

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0201 Energiatekniikan kandidaatintyö ja seminaari

## **SOODAKATTILOIDEN ILMANPÄÄSTÖJEN TARKASTELU**

### **The analysis of recovery boiler air emissions**

Työn tarkastaja: Professori Esa Vakkilainen

Työn ohjaaja: Professori Esa Vakkilainen

Lappeenranta 04.03.2014

Torsti Lipponen

# TIIVISTELMÄ

Torsti Lipponen

Soodakattiloiden ilmanpäästöjen tarkastelu

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö 2014

34 sivua, 6 taulukkoa, 7 kaaviota, 4 yhtälöä ja 4 kuvaa

Hakusanat: Soodakattila, Ilmanpäästöt

Soodakattilat ovat sellutehtaan suurimmat ilmanpäästöjen aiheuttajat ja kattiloiden ilmanpäästöjen vähennyskeinoihin on käytetty vuosien aikana paljon rahaa ja aikaa. Tulevaisuudessa ilmastoasiat tulevat vielä tärkeämmäksi ja soodakattiloiden jo olemassa olevia ilmastopäästöjen raja-arvoja tullaan tiukentamaan.

Tässä kandidaatin työssä tarkastellaan, onko mikään 9 vuoden aikana muuttunut soodakattiloitten ilmanpäästöjen osalta vai ovatko ne pysyneet samanlaisina kuin vuonna 2001.

# SISÄLLYSLUETTELO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>TIIVISTELMÄ</b>  | <b>2</b>  |
| <b>SISÄLLYSLUETTELO</b>   | <b>3</b>  |
| <b>1 SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO</b>  | <b>4</b>  |
| <b>2 JOHDANTO</b>   | <b>6</b>  |
| <b>3 SOODAKATTILA SULFAATTISELLUTEHTAALLA</b>   | <b>7</b>  |
| <b>4 SOODAKATTILAN TOIMINTA</b>   | <b>9</b>  |
| 4.1 Soodakattilan rakenne .....   | 9         |
| 4.2 Polttoaineen palaminen .....  | 11        |
| 4.3 Tulipesässä muodostuvat kaasut .....  | 14        |
| 4.4 Vedenkierto soodakattilassa .....   | 16        |
| 4.5 Soodakattilan likaantuminen .....   | 16        |
| <b>5 SOODAKATTILOIDEN PÄÄSTÖT JA NIIDEN MUUTTUMINEN<br/>TARKASTELUAJANJAKSON AIKANA</b> | <b>18</b> |
| 5.1 Rikkidioksidi .....   | 18        |
| 5.2 Typenoksidit .....  | 23        |
| 5.3 Pelkistyneet rikkiyhdisteet .....   | 26        |
| 5.4 Häkä.....   | 29        |
| 5.5 Hiukkaspäästöt .....  | 30        |
| <b>6 YHTEENVETO</b>   | <b>32</b> |
| <b>LÄHDELUETTELO</b>  | <b>34</b> |

# 1 SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

## Lyhenteet

|                                 |                     |
|---------------------------------|---------------------|
| ADt                             | Kuivattu sellutonni |
| C                               | Hiili               |
| CO                              | Hiilimonoksidi      |
| CO <sub>2</sub>                 | Hiilidioksidi       |
| COS                             | Karboonyylisufidia  |
| H <sub>2</sub> S                | Rikkivety           |
| KCl                             | Kaliumkloridi       |
| Na                              | Natrium             |
| NaCl                            | Natriumkloridi      |
| NaOH                            | Natriumhydroksidi   |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Natriumkarbonaatti  |
| Na <sub>2</sub> S               | Natriumsulfidi      |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Natriumsulfaatti    |
| NO <sub>x</sub>                 | Typenoksidit        |
| O <sub>2</sub>                  | Happi               |
| S                               | Rikki               |

SO<sub>2</sub>

Rikkidioksidi

TRS

Pelkistyneet rikkiyhdisteet

## 2 JOHDANTO

Soodakattila on sellutehtaan kallein komponentti. Tämä niin sanottu sellutehtaan sydän regeneroi tehtailla keitosta tulleen mustalipeän, tuottaen samalla monessa tehtaassa pääosan koko energiatarpeesta. Soodakattila on tavallisia polttoaineita polttaviin kattiloihin verrattuna huomattavasti erilaisempi ja monimutkaisempi. Soodakattiloita on maailmassa noin 700 ja Suomessa näistä on käytössä noin 20. (Hupa & Hyöty 2002, 521-524)

Soodakattilat aiheuttavat suurimman osan tehtaiden ilmanpäästöistä ja metsäteollisuus on käyttänyt viimeisen kymmenen vuoden aikana keskimäärin 20 miljoonaa euroa vuosittain ilmansuojeluinvestointeihin.(Metsäteollisuus 2013)

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena onkin selvittää, onko minkäänlaisia muutoksia tapahtunut soodakattiloiden ilmanpäästöille viimeisen 9 vuoden aikana. Tarkasteltaviksi ilmanpäästöiksi on rajattu ainoastaan rikkidioksidi, typenoksidit, pelkistyneet rikkiyhdisteet, häkä ja hiukkaspäästöt. Työssä tarkastellaan päästöjen muutoksia vuodesta 2001 sekä siitä, miten ilmanpäästöt eroavat eri tehtailla toimivien soodakattiloiden polttoaineiden kuiva-aineista riippuen. Lisäksi tutkitaan, miten häkäpäästöt ovat riippuvaisia kattilan käynnistymisvuodesta.

Työn rakenne koostuu siten, että aluksi tutkimuksessa kerrotaan, mikä on soodakattilan merkitys sulfaattisellutehtaalla.Seuraavassa luvussa esitellään soodakattilan rakennetta ja polttoaineen palamista kattilassa, jonka jälkeen käsitellään kaasumaisten päästöjen syntyä soodakattilan tulipesässä. Työssä on lyhyesti esitelty vedenkiertokattilassa ja kattilan likaantuminen. Viimeisessä kokonaisuudessa tarkastellaan soodakattiloiden päästöjä ja niiden muuttumista tutkimukseen valitun tarkasteluajanjakson aikana.

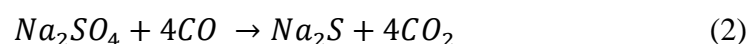
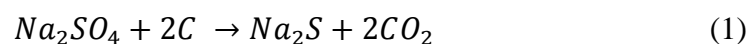
### 3 SOODAKATTILA SULFAATTISELLUTEHTAALLA

Sulfaattisellun keitossa puuraaka-ainetta, haketta, käsitellään voimakkaan alkalisella keittoliuoksella, niin sanotulla valkolipeällä, jonka vaikuttavina aineina toimivat natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi (Na<sub>2</sub>S). Keitossa puun kuituja sitovat orgaaniset ainekset, ligniini ja hemiselluloosa, liukenevat vahvasti alkaliseen keittoliuokseen. Keiton jälkeen puun kuidut erotetaan keittoliuoksesta ja jäljelle jäävää nestemäistä liuosta kutsutaan mustan värinsä mukaan mustalipeäksi, mikä sisältää puusta irronneita orgaanisia makromolekyyliryhdyhteitä nestemäisessä muodossa sekä epäorgaanisia keittokemikaaleja, rikkiä ja natriumia, erilaisina yhdisteinä. (Hupa & Hyöty 2002, 522)

Keiton jälkeen mustalipeä on hyvin vesipitoista ja se sisältää kuiva-ainetta noin 15 %, jollaisena se ei vielä sovellu polttoon. Poltettavaksi kelpaavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus täytyy nostaa vielä erillisissä haihdutusyksiköissä yli 60 %:iin. (Hupa & Hyöty 2002, 522-523)

