suorittaman mittauksen epävarmuus

Puhuttaessa hajapäästökohteiden mittausten kokonaisepävarmuudesta, on epävarmuus suurempi kuin reaaliaikaisesti toimivan analysointilaitteen mittauserävarmuus. On kuitenkin huomioitava, että TRS-komponentteja ei saataisi näkyviin online-periaatteella toimivilla mittareilla niiden suhteellisen pienten pitoisuuksien takia. Kaasukromatografisen analyysiin perustuvan määrittelyn epävarmuus on alle 40 %, kunhan laminaattipusseihin kerättyjen

näytteiden analysointi suoritetaan 48 tunnin sisällä näytteiden otosta. Mittauksen kokonaisuvarmuus koostuu näytteenotosta, näytteenottopussin analyysiviiveestä, analyysin omasta epävarmuudesta sekä virtausmittauksen epävarmuudesta. Näytteenoton ja analyysien epävarmuudeksi ilmoitetaan $\pm 40\%$ ja virtausmittauksen epävarmuudeksi $\pm 30\%$. Yhdistetyksi päästön kokonaisuvarmuudeksi ilmoitetaan $\pm 50\%$. (Tamminen, A. & Tamminen, T. 2020, 6)

11.3 Aeromon Oy:n mittaukset

Aeromon Oy suoritti mittaukset lokakuussa 2020 Kotkamills Oy:n tehdasalueella miehittämättömällä ilma-aluksella, jossa oli kiinni Aeromon BH-12 mittalaite. Mitattu näyte saatiin kerättyä talteen noin 8 metrin mittaisen inertin letkun läpi sekä tietyissä kohteissa käytettiin käsitoimisia mittalaitteita. Mittalaitteet oli kalibroitu ennen mittauksiin ryhtymistä kunkin kohdekaasun vaatimalla kalibrointikaasulla ja sama toistettiin mitausten lopussa, jotta anturien ryömintä saatiin mukaan mitaustuloksiin. Alla olevassa taulukossa 10 on esitettyä kohdekaasujen kalibrointikaasut sekä mittalaitteiden mittaalueet ja niiden epävarmuus.

Taulukko 10 Aeromon Oy:n suorittamiin mittauksiin perustuvat mittareiden lähtöarvot. (Rantala, V. & Irjala, M. 2020, 3)

Kohdekaasu	Kalibrointikaasu	Epävarmuus	Havaintoraja	Mittaalue
Metyyli-merkaptani, MeHS (CH ₄ S)	CH ₄ S 10 ppm	10 %	0.05 ppm	0 – 14 ppm
Herkästi haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC)	C ₄ H ₈ 10 ppm (isobutyleeni)	10 %	0.05 ppm	0 – 1000 ppm
Dimetyylisulfidi, DMS (C ₂ H ₆ S)	C ₂ H ₆ S 10 ppm	10 %	0.05 ppm	0 – 10 ppm
Rikkivety (H ₂ S)	H ₂ S 10 ppm	10 %	0.05 ppm	0 – 50 ppm

Mitattuja kohteita tehtaalta oli osastoittain yhteensä neljä. Nämä kohteet olivat sellutehdas, kaustistamo, hiertämö sekä jätevedenpuhdistamo. Aeromon Oy:n mittauksissa tuli ilmi jo aiemmin todetut sellutehtaan hönkien korkeat TRS-pitoisuudet. Sellutehtaan osalta mittaukset suoritettiin käsimitoituksena, jossa näytteenottopiste kunkin mitatun kohteen osalta oli 20 senttimetrin päässä hönkäputken tasasta. Saadut mitaustulokset on esitetty 15 se-

kunnan keskiarvolla korkeimman tasoittuneen pitoisuuden kohdalta. Lisäksi kohteet, joissa DMS-sensorin mitta-alue ylittyi, ei ole voitu tehdä ristivastekorjausta VOC- ja H₂S-tulosten osalta. Näitä tuloksia pitääkin tällöin käsitellä suuntaa antavina. Taulukossa 11 on esitettyinä sellutehtaan laimeiden hajukaasujen mittaustulokset kohteittain.

Taulukko 11 Sellutehtaan laimeiden hajukaasujen mitatut pitoisuudet. (Rantala, V. & Irjala, M. 2020, 16)

Mittauskohde	Mittaus- hetki	Huomioitavaa	MeHS [ppm]	tVOC [ppm]	DMS [ppm]	H ₂ S [ppm]
1 - KL-puskuhönkä varot	13:45 – 13:48	DMS-sensorin mitta-alue ylittyi.	15.0 ± 4,0	93*	15*	23.1*
2 - KL-2 syöttöventtiili	13:56 – 13:59		1.5 ± 0.4	101 ± 21	1.7 ± 0.4	2.6 ± 0.6
3 - DD-1 suodossäiliöt/tyhjösäiliöt	14:39 – 14:42		2.5 ± 0.6	13.7 ± 2.8	4.9 ± 1.0	4.6 ± 1.0
4 - DD-pesurit	14:06 – 14:10		0	0	0	0
5 - DD-suodossäiliö	14:10 – 14:12	DMS-sensorin mitta-alue ylittyi.	0	100*	15*	5.2*
6 - KL-1 syöttöventtiili	14:34 – 14:38		0	11.3 ± 2.3	0	0.5 ± 0.2

11.4 Kaustistamon hajapäästöt

Kaustistamon osalta Aeromon suoritti mittaukset lentolaiteavusteisesti, jolloin näytteenotopisteet olivat noin metrin etäisyydellä hönkäputken ulostulon tasosta. Kaustistamon alueelta hajapäästölähteistä ei löytynyt suuria pitoisuuksia, ainoastaan muutamissa eri kohteissa havaittiin lievästi kohonneita VOC- ja H₂S-pitoisuuksia. Taulukossa 12 on esitettyinä kaustistamon mittauksen tulokset virherajoiineen.