Kuiva-aineen noston jälkeen mustalipeä poltetaan sulfaattisellutehtaalla soodakattilassa. Soodakattilan tarkoitus on polttaa mustalipeän sisältämä orgaaninen aines ja samalla hyödyntää palamisessa syntyvä lämpöenergia höyryntuottamiseen muiden höyrykattiloitten tavoin. Soodakattilalla on muista höyrykattiloista poiketen toinenkin tarkoitus, joka on mustalipeän sisältämän natriumin muuttaminen regeneroitavaan muotoon natriumkarbonaatiksi sekä natriumsulfaatin pelkistäminen takaisin keittokemikaalina vaikuttavana aineena käytettäväksi natriumsulfidiksi. (Seppälä et al. 2005, 155)

Natriumsulfaatin pelkistyminen natriumsulfidiksi tapahtuu soodakattilan pohjalla vähähappisissa oloissa pääasiassa kahdella seuraavalla yhtälöllä: (Seppälä et al. 2005, 157)



Pelkistymisen tehokkuuden onnistumista kuvataan suurella reduktioaste, joka kertoo kuinka hyvin natriumsulfaatti pelkistyy natriumsulfidiksi. Nykyaikaisilla hyvillä sooda-

kattiloilla päästään 98-99 %:n reduktioasteeseen (Huhtinen et al. 2001, 166). Reduktioaste voidaan määrittää seuraavalla kaavalla:

$$\text{Reduktioaste} = \frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Natriumsulfidi ja natriumkarbonaatti ovat sulassa muodossa soodakattilan tulipesän alaosassa, jossa ne valuvat seuraavaksi huokoisen keon läpi tulipesän pohjalle. Tulipesän pohjalta sula valuu jäädytettyjen sulakourujen kautta liuotussäiliöön, missä se liuotetaan veteen tai laihaan valkolipeään, jonka jälkeen siitä muodostuu niin sanottua viherlipeätä. Viherlipeä pumpataan tämän jälkeen liuotussäiliöstä kaustisointiin, jossa viherlipeän sisältämästä natriumkarbonaatista tehdään kalkin avulla takaisin keittoon kelpavaa natriumhydroksidia. Kaustisoinnin jälkeen lopputuote on taas natriumsulfidia ja natriumhydroksidia eli valkolipeätä. (Seppälä et al. 2005, 157)

Aiemmin sellun keitossa käytetyt alkaliset keittokemikaalit jouduttiin ostamaan jokainen kerta uutena ja keitonjälkeinen niin sanottu mustalipeä hävitettiin käsittelemättömänä vesistöön. Uusien keittokemikaalien jatkuva ostaminen teki sellun tekemisestä kallista ja jatkuva keittolienten hävittäminen ympäristöön pilasi luontoa. Soodakattilan kehitys onkin alun perin näiden kalliiden ja tärkeiden keittokemikaalien takaisinkierrättämisen ja talteenottamisen aikaansaannos. (Vakkilainen 2005, 1-1)



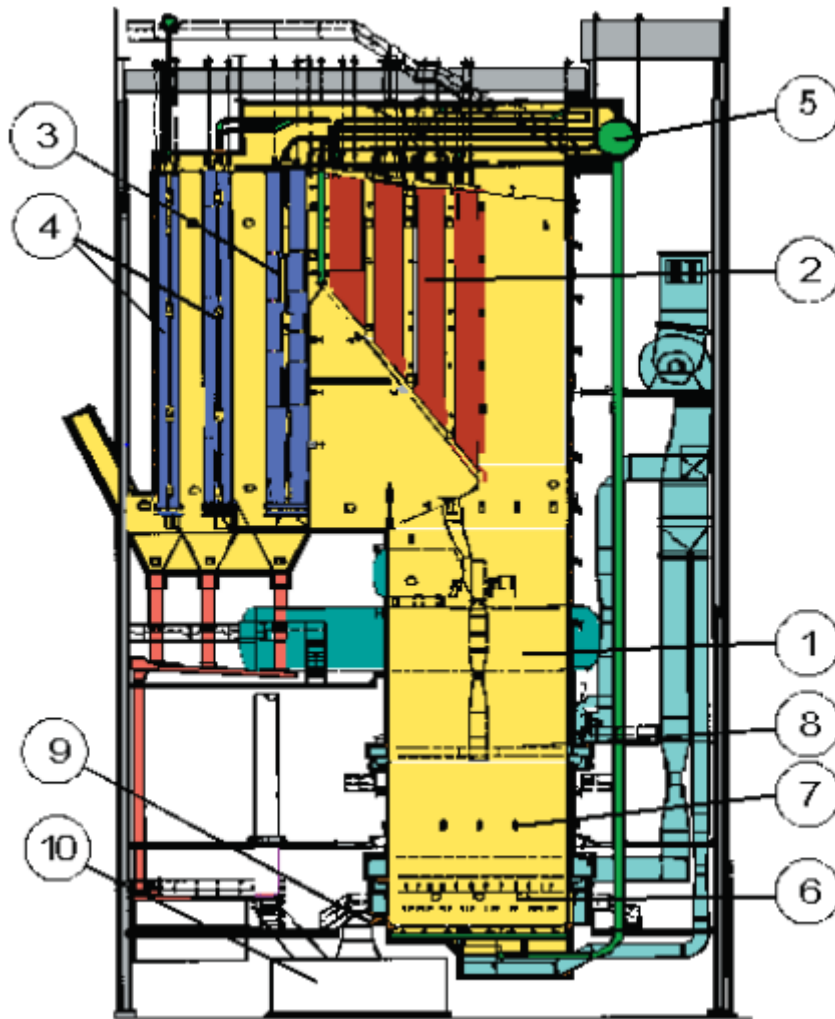
## 4 SOODAKATTILAN TOIMINTA

Soodakattilan kaksiosaisen tehtävänsä takia kattila on muihin höyrykattiloihin verrattuna erilainen. Seuraavaksi käsitellään soodakattilan rakennetta, polttoaineen palamista, tulipesän reaktioita, kattilan likaantumista ja vedenkiertoa soodakattilassa.

### 4.1 Soodakattilan rakenne

Tänä päivänä suuri osa toimivista soodakattiloista on kahdella lieriöllä toimivia luonnonkiertokattiloita, joiden höyryn lämpötila on tyypillisesti 480 °C ja paine 85 bar. Näiden kattiloiden ilmatasojen lukumäärä on tyypillisesti kolme ja polttokapasiteetti 1700 t kuiva-ainetta vuorokaudessa. Kattilan lämmönsiirtopintojen kehittyminen on ollut pitkä prosessi ja kahdella lieriöllä varustetuissa kattiloissa vakiinnuttiin käyttämään pystysuuntaisia syöttöveden esilämmittimiä ja myöhemmin pystysuuntaisia höyrystinpintoja. Nykyisin rakennettavissa soodakattiloissa on siirrytty käyttämään ainoastaan yhtä lieriötä. Lisäksi tulistimien paneelien välimatkaa on kasvatettu kattilan tukkeutumisen estämiseksi yli 300 mm, mutta kuitenkin alle 400 mm. (Vakkilainen 2005, 2-5)

Kuvassa 1 on moderni soodakattila.