Taulukko 12 Aeromonin mittaustulokset kaustistamon osalta. (Rantala, V. & Irjala, M. 2020, 17)

Mittauskohde	Mittaus- hetki	Huomioitavaa	MeHS [ppm]	tVOC [ppm]	DMS [ppm]	H ₂ S [ppm]
1 - Kaustisointisäiliö 2	15:05 – 15:06		0	0	0	0
2 - Meesan laimennussäiliö	15:07 - 15:08		0	0	0	0
3 - Sammuttaja	15:09 – 15:10		0	0	0	0
4 - Meesan pumppaussäiliö	15:11 – 15:13		0	0.3 ± 0.2	0	0
5 - Kaustistamo hönkäpuhallin	15:13 - 15:15		0	0.4 ± 0.2	0	0
6 - Kaustistamo raitisilmahuollin LTO	15:16 – 15:18		0	0.4 ± 0.2	0	0.1 ± 0.1

Mittaustuloksista käy ilmi, että meesan pumppaussäiliöltä, kaustistamon hönkähaltimelta sekä kaustistamon raitisilmapuhaltimelta, joka toimii lämmöntalteenottona, tulee pieniä pitoisuuksia VOC-yhdisteitä ja raitisilmapuhaltimelta hyvin pieniä määriä rikkivetyä. Kaustistamon osalta tulisi myös mitata viherlipeän tasaussäiliön hönkien pitoisuus, sillä tämä säiliö ei ole lämmöntalteenoton piirissä ja sen hönkien pitoisuudet ovat jääneet mitausten ulkopuolelle. Tehdasalueella haisee ajoittain voimakkaan pistävä haju, jolloin myös ammoniakkin pitoisuusmittaus kaustisoinnin osalta voisi olla hyvä suorittaa. Ammoniakkia voi esiintyä viherlipeän varastoinnissa syanaatin hajoamistuotteena.

11.5 Jätevesilaitoksen hajapäästöt

Sekä Enwin Oy että Aeromon Oy mittasivat myös jätevesilaitokselta hajapäästöjä. Molemmissa mittauksissa etuselkeyttimeltä saatiin pieniä määriä TRS-pitoisuuksia, joiden pääkomponentit olivat dimetyylisulfidi, dimetyylidisulfidi sekä metyylimerkaptani. Tätä työtä kirjoittaessani etuselkeyttimelle on tehty prosessimuutoksia, joiden vaikutukset pitäisi olla suotuisia etuselkeyttimen hajapäästöjen kannalta tulevaisuudessa. Aeromon Oy:n mittauksissa nousi myös esiin MBBR2-altaan poikkeavat TRS-pitoisuuslukemat muihin altaisiin nähden. Mittauksessa DMS-sensori ylittyi, jolloin mittaustulos on suuntaa antava. Mittaustulokselle ei löydy selkeää syytä, sillä likaislahteet ohjataan normaalissa ajotilanteessa tehtaan molempiin MBBR-altaisiin ja tällöin myös MBBR1-altaan mittauksessa olisi pitänyt olla poikkeavia mittaustuloksia. Tulevaisuudessa näidenkin hajapäästöpitoisuuksien pitäisi laskea, sillä uuden haihduttamon myötä likaislahteiden strippaus pienentää huomattavasti jätevesilaitokselle tulevaa kuormaa likaislahteiden osalta. Alla taulukot 13 ja 14, joissa on esitettyinä jätevesilaitoksen osalta suoritettut mittaukset.

Taulukko 13 Enwin Oy:n mittaustulokset jätevesilaitokselta. (Tamminen, A. & Tamminen, T. 2020, 4)

Näytekohde		6	7	8	9	10
22.9.2020	yksikkö	Lietekasa	Jälkiselkeytin	Etuselkeytin	MBBR	Ilmastusallas
DMDS	ppm	0.2	0.09	0.9	0.2	0.06
DMS	ppm	<0.03	<0.03	7.4	0.9	0.06
MM	ppm	<0.03	0.04	5.2	0.5	<0.03
H ₂ S	ppm	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Muut (SO ₂)	ppm	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
DMDS	mg/Nm ³	0.8	0.4	3.8	0.8	0.3
DMS	mg/Nm ³			20.5	2.5	0.2
MM	mg/Nm ³		0.09	11.1	1.1	
H ₂ S	mg/Nm ³					
kok-TRS	mgS/Nm ³	0.6	0.3	20.6	2.6	0.3
Muut (SO ₂)	mg/Nm ³					

(MBBR) Moving bed biofilm reactor

Taulukko 14 Aeromon Oy:n mittaustulokset jätevesilaitokselta. (Rantala, V. & Irjala, M. 2020, 19)

#	Mittauskohde	Mittaus- hetki	Huomioitavaa	MeHS [ppm]	tVOC [ppm]	DMS [ppm]	H ₂ S [ppm]
Kuva 13	Tukkiallas	10:49 – 11:30	7 mittauspistettä	0	0	0	0
Kuva 14	Selkeytin I – keskialtaat	11:37 – 11:39		0	0	0	0
	Selkeytin I – suuri allas	11:39 – 11:41		0	0	0	0
	Selkeytin I – ulkokehän oja	11:41 – 11:42		0	0	0	0
	Selkeytin II – suuri allas	11:27 – 11:30		0	0	0.1 ± 0.1	0
	Selkeytin II – ulkokehän oja	11:30 – 11:32		0.2 ± 0.2	0	2.8 ± 0.7	0.3 ± 0.2
	Lietetiivistin – suuri allas	11:47 – 11:49		0	0	0	0.2 ± 0.2
	Lietetiivistin – ulkokehän oja	11:49 – 11:51		0	0.2 ± 0.2	0.2 ± 0.2	3.2 ± 0.8
	Jäähdytystorni	11:55 – 11:59		0	0.2 ± 0.2	0	0.2 ± 0.2
Kuva 15	MBBR-allas 1	12:00 – 12:03		0	0	0.8 ± 0.3	0
Kuva 16	MBBR-allas 2	12:03 – 12:05	DMS-sensorin mitta-alue ylittyi	6.4 ± 1.4	44*	15*	9.2*
	MBBR tasausallas	12:05 – 12:07		0	0.6 ± 0.2	0	3.8 ± 0.9
	Ilmastusallas	12:17 – 12:32		0	0	0	0
Kuva 17	Lietteen käsittely – hakevarasto	12:36 – 12:37		0	0	0	0
Kuva 18	Lietteen käsittely – auton lastaus	12:37 – 12:39		0	3.0 ± 0.7	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.2
Kuva 19	Lietteen käsittely – auma 1	12:39 – 12:41		0	0.5 ± 0.2	0	0
Kuva 20	Lietteen käsittely – auma 2	12:41 – 12:43		0	0.5 ± 0.2	0.1 ± 0.1	0
	Lietepuristamo	12:43 – 12:45		0	0	0	0