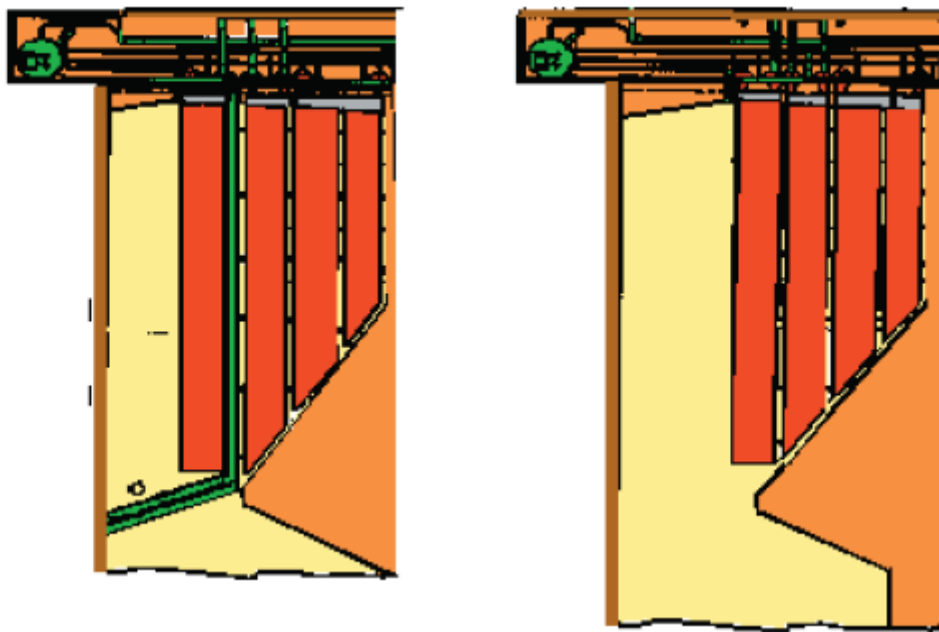
**Kuva 1.** Moderni soodakattila ja sen osat (Vakkilainen 2005, 2-5).

Kuvassa olevat numeroidut osat ovat: 1: tulipesä, 2: tulistimet, 3: keittoputkistot, 4: syöttöveden esilämmitin, 5: lieriö, 6: primääri ja sekundaari-ilma aukot, 7: polttoliipeä ruiskut, 8: tertiääri ilma-aukot, 9: sularännit ja 10: sulan liuotussäiliö.

Kattilassa verho voi olla ennen tulistimia ja tätä käytettiinkin yleisesti kahdella lieriöllä toimivissa kattiloissa. Verho on matalalla lämpötilalla toimivaa lämmönsiirtopintaa, jonka tarkoituksena on suojata tulistimia liian kovilta lämpötiloilta. Verhon rakentamisesta on kiistelty, onko siitä hyötyä vai haittaa. Verhon olemassaolo hyödyttää mm. siten, että se suojaa tulistimia liialliselta säteilyltä sekä alentaa tulistimen pintalämpötiloja ja ehkäisee tulistimen korroosiota. Samalla verho estää tulipesästä karkaavien li-

peäpisaroitteen joutumista tulistimille sekä tasaa savukaasuvirtausta. Verhon olemassaololla on myös haittoja ja näitä on muun muassa verhon mahdollinen repeäminen liiallisten tuhkapartikkelien tippumisen seurauksesta, jolloin soodakattilalle voi aiheutua kattilaräjähdyksiä. Verhoa käytettäessä ensimmäinen tulistin rakennetaan suoraan verhon taakse, jolloin se on enemmän alttiina säteilylle kuin verhottomassa mallissa nokan takana piilossa. (Vakkilainen 2005, 2-3)

Kuvassa 2 on vasemmalla verhollinen kattila ja verhoton kattila oikealla.



**Kuva 2.** Verhollinen ja verhoton ratkaisu (Vakkilainen 2005, 2-3).

## 4.2 Polttoaineen palaminen

Soodakattilaan syötetään poltettava mustalipeä polttoaineruiskuilla useita metrejä kattilan pohjan yläpuolelta useilta eri sivuilta. Poltettava mustalipeä esilämmitetään erillisessä lämmönvaihtimessa 100-120 °C:seen ja syötettäessä kattilaan polttoaine hajotetaan tasaiseksi pisarasuihkuksi polttoaineruiskun päässä sijaitsevalla levyllä. Käytettävä ruiskutusaine on yleensä 1-2 bar ja pisaroiden kokoa voidaan muuttaa muuttamalla polttolipeän lämpötilaa, jolloin muutetaan sen viskositeettia. (Huhtinen et al. 2000, 164)

Polttoaineen syöttämisen jälkeen lipeäpisanan palaminen tapahtuu kolmessa vaiheessa. Ensimmäisenä vaiheena on pisanan kuivuminen, jossa pisarassa oleva vesi alkaa haihtua pois. Kuivumisen alkuvaiheessa lipeäpisara paisuu ja sen lämpötila nousee noin 150 °C tienoille, jolla se pysyy koko kuivumisen ajanjakson. (Hupa & Hyöty 2002, 535)

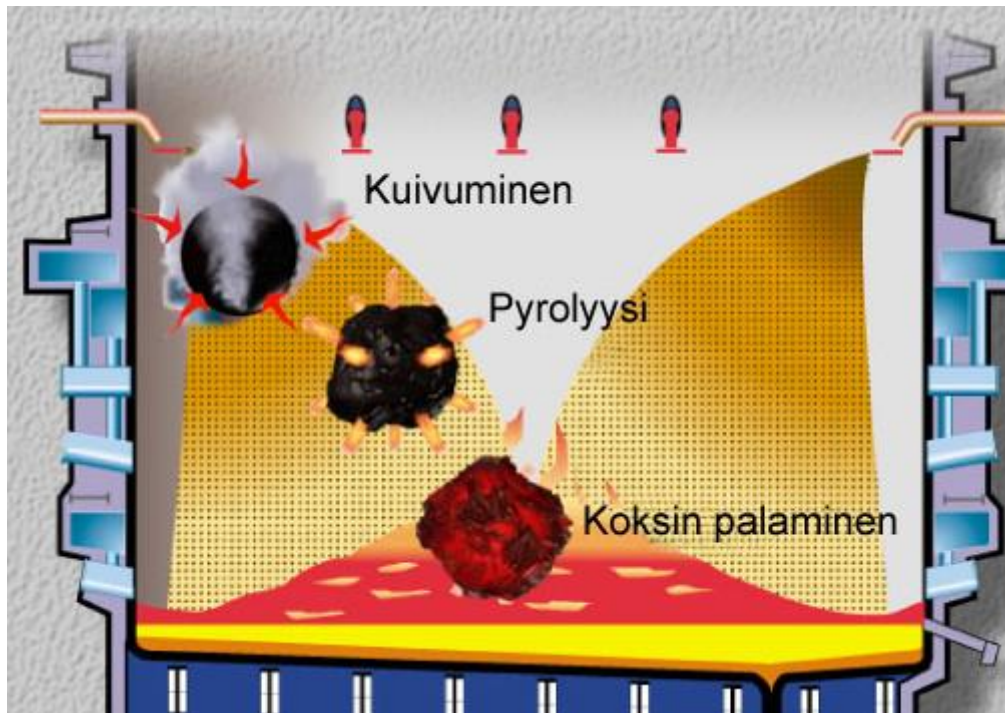
Lipeäpisanan kuivumisen jälkeen pisaraan syntyy keltainen liekki, joka osoittaa toisen vaiheen alkaneen. Toinen vaihe on nimeltään pyrolyysi, missä lipeäpisanan kuiva-aineesta vapautuu kaasutilaa noin 30 % erilaisina haihtuvina orgaanisina yhdisteinä sekä osa rikistä ja natriumista palaen välittömästi lipeäpisanan ympärillä. Pyrolyysivaiheessa lipeäpisara paisuu voimakkaasti, halkaisija kolminkertaistuu ja tilavuudesta tulee melkein 30-kertainen. (Hupa & Hyöty 2002, 535)

Pyrolyysivaiheen jälkeinen lipeäpisara sisältää enää vain hiiltä ja epäorgaanisia suoloja, joita kutsutaan koksijäännökseksi. Kolmantena palamisen vaiheena voidaankin pitää koksijäännöksen palamista, missä se palaa hapen vaikutuksesta hiilidioksidiksi ja hiilimonoksidiksi. Koksijäännöksen palamisen aikana samalla tapahtuu soodakattilan regeneroinnin kannalta tärkeä rikin pelkistyminen hiilen vaikutuksesta natriumsulfaatista natriumsulfidiksi. Itse pelkistymisreaktio vaatii palamisolosuhteiltaan vähähappiset olosuhteet. (Hupa & Hyöty 2002, 535-536)