11.6 Mittausten eroavaisuudet Enwin Oy:n ja Aeromon Oy:n välillä

Enwin Oy sai mitattua korkeimmat pitoisuudet kuitulinja 1 syöttöventtiilin hönkäputkesta, joka todellisuudessa on DD1-pesurin suodossäiliöiden ja tyhjösäiliöiden hönkäputki. Mitatut arvot ovat jokseenkin samoja, mutta suurta heittoa on esimerkiksi samasta putkesta mitatun metyylimerkaptaanin osalta. Enwinin mittauksessa metyylimerkaptaanina on saatu 125 ppm:ää ja Aeromonin mittauksessa $2,5 \pm 0,6$ ppm:ää. Vaikka Enwinin tuloksessa ottaisi huomioon kokonaisepävarmuuden ± 50 %, niin silti tuloksissa (62,5 ppm) jäädyään kauas toisistaan tämän osalta. Pitää tietysti muistaa, että Aeromon Oy:n mittalaitteen DMS-sensorin mitta-alue ylittyi, joten heidän tuloksensa ovat näin ollen suuntaa antavia, kun taas Enwin Oy:n näytteet ovat Työterveyslaitoksen kemian laboratorion tuloksia.

Myös tehtaan jätevesilaitoksella suoritettut mittaukset poikkesivat hieman toisistaan, sillä Enwin Oy:n mittauksissa MBBR-yksiköltä ei tullut juuri ollenkaan päästöjä, kun taas Aeromon Oy:n mittauksissa MBBR2-altaan pitoisuudet saivat jälleen DMS-sensorin mitta-alueen ylittymään. Mittausten eroavaisuuteen on voinut myös vaikuttaa tehtaan sen hetkinen tuotantomäärä, kun mittauksia on suoritettu eri prosessialueilla.

12 PARANNUSEHDOTUKSET

Koska keittolinja 1 mitatut hajapäästölukemat osoittautuivat laimeiden hajukaasujen TRS-jakeiden osalta, erityisesti metyylimerkaptaanin sekä dimetyylisulfidin kohdalla melko korkeiksi, tulisi nämä laimeat hajukaasut pyrkiä ohjaamaan käsiteltäväksi jollakin tavalla. Kotkamills Oy:n käyttöön rakenteilla oleva hajukaasukattila olisi Euroopan parlamentin ja neuvoston antaman direktiiviin 2010/75/EU mukaan parhainta mahdollista teknologiaa hajukaasujen jatkokäsittelyn osalta. Tätä tukee myös hajukaasukattilan yhteyteen rakentuvan natriumbisulfiittipesuri, joka sitoo laimeiden hajukaasujen mukanaan tulevat rikkiyhdisteet ja edesauttaa näin ollen tehtaan rikkipäästöjen hallintaa. Mikäli laimeiden hajukaasujen linja sellutehtaalta hajukaasukattilalle päätetään toteuttaa, tulee tässä huomioida hajukaasulinjoihin liittyvät rakentamistekniset asiat, joita ovat muun muassa; oikeanlainen maadoitus, putkiston kallistukset, pisaneroittimet, liekinestimet, online LEL-mittaus sekä laimennusilmaventtiilin/-venttiilien sijoitus.

Nämä laimeat hajukaasut sisältävät myös runsaasti kosteutta, joka tulee ottaa huomioon hajukaasulinjojen suunnittelussa. Suositeltavaa olisikin, että kyseisiä kaasujakeita lauhdutettaisiin ennen kuin ne johdettaisiin hajukaasukattilalle poltettavaksi. Lauhdutuksen jälkeenkin on huolehdittava hajukaasulinjan lauhteenpoistosta, jotka tulee sijoittaa putkiston alimpiin kohtiin. Hajukaasulinjoista kerättävät lauhteet käsitellään likaislauhteina ja Kotkamills Oy:n tehdasalueelle rakentuvan uuden haihduttamon myötä nämäkin lauhteet saataisiin käsiteltyä haihduttamon yhteydessä toimivalla stripperillä ja näin ollen vähennettyä likaislauhteiden COD-kuormaa jätevedenpuhdistamolta.

Suositus olisi liittää tähän kuitulinja 1 mahdollisesti rakentuvaan laimeiden hajukaasulinjaan myös DD-pesurin suodossäiliö, joka myös hönkii tällä hetkellä vapaasti ilmakehään. Stripperiltä tulevia puhdistettuja lauhteita on tarkoitus ajaa DD-pesureille pesuvesiksi, joka voi nostaa DD-pesurin suodossäiliön hönkien TRS-pitoisuuksia tulevaisuudessa. Tällöin tämäkin säiliö olisi jo valmiiksi keräilyn piirissä ja mahdollisilta lisäinvestointitarpeilta välttyttäisiin.

Mikäli hajukaasulinjan rakentaminen ja niiden polttoon ohjaus hajukaasukattilalle ei investoinnin puolesta ole mielekästä toteuttaa, voitaisiin vanhaa väkevien hajukaasujen linjaa tehtaan jätevedenpuhdistamon ilmastusaltaalle hyödyntää. Tässäkin tapauksessa tulee miettiä erillisen laimeiden hajukaasujen lauhduttimen investointia, sillä kosteuden lauhtuessa tähän olemassa olevaan linjaan, voi hajukaasujen keräily loppua kokonaan, jos lauhde pääsee muodostamaan lauhdelukon putkiston alhaisimpiin kohtiin. Laittevalmistajalta on tiedusteltava, sopiiko Frings-tyypin ilmastin tällaiseen käyttöön, jossa hajukaasujen mukana kulkeutuu mahdollisesti lauhteita ilmastimille asti. Jos ilmastin kykenee käsittelemään nämä laimeat hajukaasut sekä mukana kulkeutuvan lauhteen, ei ylimääräiselle hajukaasujen lauhduttimelle ole investointitarvetta. Hajukaasujärjestelmään tarvittavan lisäinvestoinnin suuruutta ajatellen, tämä vaihtoehto olisi varmasti edullisin toteuttaa.

Kolmas vaihtoehto olisi rakentaa natriumhydroksidia tai valkolipeää pesuliuksena käyttävä hajukaasupesuri sellutehtaan katolle, jolla saataisiin sidottua TRS-yhdisteitä ennen ilmakehään johtamista. Tällaisten pesureiden huonona puolena on niiden pesutuloksen tehokkuus, joka jää usein 65 prosentin tasolle. Tähän vaikuttaa se, että polaariset TRS-jakeet kuten rikkivety ja metyylimerkaptani erottuvat hyvin pesurissa, kun taas ei polaariset jakeet dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi eivät pesydy kunnolla pois hajukaasuvirtauksesta. Myös valkolipeän käyttäminen pesuliuksena aiheuttaa usein likaantumista ja tukkeutumisia tällaisissa prosesseissa, joten suositeltavampaa olisi käyttää puhdasta natriumhydroksidia pesurin pesuliuksena. (Lin, B. & Eng, P. 2008, 3.6–6) Tämä vaihtoehto tulisi taas nostamaan entisestään tehtaan valkolipeän sekä make-up lipeän tarvetta, joka tulee nousemaan valmiiksi keittolinja 1 kapasiteetin noston myötä. Myös hajukaasukattilan jatkeena oleva natriumbisulfiittipesuri tarvitsee natriumhydroksidia pesuliukseensa, jolloin make-up lipeän kulutus kasvaa tehtaalla tätäkin kautta.

Tehtaalle on kaavailtu lähitulevaisuudessa investointia mäntyöljykeittimeenkin, joka tulee muodostamaan suuria määriä laimeita hajukaasuja. Kappaleessa 3.4 on esitetty taulukko 1, johon on koottu tyypillisimmät hajukaasumäärät, joita syntyy tehtaalla eri prosessikohteissa. Mäntyöljylaitoksen kohdalla tämä lukema on 1500–3000 m³/ADt, joka on yksittäisistä prosesseista selvästi suurin laimeiden hajukaasujen muodostumiskohde. Mikäli sellutehtaan keittolinja 1 laimeat hajukaasut kyettäisiin johtamaan tehtaan jätevesilaitoksen ilmas-

tusaltaalle, niin tällöin välttyttäisiin siltä, että mäntyöljylaitoksen laimeiden hajukaasujen johtamisessa hajukaasukattilalle polttoon tulisi mitään muuta rajoittavaa tekijää vastaan kuin palamisilmapuhaltimen mitoitus. Tämä tulee kuitenkin varmistaa hajukaasukattilan laitevalmistajalta ennen mäntyöljylaitoksen investointiin ryhtymistä. Ihanteellisin tila olisi jo aiemmin viitattuun BAT-direktiiviin viitaten, että keittolinja 1:llä muodostuvat laimeat hajukaasut sekä mahdollisesti tehtaalle rakentuvan mäntyöljykeittimen laimeat hajukaasut mahtuisivat kokonaismääriensä osalta hajukaasukattilalle polttoon. Tämä tulee todennäköisesti johtamaan palamisilmapuhaltimen koon suurentamisen tarpeeseen, sillä tällä hetkelläkin uuden hajukaasukattilan palamisilman joukkoon ei ole suunniteltu johdettavan laimeita hajukaasuja.

Tehtaan kaustistamon hajapäästömittausten mukaan osastolla ei ole tarvetta suunnitella jatkotoimenpiteitä. Ainoastaan ammoniakkipitoisuuksien mittaus voisi olla suotavaa suorittaa jollakin aikavälillä, koska ulkoilmassa tehdasalueen sisäpuolella on kyetty aistimaan pistävää hajua. Moderneissa tehtaissa kaustistamon kaikki säiliöt ja avonaiset prosessilaitteet ovat laimeiden hajukaasujen keräilyn piirissä, jotka johdetaan poltettaviksi joko meesauunille tai soodakattilalle. Jos tulevaisuudessa ongelmia alkaa esiintymään tällä osastolla, tulee harkita hajukaasulinjan rakentamista meesauunille, jossa laimeat hajukaasut johdetaan poltettavaksi meesauuniin sekundääri-ilman mukana.

13 YHTEENVETO

Sellun valmistus sulfaattimenetelmällä muodostaa eri prosessialueilla erilaisia hajukaasujakeita, joita ovat väkevät hajukaasut (CNCG/LVHC), laimeat hajukaasut (DNCG/HVLC), stripperikaasut (SOG – Stripper Off Gases), hakesiilolta vapautuvat pasutuskaasut sekä soodakattilan sulaliuottajalta tulevat hönkäkaasut. Näitä kaikkia kaasujakeita yhdistää se, että ne sisältävät eri määriä TRS-jakeita sekä muita epäpuhtauksia. Kaasujakeista väkeviä hajukaasuja syntyy pääasiassa sellun keittoprosessin, mustalipeän haihduttamisen sekä likaislauhteiden strippauksen yhteydessä. Puhuttaessa vapautuvasta kokonaisrikkimäärästä sellutonnin kohden, väkevien hajukaasujen kohdalla se on nykyaikaisissa tehtaissa luokkaa 2–6 kgS/ADt. Tähän vaikuttaa myöskin tehtaalla käytetty puuraaka-aine, joka lehtipuulla on normaalisti korkeampi verrattuna havupuuihin. Tämä johtuu yksinomaan raaka-aineiden erilaisesta ligniinirakenteesta.

Muodostuvien TRS-jakeiden määrä on vahvasti riippuvainen tehtaalla käytettävän keittoliipeän sulfiditeettitasosta, mutta myös mustalipeäsäiliöiden varastointilämpötiloista, kiertoajasta sekä poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta. Mitä korkeampi polttoliipeän kuiva-ainepitoisuus, sitä enemmän siitä on jouduttu haihduttamaan pois vettä ja samalla vapautuu väkeviä hajukaasuja.

Puhuttaessa stripperikaasuista, on nämä yksi suurimmista väkevistä lauhtumattomista kaasujakeista, joita syntyy stripperikolonnilla likaislauhteen strippauksessa, eli höyrytislauksessa. Stripperillä vapautuva kaasuseos sisältää tyypillisesti 30–50 % painostaan metanolia, eri terpeeneitä, TRS-yhdisteitä sekä kylläistä höyryä. Kylläisen höyryn läsnäolo tekee näistä kaasujakeista kuumempia verrattuna muihin tehtaalla muodostuviin väkeviin hajukaasuihin. Lisäksi jos tehtaalla ei ole metanolin talteenottolaitosta, täytyy tämä kaasu jake kuljettaa jatkokäsittelyyn täysin omassa linjassaan, eikä sekoittaa sitä tehtaalla syntyviin muihin väkeviin hajukaasuihin.