Koksijäännöksen palamisen jälkeen sulapisarassa on jäljellä enää lähinnä epäorgaanisia ainesosia eli rikkiä ja natriumia. Rikki on suurimmaksi osaksi sulfidimuodossa ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ja ylimääräinen natrium, joka ei ole sitoutunut sulfidimuotoon, esiintyy natriumkarbonaatin muodossa ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Koksijäännöksestä syntyvä sula pyritään saamaan sularännien kautta ulos kattilasta ennen kuin sulapisara ehtii olla hapen kanssa kosketuksessa, jolloin pisanan sulfidi hapettuu takaisin sulfaatiksi ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). (Hupa & Hyöty 537-538)

Kattilaan syötettävän mustalipeän pisaroiden koolla on suuri merkitys palamisen onnistumiseen. Jos syötettävän pisanan koko on liian iso, kuivuminen ja pyrolyysivaihe ei ehdi tapahtua ennen kekoon menemistä. Vastaavasti, jos lipeäpisanan koko on liian pieni, se ei ehdi ollenkaan kekoon vaan tempautuu jo tulipesään tullessaan savukaasujen mukaan. (Huhtinen et al. 2000, 165)

Alla olevassa kuvassa 3 on havainnollistettu soodakattilan palamisen vaiheet kuvan avulla



**Kuva 3.** Palamisen vaiheet (KnowPulp-oppimisympäristö).

Regeneroiminen ja polttoliipeän syöttö tapahtuu soodakattilassa pelkistymisvyöhykkeessä, missä pidetään pelkistäviä olosuhteita. Tämän onnistumiseksi soodakattilaan syötetään primääri-ilmaa vain sen verran, että saadaan pohjalla olevan keon lämpötila pidettyä haluttuna, yleensä 1000–1100 °C. Tämä vaatii 30–40% primääri-ilmaa koko ilmämäärästä. Pelkistymisvyöhykkeelle tuodaan myös sekundääri-ilmaa, jotta saadaan poltettua keossa kaasuntuneet komponentit. (Huhtinen et al. 2000, 166)

Pelkistymisvyöhykkeen yläpuolista tilaa kutsutaan nimellä hapetusvyöhyke, missä on tarkoituksena saattaa pelkistymisvyöhykkeessä alkanut palaminen täydellisesti loppuun asti tuomalla sinne täydellisen palamisen varmistava yli-ilma. (Huhtinen et al. 2000, 166)

### 4.3 Tulipesässä muodostuvat kaasut

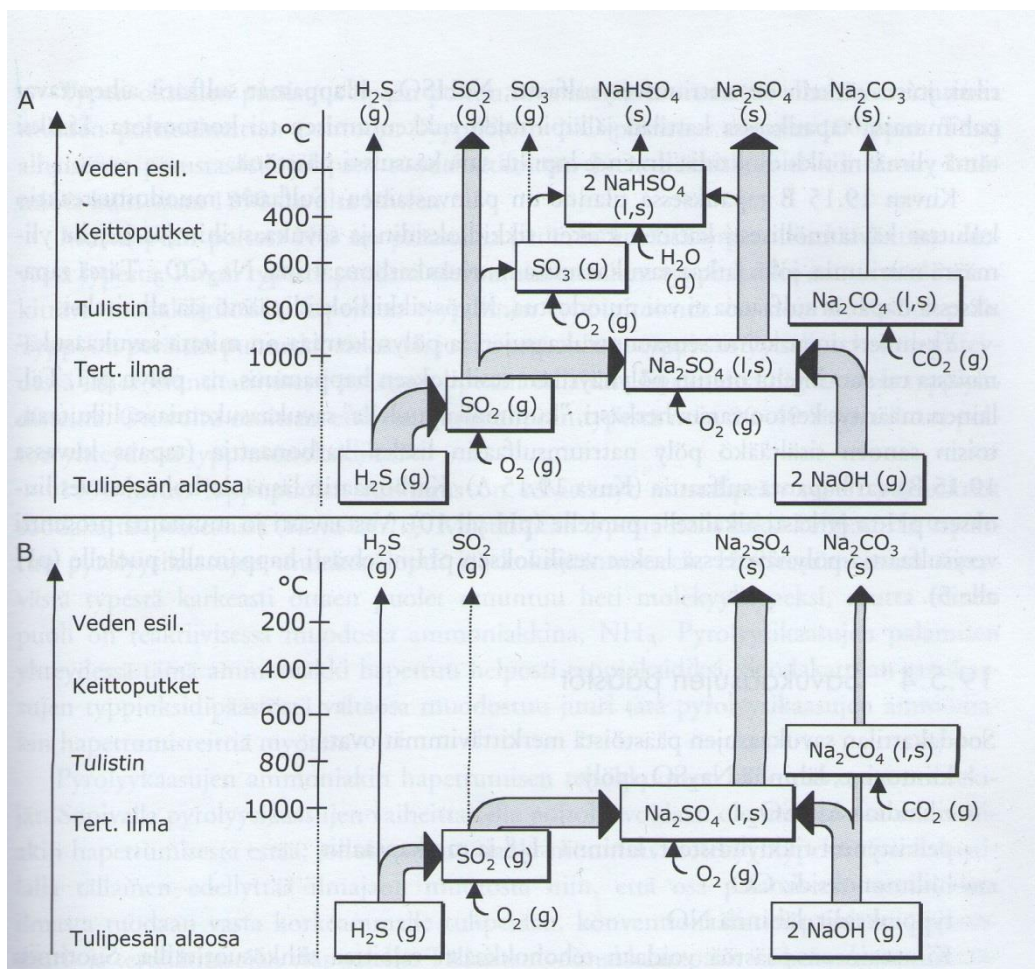
Soodakattilan tärkeimmän tehtävän eli kemikaalien regenerointi tapahtuu soodakattilan alaosassa. Alaosassa myös tapahtuu suuri osa kattilan haitallisten savukaasujen syntyemisestä. Ihanteellisessa prosessissa kaikki lipeän sisältämä epäorgaaninen natrium ja rikki siirtyisi keossa soodakattilasulaan natriumsulfidiksi ja natriumkarbonaatiksi, jolloin reduktioaste olisi 100 %. Todellisuudessa osa rikistä ja natriumista vapautuu keosta savukaasujen mukana natriumsulfaattipölynä ja rikkipitoisina kaasuina sekä osa rikistä tulee ulos sulfaattina. Natriumista saadaan suuri osa palautettua takaisin kemikaalikiertoon erottamalla se savukaasuvirrasta sähkösuodattimilla ja sekoittamalla se esimerkiksi takaisin polttolipeän joukkoon. (Hupa & Hyöty 2002, 540-542)

Rikistä se osa, joka vapautuu tulipesän alaosassa savukaasuihin on suurimmaksi osaksi rikkivetyä ( $H_2S$ ) ja karbonyylisulfidia ( $COS$ ). Natriumin osalta savukaasuihin vapautuu höyrymuodossa olevaa metallista natriumia ( $Na$ ) ja natriumhydroksidia ( $NaOH$ ). Rikin ja natriumin vapautuminen savukaasuihin on voimakkaasti riippuvainen tulipesän lämpötilasta ja itse polttolipeän sulfiditeetistä. Korkeilla tulipesän lämpötiloilla ja pienellä sulfiditeetillä savukaasuihin erottuu ainoastaan natriumia, jolloin rikin erottuminen jää pieneksi ja vastaavasti pienellä lämpötilalla ja korkealla sulfiditeetillä savukaasuihin natriumin erottuminen vähentyy ja rikin lisääntyy. (Hupa & Hyöty 2002, 543-544)

Rikin ja natriumin erottumista savukaasuihin kuvataan rikin ja natriumin välisellä moolisuhteella  $S/Na_2$ . Moolisuhteen ollessa yli 1, rikkiä erottuu enemmän kuin natriumia ja moolisuhteen ollessa alle yhden, natriumia erottuu enemmän kuin rikkiä. Se kumpaa erottuu enemmän tulipesästä savukaasuihin, natriumia vai rikkiä, kertoo, miksi lopputuotteet hapettuvat. (Hupa & Hyöty 2002, 544)

Molemmissa tapauksissa ensimmäisenä hapettuu rikkivety hapetusvyöhykkeelle tuodun tertiääri-ilman avulla rikkidioksidiksi ja osa rikkivedystä, mikä ei hapetu, muodostaa pelkistyneiden rikkiyhdisteiden pääkomponentin. Hapetuksen täydellisyys on pitkälti riippuvainen tertiääri-ilman ja savukaasujen sekoittumisesta. Tästä reaktiosta muodostunut rikkidioksidi reagoi natriumista peräisin olevien yhdisteiden kanssa muodostaen hapetusvyöhykkeellä natriumsulfaattihiukkasia. (Hupa & Hyöty 2002, 544-545)

Seuraavat savukaasujen kemialliset reaktiot ovat riippuvaisia savukaasujen rikin ja natriumin määristä. Tapauksessa missä moolisuhde on yli 1, kaikki natrium on sitoutunut sulfaattiksi, jolloin rikkidioksidi pääsee tulipesästä vapaasti rikkipäästöinä. Kaikki rikkidioksidi ei välttämättä pääse päästönä sellaisenaan ilmaan. Osa rikkidioksidista voi muuntautua osin rikkitrioksidiksi, joka vielä voi muuntautua sulfaattipölyn tarttuviksi happamiksi sulfaateiksi, jotka aiheuttavat kattilan jälkipintojen tukkeutumista ja korroosiota. Tapauksessa missä moolisuhde on alle 1, on enemmän natriumia käytettävissä, jolloin sulfaatin muodostusreaktio kuluttaa käytännössä kaiken rikkidioksidin. Savukaasuihin muodostuu ainoastaan natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Alla olevassa kuvassa 4 on havainnollistettu, miten kaasumaiset päästöt muodostuvat moolisuhteen ollessa yli 1 (A) ja vastaavasti moolisuhteen ollessa alle 1 (B). (Hupa & Hyöty 2002, 545-546)



**Kuva 4.** Savukaasujen muodostuminen kahdella eri moolisuhteella (Hupa & Hyöty 2002, 545).

#### 4.4 Vedenkierto soodakattilassa

Soodakattilat ovat luonnonkierrolla toimivia kattiloita eli veden kierto perustuu veden tiheyseroihin. Kattilaan tuleva vesi syötetään syöttövesisäiliöstä ensimmäisenä pystymalliseen syöttöveden esilämmittimeen. Syöttöveden esilämmitin toimii vastavirtaan savukaasun kanssa. Vesi tuodaan kattilaan kylmimmässä savukaasuvyöhykkeessä ensimmäisen esilämmitinpaketin alaosaan, josta vesi virtaa lämmittimen yläosaan ja sieltä seuraavan paketin alaosaan. Savukaasut vastaavasti kulkevat lämmittimessä ylhäältä alas. Syöttöveden esilämmittimissä lämmennyt vesi johdetaan seuraavaksi kattilan lieriöön, mistä vesi valuu alas laskuputkia pitkin kattilan pohjalle, keitto-osalle ja mahdollisesti myös verhoputkistoille, jos verho on käytössä. Vesi palaa takaisin lieriöön höyrynä, jolloin se seuraavaksi jatkaa matkaa kohti tulistimia. (Huhtinen et al. 2000, 166-168)

#### 4.5 Soodakattilan likaantuminen

Soodakattilalla on taipumus likaantua ja tukkeutua ajan kuluessa aloituksesta, jonka jälkeen lika ja tukkeutuma täytyy poistaa kattilasta vesipesemällä se. Kattilan likaantumisen aiheutuva tukkeutumisen puhdistaminen vaatii kattilan alasajon ja tämän jälkeen takaisin ylösajon. Näiden prosessien aikana kattilan tuottamat ilmanpäästöt voivat olla merkittäviä tarkastellessa kokonaispäästöjä pitkällä aikavälillä. (Juvonen 2004, 50)

Soodakattilan likaantuminen aiheutuu savukaasujen sisältämästä likaavan pölyn tarttumisen lämmönsiirtopinnoille. Savukaasujen likaava pöly koostuu kahdesta eri jakeesta: tulipesästä karanneista lipeäpisaroista eli niin sanotuista carry-over hiukkasista ja mustalipeän sisältämistä epäorgaanisista kemikaaleista, jotka ovat tulipesässä pelkistymisreaktioissa pelkistyneet alkaleiksi yhdisteiksi ja höyrystymisen kautta tiivistyneet pölyn joukkoon (Hupa & Hyöty 2002, 549-550)

Lämmönsiirtopinnoille tarttuvan pölyn määrään lähinnä vaikuttaa pölyn sulamiskäyttäytyminen, joka on taas yhteydessä kloorin ja kaliumin määrään lipeässä. Kloorin ja kaliumin höyrystymispaineet ovat tulipesässä korkeampia kuin natriumin ja muiden yhdisteiden, joten kloori ja kalium rikastuvat yksinomaan kaliumkloridina (KCl) ja natriumkloridina (NaCl). Nämä haitalliset kemikaalit alentavat tuhkan sulamispistettä, jolloin



tuhka pääsee sulamaan normaalia alhaisemmassa lämpötilassa lämmönsiirtopinnoille. (Hupa & Hyöty 2002, 551-552)

Karanneiden lipeäpisaroiden likaavuutta esiintyy enimmäkseen tulistinalueella, missä savukaasuilla on varsin alhainen nopeus, mikä edesauttaa lipeäpisaroitten eroamista savukaasuista ja jäämistä kiinni tulistimien pinnoille. Tulistinalueella likakerros estää lämmön siirtymisen tulistettuun höyryyn, joten tulistimien likaantuminen huomataan ensimmäisenä tulistetun höyryn loppulämpötilan pienentymisellä. (Vakkilainen 2005, 9-2)

Tiivistyneen pölyn likaavuutta esiintyy yleensä kylmemmillä lämpöpinnoilla, keittosalla ja syöttövedenesilämmittimissä. Höyrystinosan tukkeutuminen on nykyaikaisten soodakattiloiden ongelma, mikä voi aiheutua muun muassa tuhkan sulamispisteen alenemisesta, lisääntyneestä kloorin määrästä ja liian kuumien savukaasujen pääsemisestä höyrystinosaan. (Vakkilainen 2005, 9-1-9-3)

Kattilan lämmönsiirtopintojen likaantuminen voidaan todeta savukaasun ja höyryn/veden lämpötilaerolla. Jos savukaasun lämpötila ei pienene tai höyryn nouse, voidaan todeta lämmönsiirtopintojen likaantuneen, joka estää lämmön siirtymisen. Toinen tapa mitata kattilan likaantumista on mitata paine-eroa lämmönsiirtopinnan yli. Kun kattila alkaa likaantua, savukaasukanava kapenee lämmönsiirtopintojen kohdalta, jolloin savukaasujen virtausnopeus kasvaa ja paine-ero lämmönsiirtopinnan yli kasvaa. (Vakkilainen 2005, 9-1-9-2)

## 5 SOODAKATTILOIDEN PÄÄSTÖT JA NIIDEN MUUTTUMISEN TARKASTELUAJANJAKSON AIKANA

Soodakattila on sellutehtaan suurin ilmanpäästöjen aiheuttaja, jonka tuottamat päästöt voidaan jakaa kattilan iän, mustalipeän kuiva-aineen ja polttokapasiteettiin mukaan. (Vakkilainen 2005, 11-1). Soodakattilan savukaasujen päästöistä merkittävimmät ovat rikkidioksidipäästöt ( $SO_2$ ), typenoksidipäästöt ( $NO_x$ ), pelkistyneet rikkiyhdisteet (TRS), hiilimonoksidi (CO) ja kiintoainepäästöt (Hupa & Hyöty 2002, 546).