Laimeita hajukaasuja muodostuu monien eri prosessien yhteydessä sellutehtaalla. Näitä ovat kuitulinjan puolella muun muassa hakkeen pasutus, sellun peseminen sekä useat eri säiliöt, joissa käsitellään lipeäpitoisia nesteitä. Myös haihduttamon puolella syntyy laimeita

hajukaasuja mustalipeän eri varastosäiliöissä sekä suovan varastoinnissa. Kaustisointia ei myöskään pidä unohtaa laimeita hajukaasuja tuottavista lähteistä. Kaustistamalla muodostuu tyypillisesti noin 500–1000 l/s laimeita hajukaasuja, jotka moderneissa tehtaissa johdetaan keräilyyn ja poltetaan joko meesauunilla, soodakattilalla tai erillisellä hajukaasukattilalla. Kuitenkin yksi suurimpia laimeita hajukaasuja tuottavia prosesseja on mäntyöljyn keitto, josta vapautuu keskimäärin 1500–3000 m³/ADt laimeita hajukaasuja. Jos tätä lukua vertaa koko tehtaalla syntyvien laimeiden hajukaasujen keskimääräiseen määrään, joka on 3000–5000 m³/ADt, on mäntyöljykeitämön laimeiden hajukaasujen osuus merkittävin laimeiden hajukaasujen kokonaismäärään nähden.

Sellun valmistuksessa syntyy TRS-jakeiden lisäksi VOC-yhdisteitä, joista metanoli on tunnistettu yhdeksi pääalkoholiksi ja VOC-päästölähteeksi koko selluteollisuudessa. Metanolin ollessa ominaisuuksiltaan veteen liukenevaa voi se nostaa biologisen hapenkulutusta tehtaan jätevesissä, sekä kaasuuntua ja vapautua ilmakehään eri prosessivaiheissa. Metanolia muodostuu pääasiassa sellun keitossa, joista vaikuttavimpia tekijöitä keittolosuhteissa ovat; keittoaika, -lämpötila, alkalisuus ja puuraaka-aine. VOC-yhdisteiden muodostuminen sellun keitossa on voimakkaasti suhteellinen vallitsevaan teholliseen alkaliin keittolipeässä. Myös keittolipeän sulfiditeetin tiedetään olevan olennainen tekijä VOC- ja TRS-jakeiden syntyyn. Matalalla keittolipeän sulfiditeetilla VOC-yhdisteitä syntyy noin seitsemän kertaa enemmän ja sulfiditeetin noustessa keittolipeässä, TRS- sekä VOC-yhdisteiden välinen muodostumisen ero pienenee olennaisesti.

Koska sellun valmistuksessa muodostuvat lauhtumattomat kaasut ovat erittäin myrkyllisiä ja sopivissa olosuhteissa räjähtäviä, tulee näiden järjestelmien suunnitteluun, toteutukseen ja operointiin paneutua huolella. Erityisesti väkevien hajukaasujen ilmaus-/tuuletuslinjat tulee sijoittaa tehdasalueella sellaisille paikoille, joilla ei ole yleisiä kulkureittejä ja linjojen päät ovat riittävän korkealla. Myöskään tuuletuslinjojen päitä ei tulisi peittää tai kääntää millään tavoin, vaan linjoihin mahdollisesti muodostuva lauhde tai sinne päätyvä sadevesi tulee johtaa tiiviisiin tyhjennyslinjoihin. 2000- ja 2010-luvulla on tullut ilmi useita hajukaasujärjestelmiin liittyviä onnettomuuksia Suomesta ja maailmalta, joka kertoo karua kieltä järjestelmien haavoittuvuuksista.

Järjestelmien toteutuksessa tulee huomioida, että putkistot ovat oikein maadoitettu ja mahdolliset sytytyslähteet putkistosta tai sen välittömästä läheisyydestä on poistettuina. Myös väkeviä hajukaasuja käsittelevät laitteet ja säiliöt tulee olla suunniteltu tarkoin, sillä järjestelmän tulee olla täysin ilmatiivis ja laitteet suojattu yli- ja alipainesuojilla sekä liekinestimillä. Erityishuomiota tulee kiinnittää järjestelmään liittyvien säiliöiden ylikaatolinjoihin, joiden tulee pysyä tiiviinä myös epänormaaleissa prosessitilanteissa. Tällöin järjestelmään suunniteltujen yli- ja alipainesuojien tulee kyetä hallitsemaan prosessin aiheuttama heilunta enemmän kuin ylikaatolinjojen.

Tehtaan prosesseissa vapautuvat lauhtumattomat kaasut ovat kylläisessä tilassa ja vääjäämättä osa kaasun mukana kulkeutuvasta vedestä kondensoituu linjoihin. Tämä aiheuttaa sen, että putkiston suunnitteluun tulee kiinnittää kallistuksien ja lauhteenpoistoyhteiden osalta erityishuomiota, jotta lauhtuva vesi ei pääse muodostamaan estettä kaasuvirtaukselle. Lauhteenpoistot tulee sijoittaa putkistojen alhaisimpiin kohtiin ja lauhteiden keräilyjärjestelmän suunnittelussa on huomioitava, että lauhdejärjestelmä ei pääsisi paineistumaan koskaan niin, että lauhdetta pääsisi kulkeutumaan takaisin keräilylinjojen kautta hajukaasupolttimelle. Tällainen tilanne voi johtaa hajukaasupolttimen räjähdykseen. Putkistoissa muodostuva lauhde luokitellaan likaislauhteeksi, joka tulee mieluiten johtaa jatkokäsiteltäväksi likaislauhteiden strippaukseen.