Tällä hetkellä soodakattiloille on raja-arvot ainoastaan seuraaville ilmanpäästöille: rikkidioksidille, pelkistyneille rikkiyhdisteille, typenoksidipäästöille ja hiukkasille. Soodakattilan ilmanpäästöjen raja-arvot ilmaistaan yleisemmin yksiköissä  $mg/m^3n$  eli milligrammaa normaalikuutiota kohden tai  $kg/ADt$  eli kiloa kuivattua sellutonnaa kohden. (Ojanen Pekka 2011, 30-32)

Tässä osiossa käsitellään, kuinka soodakattilassa lipeän kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa rikkidioksidipäästöihin, typenoksidipäästöihin ja TRS päästöihin. Tähän osioon on saatu EIPPCP (The European Integrated Pollution Prevention And Control Bureau) keräämä data soodakattiloiden ilmanpäästöistä vuodelta 2001 ja vuodelta 2010, joita verrataan toisiinsa ja selvitetään, onko tilanne muuttunut mihinkään suuntaan 9 vuoden aikana. Hiilimonoksidin osalta päästöjä tarkastellaan vuoden 2010 arvoilla, mutta vertaillaan ainoastaan kattilan käynnistymisvuoteen.

### 5.1 Rikkidioksidi

Rikkidioksidi on hapan kaasu, joka syntyy hapen ja rikin välisellä reaktiolla poltettaessa rikkiä sisältävää polttoainetta reaktioyhtälön 4 mukaan.



Soodakattilan rikkidioksidipäästöjen synty on kuvattu aikaisemmin ja rikkidioksidin päästöjen suuruuteen vaikutti rikin ja natriumin välinen moolisuhde savukaasussa. Rikkidioksidipäästöjä voidaan tarvittaessa vähentää myös savukaasukanavan jälkeisillä savukaasupesureilla sekä suurentamalla lipeän kuiva-ainepitoisuutta, jolloin kaikki polttoaineen rikki sitoutuu soodasulaan ja savukaasujen pölyyn (Hupa & Hyöty 2002, 546).

Seuraavaksi tarkastellaan, onko eri kuiva-aineilla käyvien tehtaiden soodakattiloiden savukaasupäästöjen rikkidioksidimäärässä minkäänlaisia eroavaisuuksia. Taulukkoon 1 on koottu EIPPCP:n saadusta materiaalista eri tehtaat kuiva-aineen mukaan ja saadut rikkidioksidipäästöt kuivattua sellutonnia kohden. Taulukkoon 2 on laskettu keskimääräiset arvot rikkidioksidipäästöistä eri kuiva-aineluokkiin.

**Taulukko 1.** Tarkasteltavat tehtaat ja siellä käytettävän polttolipeän kuiva-aine ja soodakattilan tuottamat rikkidioksidipäästöt (EIPPCB 2011).

| Tehdas            | Lipeän kuiva-aine [%] | SO <sub>2</sub> [kg/ADt] |
|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| UPM Kymi          | 82                    | 0,005                    |
| UPM Pietarsaari   | 82                    | 0,020                    |
| MB Kemi           | 82                    | 0,030                    |
| MB Joutseno       | 81                    | 0,090                    |
| Stora Sunila      | 80                    | 0,007                    |
| Stora Sunila      | 80                    | 0,007                    |
| Skoghall          | 80                    | 0,110                    |
| Zellstoff Pöls    | 79                    | 0,017                    |
| UPM Kaukas        | 78                    | 0,011                    |
| MB Rauma          | 78                    | 0,290                    |
| Stora Veitsiluoto | 77                    | 0,030                    |
| Mönsterås         | 77                    | 0,010                    |
| Stora Varkaus     | 75                    | 0,060                    |
| Mondi Frantschach | 75                    | 0,150                    |
| Östrand           | 74                    | 0,140                    |
| Stora Enocell     | 73                    | 0,013                    |
| Stora Imatra      | 73                    | 0,020                    |
| Stora Imatra      | 73                    | 0,020                    |
| Iggesund          | 73                    | 0,100                    |

| Tehdas        | Lipeän kuiva-aine [%] | SO <sub>2</sub> [kg/ADt] |
|---------------|-----------------------|--------------------------|
| Karlsborg     | 73                    | 0,001                    |
| Bäckhammar    | 73                    | 0,160                    |
| Aspa          | 73                    | 0,140                    |
| Varö          | 72                    | 0,025                    |
| Smurfit kappa | 72                    | 0,006                    |
| Frövi         | 72                    | 0,075                    |
| Munksund      | 72                    | 0,055                    |
| Vallvik       | 71                    | 0,012                    |
| Mörrum        | 70                    | 0,100                    |
| MB Äänekoski  | 70                    | 0,220                    |
| Stora Oulu    | 70                    | 0,026                    |
| Obbola        | 69                    | 0,130                    |
| Korsnäs Gävle | 69                    | 0,020                    |
| Gruvön        | 69                    | 0,003                    |
| Billingsfors  | 68                    | 0,370                    |

**Taulukko 2.** Soodakattiloitten keskimääräiset päästöt eri kuiva-aineluokissa (EIPPCB 2011).

| Kuiva-aine [%] | Tehtaitten lukumäärä [kpl] | Keskimääräinen päästö [kg/ADt] |
|----------------|----------------------------|--------------------------------|
| 68-71          | 8                          | 0,110                          |
| 72-75          | 14                         | 0,069                          |
| 76-79          | 5                          | 0,072                          |
| 80-85          | 7                          | 0,040                          |

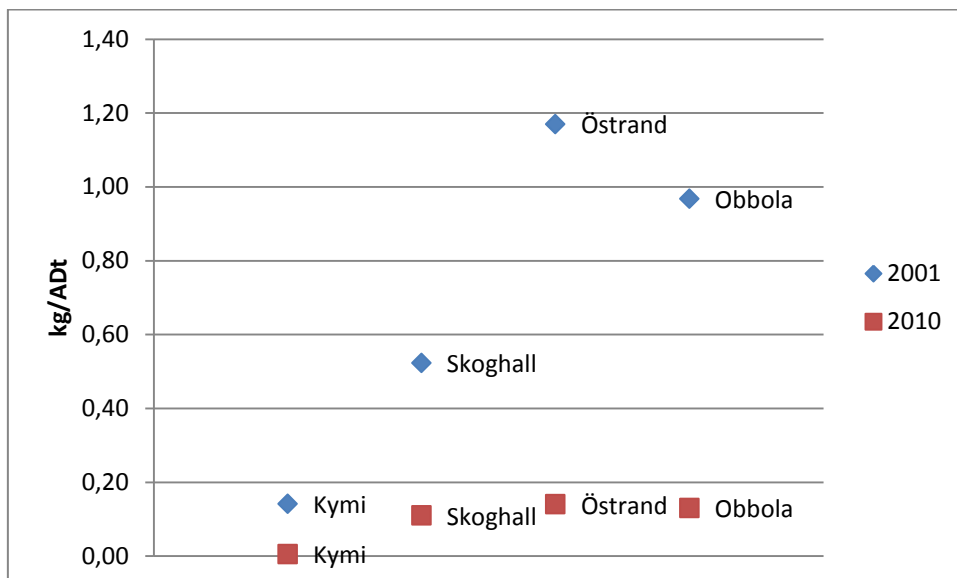
Taulukosta 2 voi huomata, että nostamalla polttoliipeän kuiva-aine alle 70 %:sta yli 72 %:iin saavutetaan 37,4 prosentin vähenemä rikkidioksidipäästöissä. Mentäessä tästä 76–79 prosentin kuiva-aineille vähennystä ei ole huomattavissa tämän työn tehtailla, vastaavasti rikkidioksidipäästö on vähän lisääntynyt. Tehtaat, jotka polttavat liipeän yli 80 %, kuiva-aineessa rikkidioksidipäästöt ovat melkein olemattomat. Näiden tehtaiden keskimääräisiä lukuja katsomalla saavutetaan 63 prosentin vähenemä rikkidioksidipäästöissä nostamalla liipeän kuiva-ainepitoisuutta 70 %:in tienoilta 80 %:iin. Todellisuudessa rikkidioksidin päästöjen vähennys on tapauskohtaisempi ja mahdollisesti suurempi.

Neljä tehdasta on uusinnut soodakattilan 2000-luvulla ja seuraavaksi tilannetta tarkastellaan vuoden 2001 päästöihin nähden. Taulukossa kolme on näiden neljän tehtaan soodakattiloiden rikkidioksidipäästöt vuodelta 2001 ja päästöt kattiloiden uusimisen jälkeen vuodelta 2010.

**Taulukko 3.** Tehtaiden rikkidioksidipäästöt ennen ja jälkeen kattilan uusimisen (EIPPCB 2011).

| Tehdas   | SO <sub>2</sub> 2001<br>[kg/ADt] | SO <sub>2</sub> 2010<br>[kg/ADt] | Vähennys<br>[kg/ADt] | Vähennys<br>[%] |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------|
| UPM kymi | 0,141                            | 0,005                            | 0,136                | 96,453          |
| Skoghall | 0,523                            | 0,110                            | 0,413                | 78,967          |
| Östrand  | 1,169                            | 0,140                            | 1,029                | 88,023          |
| Obbola   | 0,967                            | 0,130                            | 0,837                | 86,556          |

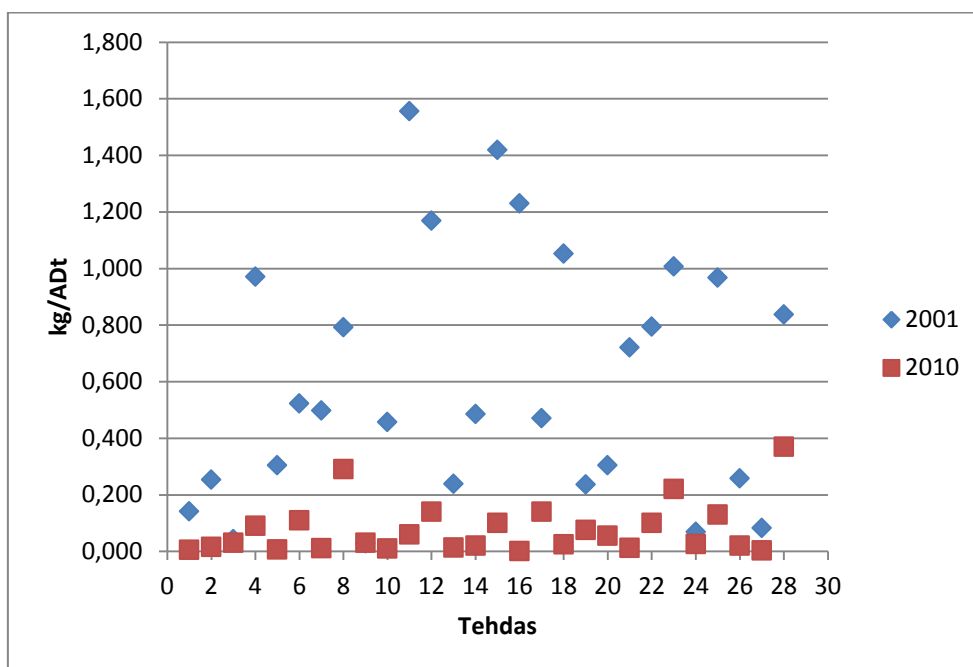
Tulosta havainnollistaa kaavio 1, jossa on tehtaiden rikkidioksidipäästöt molemmilta vuosilta. Punaisella merkatut pisteet ovat vuodelta 2010 ja sinisellä vuodelta 2001.



**Kaavio 1.** Tehtaiden päästöt vuonna 2001 ja 2010 (EIPPCB 2011).

Kaikki tehtaalla, jotka ovat tehneet soodakattilan uusimisen, ovat saavuttaneet merkittävät vähennykset rikkidioksidin osalta päästöissä. Kymin tehdas on vähentänyt rikkidioksidipäästöjä 96 prosenttia, Skoghall 79 prosenttia, Östrand 88 prosenttia ja Obbola 87 prosenttia.

Seuraavaksi tarkastellaan, miten tilanne on muuttunut kaikilla tarkasteltavilla tehtailla tarkasteluajanjakson aikana. Kaavioon 2 on koottu soodakattiloitten rikkidioksidipäästöt kuivattua sellutonnaa kohden vuodelta 2001 ja vuodelta 2010.



**Kaavio 2.** Eri tehtaiden rikkidioksidipäästöt kuivattua sellutonnaa kohden (EIPPCB 2011).

Vuonna 2001 keskimääräinen rikkidioksidipäästö oli 0,604 kg SO<sub>2</sub>/ADt ja vuonna 2010 keskimääräinen päästö oli 0,0753 kg SO<sub>2</sub>/ADt. Keskimäärin rikkidioksidipäästöt ovat vähentyneet soodakattiloilla noin 88 prosenttia, mikä on varsin hyvä tulos. Yksi syy tähän tulokseen on neljän soodakattilan uusiminen, jolla on ollut vaikutusta kyseisten tehtaiden rikkidioksidipäästöjen huomattavaa vähenemiseen.

## 5.2 Typenoksidit

Mitattaessa kattiloiden typenoksidipäästöjä puhutaan yleensä vain monoksidien ja dioksidien yhteenlasketuista määristä eli NO<sub>x</sub>-päästöistä (Huhtinen et al. 1994, 92). Soodakattilan typenoksidipäästöt aiheutuvat mustalipeän poltosta, jolloin mustalipeään sitoutunut typpi muuntautuu typpimonoksidiksi (Hupa & Hyöty 2002, 547). Suurin osa soodakattilan typenoksidipäästöistä on typpimonoksidia, joka ilmaan joutuessa hapettuu happamaksi typpidioksidiksi (Vakkilainen 2005, 12-3).

Soodakattilan typenoksidipäästöt ovat riippuvaisia sellunkeitossa käytetystä puusta, sillä lehtipuut sisältävät enemmän typpeä, jolloin niistä tuleva mustalipeä tuottaa enemmän typenoksidipäästöjä kuin mäntypuusta. Typenoksidipäästöt ovat myös riippuvaisia polt-

tolipeän kuiva-aineesta, kattilassa poltettavista vahvoista ja laimeista hajukaasuista sekä siitä, kuinka hyvin palamisilma on sekoittunut tulipesässä. (Vakkilainen 2005, 12-4)

Seuraavaksi tarkastellaan lipeän kuiva-aineen vaikutusta typenoksidipäästöihin 28 tehtaalla. Alla olevassa taulukossa 4 on lueteltu tehtaiden NO<sub>x</sub> päästöt tehtaalla poltettavan lipeän kuiva-ainepitoisuuden mukaan. Taulukossa on myös mukana keitossa käytettävien mäntypuiden ja havupuiden osuudet.