Koska lauhtumattomat kaasut sisältävät vettä ja se kondensoituu hajukaasulinjoihin, tulee järjestelmän putkisto- ja laitemateriaaleihin kiinnittää huomiota. Likaislauhteet ovat erittäin korrosoivia hiiliteräkselle, jolloin järjestelmään ei tule kyseistä putkimateriaalia valita. Myöskään lasikuituvahvistettuja muoviputkistoja ei suositella käytettäväksi tällaisissa järjestelmissä, koska väkevien hajukaasujen sisältämät tärpätti ja metanoli kuluttavat tällaisen putkimateriaalin hartsausta. Tyypillisimpiä materiaaleja, joista hajukaasujärjestelmä tulee rakentaa, ovat tyypin 304 L ja 316 L ruostumattomat teräkset, jotka eivät korrosoidu vallitsevissa olosuhteissa sekä pysyvät pääosin puhtaina. Tästä on etua erityisesti lämmönvaihdiratkaisuissa. Olosuhteet, joissa vaaditaan korkeiden lämpötilojen kestoja, käytetään ruostumattomia teräksiä sekä nikkelpohjaisia metalliseoksia. Tällaisia olosuhteita muodostuu helposti hajukaasupolttimille, joissa on raportoitu käytettävän muun muassa tyypin 317 L ruostumatonta terästä.

Euroopan parlamentin ja neuvoston antaman direktiivin 2010/75/EU pohjalta paperin, massan ja kartongin tuotannossa syntyvät hajukaasujakeet tulisi keräillä kaikista prosessikohteista ja johtaa ne poltettavaksi tehtaan soodakattilalle, meesauunille, hajukaasukattilalle tai voimakattilalle. Hajukaasukattilan yhteydessä tulee olla märkäpesuri rikki (SO_x)-yhdisteiden poistoa ja talteenottoa varten. Hajukaasujärjestelmät tulee olla mitoitettu riittävän isolle tasolle imukupujen, -katteiden, putkistojen ja poistojärjestelmien osalta. Näihin on myös rakennettava jatkuvatoiminen vuodonilmaisinjärjestelmä sekä turvatoimien- ja -laitteiden toiminta tulee varmistaa. Väkevien hajukaasujen osalta polton on oltava jatkuvatoimista ja tästä syystä pääpolttopaikalle on oltava varajärjestelmä. Mikäli väkeviä hajukaasuja poltetaan päätoimisesti soodakattilalla voi varapolttopaikkana toimia meesauuni, soihtupoltin tai erillinen tulitorvikattila. BAT-direktiivi velvoittaa myöskin pitämään kirjaa mahdollisista polttokeskeytyksistä ja niistä seuranneista päästöistä. Kyseistä direktiiviä sovelletaan uusiin ja rakenteilla oleviin laitoksiin sekä vanhoihin jo olemassa olevien laitteiden perusparannuksiin. Vanhoissa laitoksissa tarvittavien laitteiden asentaminen voi olla hankalaa olemassa olevien tilaratkaisujen vuoksi, jolloin hajukaasujen polttamisen sovellettavuus saattaa turvallisuussyistä olla rajallista. Tällaisissa tapauksissa tulisi käyttää märkäpesureita. BAT-tekniikkaa käytettäessä pelkistyneiden rikkiyhdisteiden päästötaso laimeille jäännöskaasuille on 0,05–0,2 kgS/ADt. Hajukaasujen käsittelylle on myös olemassa vaihtoehtoisia menetelmiä, joita voidaan käyttää silloin, kun niillä saavutetaan vastaavaa ympäristöä suojeleva taso kuin termisellä hapettamisella.

Kotkamills Oy:n nykyinen hajukaasujen käsittelyjärjestelmä on kaksijakoinen. Tehtaalla syntyvät väkevät hajukaasut niin sellutehtaan kuin haihduttamonkin osalta johdetaan tällä hetkellä tehtaan jätevesilaitoksen ilmastusaltaalle, jossa väkevät hajukaasut hapetetaan biologisesti. Laimeita hajukaasuja syntyy tunnetusti monissa eri prosesseissa sellutehtaan, haihduttamon sekä kaustisoinnin alueella, mutta tällä hetkellä näistä osastoista on keräilypiirissä ainoastaan haihduttamo, jonka lipeiden ja suovan varastosäiliöissä syntyvät laimeat hajukaasut johdetaan soodakattilalla sijaitsevaan liuottajan hönkäpesuriin. Pesurin jälkeen nämä kaasut johdetaan poltettavaksi soodakattilan tertiääri-ilmarekisteriin, mutta mikäli hönkäpesurin toiminnassa on jotakin ongelmia tai hajukaasujen polttoehdot eivät soodakattilan puolella täyty, niin tällöin nämä laimeat kaasujakeet ohjautuvat suoraan ilmakehään.

Sellutehtaan puolella onkin mitattu edellisen syksyn aikana hajapäästömittauksia muuttaman toimittajan toimesta ja havaittu, että ruskean massan pesun yhteydessä DD-pesureiden suodossäiliöiltä sekä pesureiden tyhjöpumpuilta vapautuu jonkin verran TRS-jakeita. Nämä määrät ovat kuitenkin sen verran suuria, että TRS-jakeiden hajukynnys ylittyy moninkertaisesti ja voi aiheuttaa hajuhaittoja lähiympäristöön sopivalla tuulensuunnalla ja -nopeudella. Tämän työn suosituksena onkin rakentaa sellutehtaalla muodostuville laimeille hajukaasuille keräilyjärjestelmä ja johtaa ne poltettavaksi tehtaalle valmistuvalle uudelle hajukaasukattilalle BAT-direktiivin mukaisesti. Vaihtoehtoisia menetelmiä laimeiden hajukaasujen termiselle hapettamiselle on joko johtaa ne vanhaa käytöstä vapautuvaa väkevien hajukaasujen linjaa biologiseen hapetukseen tehtaan jätevedenpuhdistamon ilmastusaltaalle tai käsitellä laimeat hajukaasut märkäpesurilla sellutehtaan katolla.

Investointisuunnitelmissa mäntyöljykeittimeenkin tulee huomioida laimeiden hajukaasujen jatkokäsittely, joka investoinnin toteutuessa tulee lisäämään oleellisesti laimeiden hajukaasujen kokonaismäärää tehtaalla. Tähän tulisi varautua jo valmiiksi tiedustelemalla hajukaasukattilan laitevalmistajalta, että mitä mahdollisia lisäinvestointeja vaadittaisiin, jotta mäntyöljykeittimeltä vapautuvat laimeat hajukaasut saataisiin jatkokäsiteltyä tulevaisuudessa hajukaasukattilalla.

LÄHDEVIITTAUKSET

Allen, T. NCG handling, incineration concerns drive need for safe system design. *Pulp & Paper*. April 2001 San Francisco. 39 – 41 s.

Aro, T. & Fatehi, P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology* 175 October 2017. 472 - 474 s. [Viitattu 17.12.2020].

Saatavissa:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1383586616321049?token=3BE18C9789EA481A0E15F87D8033677559BA1C70DA8C3E4D69610B405D89EA64CE7B13D137FCE380F9CFA8FAAEFF5FC8>

Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2010/75/EU mukaisten parhaita olevia tekniikoita (BAT) koskevien päätelmien vahvistamisesta massan, paperin ja kartongin tuotantoa varten. Syyskuu 2014. [Viitattu 13.1.2021]. Saatavissa: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014D0687&from=EN>

Engdahl, H. et al. 2008. *Chemical Pulping Part 2, Chapter 4, Recovery of Chemicals and Energy*. 129 – 166s. *Papermaking Science and Technology*. Totally updated Second Edition. Jyväskylä: Gummerus Oy. ISBN 978-952-5216-26-4

Heinola, M, et al. 2013. Hajukaasujen polttosuositus. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Suositus 1. Revisio B. 37–38, 89 s.

Heiskanen, J. 2021. *Diplomi-insinööri. Energia- ja ympäristöpäällikkö. Maakaasun keskimääräinen hinta Kotkamills Oy*. 8.2.2021.

Hovikorpi, K. & Vakkilainen, E. 2019. Onko BAT-BREF jo vanhentunut-moderni hajukaasujen keräys metsäteollisuudessa. Ilmansuojelupäivät 20.8.-21.8.2019 Lappeenranta. [Viitattu 13.1.2021]. Saatavissa: https://isy.fi/wp-content/uploads/2019/08/2108_4B_E_Vakkilainen_Onko-2015-BAR-BREF.pdf

Hovikorpi, K. & Vakkilainen, E. 2019. Sources, collection, and handling of noncondensable gases in modern kraft pulp mills. TAPPI J. Vol. 18 (5) 298 s. May 2019. [Viitattu 16.12.2020]. Saatavissa:

<https://imisrise.tappi.org/TAPPI/Products/19/MAY/19MAY297.aspx>

Hovikorpi, K. et al. 2020. NCG system and safety in modern large eucalyptus Kraft pulp mills. Appita Magazine No. 1, Jan/Mar 2020. 71 s. [Viitattu 16.12.2020].

Iliuta, M.C. & Larachi, F. 2007. Physical Solubility of Total Reduces Sulfurs In Fe-Chelate Aqueous Solutions. The Open Thermodynamics Journal. December 2007 Canada. 5s. [Viitattu 10.1.2021]. Saatavilla: <https://benthamopen.com/contents/pdf/TOTHERJ/TOTHERJ-1-4.pdf>

Jacqueline, K. Method for improving pulp washing efficiency. US Patent 5,405,498. 2 s. June 1993. [Viitattu 18.12.2020]. Saatavissa: <https://patentimages.storage.googleapis.com/10/82/58/cbacb9cd20ff59/US5405498.pdf>

KnowPulp 2020. AEL. Kotkamills Oy:n intranet tietokanta KnowPulp-tietopankki. Puru-keitto. [Viitattu 11.12.2020]. Saatavissa Kotkamills Oy:n henkilökunta.

KnowPulp 2020 AEL. Kotkamills Oy:n intranet tietokanta KnowPulp-tietopankki. Keittoprosessissa syntyvät hajukaasut. [Viitattu 11.12.2020]. Saatavissa Kotkamills Oy:n henkilökunta.

KnowPulp 2020. AEL. Kotkamills Oy:n intranet tietokanta KnowPulp-tietopankki. Pesulaitteet. [Viitattu 18.12.2020]. Saatavissa Kotkamills Oy:n henkilökunta.

Koczur, E. et al. 1995. Technical and cost assesment of potential control options for TRS emissions from Ontario sources. Final report. October 1995. 3.22 s. [Viitattu 31.12.2020]. Saatavissa:

https://archive.org/stream/technicalcostass00ontauoft/technicalcostass00ontauoft_djvu.txt

Kotkamills Oy sisäinen esittelytiedosto 2020. Ei saatavissa.

Kumar, J. et al. Efficiency of Brown Stock Pulp washing in Liquid Properties. International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST). Vol. 3 No. 11 November 2011. 8004 s. [Viitattu 18.12.2020]. Saatavissa: https://www.idconline.com/technical_references/pdfs/electronic_engineering/Efficiency%20of%20Brown%20Stock%20Pulp%20washing%20in%20Liquid%20Properties.pdf ISSN: 0975-5462

Lampinen, R & Juutilainen, T. 2019. Prosessikuvaus, Väkevien hajukaasujen (CNCG) käsittely. Confidential material. 2 s.

Lampinen, R. & Tanskanen, T. 2019. Mill Wide NCG Solution. Confidential material Valmet Oyj. 10s.

Lautkaski, R. 2010. Reappraisal of the role of turpentine vapor in noncondensable gas explosions. Tappi Journal, Vol. 7, No. 4, April 2010, pp. 6-11. [Viitattu 9.4.2021]. Saatavissa: <https://imisrise.tappi.org/TAPPI/Products/10/APR/10APR06.aspx>

Lin, B. & Eng. P. 2008. Collecting and Burning Noncondensable Gases. A.H Lundberg systems limited Vancouver, B.C. 2008 Canada. 3.6 – 1 s. [Viitattu 15.12.2020]. Saatavissa: <https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/3-6.pdf>

Lin, B & Eng, P. 2008. NCG Collection and Incineration. Kraft Recovery Short Course. A.H Lundberg systems limited Vancouver, B.C. 2008 Canada. 10-11s. [Viitattu 10.1.2021]. Saatavissa: <https://www.tappi.org/content/events/08kros/handouts/3-6.pdf>

Lipponen, T. 2016. Sulfaattisellutehtaan hajukaasujen keräily ja käsittely. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, energiatekniikan koulutusohjelma. Varkaus toukokuu 2016. 84 s. 54–55 s. [Viitattu 15.1.2021]. Saatavissa: <https://lutpub.lut.fi/handle/10024/123391>

OVA-ohje: Ammoniakki 2017. Työterveyslaitos. 6.11.2017. [Viitattu 28.12.2020]. Saatavissa: <https://www.ttl.fi/ova/ammoni.html>

OVA-ohje: Metanoli 2017. Työterveyslaitos. 6.11.2017. [Viitattu 3.1.2021]. Saatavissa: <https://www.ttl.fi/ova/metanoli.html>

OVA-ohje: Rikkivety 2015. Työterveyslaitos. 10.12.2015. [Viitattu 17.12.2020]. Saatavissa: <https://www.ttl.fi/ova/rikkivet.html>

OVA-ohje: Tärpätti 2017. Työterveyslaitos. 6.11.2017. [Viitattu 3.1.2021]. Saatavissa: <https://www.ttl.fi/ova/tarpatti.html>

Parviainen , K. et al. 2008. Chemical Pulping Part 2, Chapter 1, Recovery of Chemicals and Energy. 38 – 55 s. Papermaking Science and Technology. Totally updated Second Edition. Jyväskylä: Gummerus Oy. ISBN 978-952-5216-26-4

Raiko, R. et al. 2002. Poltto ja palaminen. International Flame Research Foundation - Suomen kansallinen osasto. 544–547 s. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy. ISBN 951-666-604-3

Rinheat.fi/cs-evaporator 2020. [Viitattu 17.12.2020]. Saatavissa: <https://www.rinheat.fi/cs-evaporator>

Santos, R. B. & Hart, P. W. 2014. Brownstock washing – A review of the literature. Tappi Journal January Vol. 13 No. 1 2014. 1. 10 s. [Viitattu 28.12.2020]. Saatavissa: https://www.researchgate.net/profile/Peter_Hart6/publication/271916363_Brown_Stock_Washing_-_A_Review_of_the_Literature/links/54d70a600cf25013d03636fe.pdf

Saarinen, K. et al. 2004. Päästötietojen tuottamismenetelmät Metsäteollisuus. 17 s. Ympäristöhallinto. Helsinki 1.7.2004. [Viitattu 30.1.2021]. Saatavissa: file:///C:/Users/joona/AppData/Local/Temp/RET_FORIND_010704.pdf

Seppälä, M. (toim.) et al. 2005. Kemiallinen metsäteollisuus 1. Paperimassan valmistus. 2–3 painos. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy, 19, 35, 75, 110, 122, 157 s. ISBN: 952-13-1142-8

Suomenkieliset kemikaalikortit 2020. Metyylimerkaptani. Työterveyslaitos 2020. [Viitattu 17.12.2020]. Saatavissa: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0299&p_version=2

Suomenkieliset kemikaalikortit 2020. Dimetyylisulfidi. Työterveyslaitos 2020. [Viitattu 17.12.2020]. Saatavissa: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0878&p_version=2

Tamminen A. & Janka, K. 2001. Odor Control Recovery Boiler Furnace as Concentrated NCG Incinerator. TAPPI Engineering Conference. March 2001. 2s. [Viitattu 6.1.2021]. Saatavissa: https://www.researchgate.net/profile/Ari_Tamminen/publication/265744301_ODOR_CONTROL_RECOVERY_BOILER_FURNACE_AS_CONCENTRATED_NCG_INCINERATOR/links/553f99260cf2320416eaba25/ODOR-CONTROL-RECOVERY-BOILER-FURNACE-AS-CONCENTRATED-NCG-INCINERATOR.pdf

Tamminen, A. & Tamminen, T. 2020. Hajapäästöjen TRS-mittaukset 22.9.2020. Enwin Oy. Pirkkala 2.10.2020. Ei julkinen asiakirja.

Tong, X. & Shen, W 2015. Composition and Quality of Volatile Organic Compounds in Paper Mill. International Conference on Materials Chemistry and Environmental Protection.1s. [Viitattu 12.12.2020]. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/314922456_Composition_and_Quantity_of_Volatile_Organic_Compounds_in_Paper_Mill

Tran, H. & Vakkilainen, E. The Kraft Chemical Recovery Process. 2016. 1.1–1, 1.1–2 s. [Viitattu 17.12.2020]. Saatavissa:

https://www.researchgate.net/profile/Honghi_Tran/publication/267565045_THE_KRAFT_CHEMICAL_RECOVERY_PROCESS/links/54c7be8d0cf289f0cecdb8c4.pdf

Tuthill A.H. et al. 2002. Stainless Steels and Specialty Alloys for Modern Pulp and Paper Mills. Nickel Development institute. Reference Book. Series No 11 025. August 2002 Canada 63s. [Viitattu 9.1.2021]. Saatavissa: <https://www.stainless-steel-world.net/pdf/11025.pdf>

Vakkilainen, E. 2008. Chemical Pulping Part 2, Chapter 3, Recovery of Chemicals and Energy. 86 – 101s. Papermaking Science and Technology. Totally updated Second Edition. Jyväskylä: Gummerus Oy. ISBN 978-952-5216-26-4

Ympäristöhallinto, päästörekisterit. 13.11.2019. [Viitattu 30.1.2021]. Saatavissa: https://www.ymparisto.fi/fi-fi/asiointi_luvat_ja_ymparistovaikutusten_arviointi/Raportoinnit_ja_tietojen_ilmoittaminen/Paastotiedon_ilmoittaminen_paastorekistereihin_PRTR/Paastorekisterit

Yoon, S-H. et al. 2002. In-Digester Demethylation Kinetics for VOC/TRS Formation During the Kraft Pulping of Lobolly Pine. 125s. November 2002. [Viitattu 15.12.2020]. Saatavissa: <https://www.cheric.org/PDF/JIEC/IE09/IE09-2-0125.pdf>

Zhu, J. et al. 2000. In digester odor reduction. Part 2: In-Digester Odor Reduction In Kraft Pulping. 2–3 s. July 2000 Atlanta. [Viitattu 12.12.2020]. Saatavissa: <https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/1148/a32837.pdf>

Zhu, J et. al. 2001. VOC Control in Kraft Mills. 113 s. September 2001. [Viitattu 14.12.2020]. Saatavissa: https://www.researchgate.net/profile/JY_Zhu/publication/236535432_VOC_Control_in_Kraft_Mills/links/56277a0f08ae2ebf922756bf/VOC-Control-in-Kraft-Mills.pdf