**Taulukko 4.** Tehtaiden NO<sub>x</sub> päästöt sekä sellussa käytettävien puiden osuudet (EIPPCB 2011).

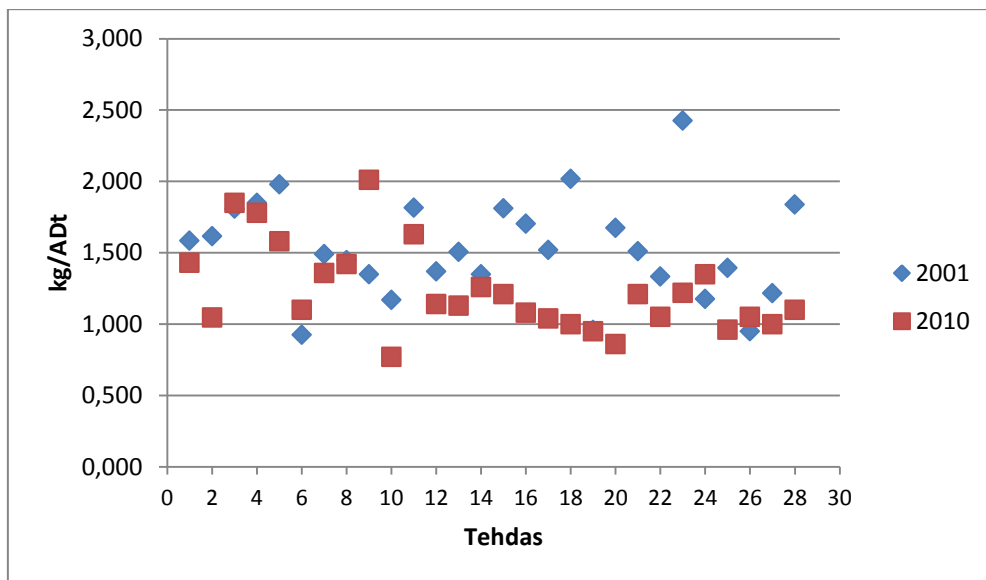
| Tehdas            | Mäntypuun osuus [%] | Havupuun osuus [%] | Lipeän kuiva-aine [%] | NO <sub>x</sub> [kg/ADt] |
|-------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| UPM Kymi          | 38                  | 62                 | 82                    | 1,43                     |
| UPM Pietarsaari   | 52                  | 48                 | 82                    | 1,05                     |
| MB Kemi           | 65                  | 35                 | 82                    | 1,85                     |
| MB Joutseno       | 100                 | 0                  | 81                    | 1,78                     |
| Stora Sunila      | 100                 | 0                  | 80                    | 1,58                     |
| Stora Sunila      | 100                 | 0                  | 80                    | 1,58                     |
| Skoghall          | 100                 | 0                  | 80                    | 1,10                     |
| Zellstoff Pöls    | 100                 | 0                  | 79                    | 1,71                     |
| UPM Kaukas        | 60                  | 40                 | 78                    | 1,36                     |
| MB Rauma          | 100                 | 0                  | 78                    | 1,42                     |
| Stora Veitsiluoto | 35                  | 65                 | 77                    | 2,01                     |
| Mönsterås         | 79                  | 21                 | 77                    | 0,77                     |
| Stora Varkaus     | 60                  | 40                 | 75                    | 1,63                     |
| Mondi Frantschach | 100                 | 0                  | 75                    | 1,25                     |
| Östrand           | 100                 | 0                  | 74                    | 1,14                     |
| Stora Enocell     | 62                  | 38                 | 73                    | 1,13                     |
| Stora Imatra      | 45                  | 55                 | 73                    | 1,26                     |
| Stora Imatra      | 45                  | 55                 | 73                    | 1,26                     |



| Tehdas        | Mäntypuun osuus [%] | Havupuun osuus [%] | Lipeän kuiva-aine [%] | NO <sub>x</sub> [kg/ADt] |
|---------------|---------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| Iggesund      | 59                  | 41                 | 73                    | 1,21                     |
| Karlsborg     | 97                  | 3                  | 73                    | 1,08                     |
| Bäckhammar    | 98                  | 2                  | 73                    | 0,90                     |
| Aspa          | 100                 | 0                  | 73                    | 1,04                     |
| Varö          | 100                 | 0                  | 72                    | 1,00                     |
| Smurfit kappa | 69                  | 31                 | 72                    | 0,90                     |
| Frövi         | 25                  | 75                 | 72                    | 0,95                     |
| Munksund      | 80                  | 20                 | 72                    | 0,86                     |
| Vallvik       | 100                 | 0                  | 71                    | 1,21                     |
| Mörrum        | 80                  | 20                 | 70                    | 1,05                     |
| MB Äänekoski  | 44                  | 56                 | 70                    | 1,22                     |
| Stora Oulu    | 100                 | 0                  | 70                    | 1,35                     |
| Obbola        | 0                   | 100                | 69                    | 0,96                     |
| Korsnäs Gävle | 80                  | 20                 | 69                    | 1,05                     |
| Gruvön        | 75                  | 25                 | 69                    | 1,00                     |
| Billingsfors  | 85                  | 25                 | 68                    | 1,10                     |

Taulukosta huomataan, että lipeän kuiva-ainepitoisuuden nostolla on vaikutuksia typenoksidipäästöihin nostavasti. Tehtaat, jotka polttavat mustalipeän kuiva-ainepitoisuudessa 68–71 %, typenoksidipäästöt sellutonna kohden ovat keskimäärin 1,0 kg/ADt. Tehtaat, joilla on kuiva-aine 72–75 %, typenoksidipäästöt ovat keskimäärin 1,115 kg/ADt. Tehtaat, jotka polttavat lipeän kuiva-aineessa 76–79 %, typenoksidipäästöt ovat keskimäärin 1,454 kg sellutonna kohden ja tehtaat, jotka käyttävät kuiva-aineena 80–85%, typenoksidipäästöt ovat 1,48 kg/ADt.

Seuraavaksi tarkastellaan, onko tilanne muuttunut tarkasteluajanjakson aikana typenoksidipäästöjen osalta. Kaavioon 4 on koottu eri tehtaiden soodakattiloiden typenoksidipäästöt kuivattua sellutonna kohden vuosilta 2001 ja 2010.



**Kaavio 4.** Eri tehtaiden typenoksidipäästöt vuosilta 2001 ja 2010 (EIPPCB 2011).

Keskimääräisesti typenoksidipäästöjä vuonna 2001 oli 1,529 kg/ADt ja vuonna 2012 oli 1,24 kg/ADt. Typenoksidit ovat kuitenkin vähentyneet keskimäärin 0,289 kg/ADt eli 19 prosenttia koko tarkasteluajanjakson aikana eli 9 vuodessa.

### 5.3 Pelkistyneet rikkiyhdisteet

Pelkistyneet rikkiyhdisteet eli TRS kaasut (Total Reduced Sulphur), joita ovat rikkivety, metyylimerkaptani, dimetyylisulfidia ja dimetyylidisulfidia. Niitä muodostuu sellutehtailla tilanteissa, joissa tehtaallaan lipeäpitoiset aineet joutuvat kosketuksiin ilman kanssa. Kyseisiä rikkiyhdisteitä muodostuu myös silloin, kun soodakattilan tulipesässä palaminen ei ole täydellistä esimerkiksi sen tähden, että tulipesässä on liian kylmä lämpötila tai palamisilma sekoittuu siellä huonosti. Ilman ja lipeäpitoisten aineiden hajukaasut, mm. säiliöhöngät, hävitetään sellutehtaalla polttamalla soodakattilassa tai erillisissä hajukaasukattiloissa. (Vakkilainen 2005, 12-1-12-2)

Ensimmäisenä tarkastellaan, onko eri tehtaiden lipeän kuiva-aineilla vaikutusta TRS päästön määrään. Taulukkoon 5 on lueteltu TRS päästöt soodakattilalla käytettävän lipeän kuiva-ainepitoisuuden mukaan.

**Taulukko 5.** Tehtaiden TRS päästöt lipeän kuiva-ainepitoisuuden mukaan sekä kattilan käynnistymisvuosi (EIPPCB 2011).

| Tehdas            | Soodakattilan käynnistysvuosi<br>[a] | Lipeän kuiva-aine<br>[%] | TRS<br>[kg/ADt] |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------|
| UPM Kymi          | 2008                                 | 82                       | 0,001           |
| UPM Pietarsaari   | 2004                                 | 82                       | 0,001           |
| MB Kemi           | 1990                                 | 82                       | 0,017           |
| MB Joutseno       | 1998                                 | 81                       | 0,002           |
| Stora Sunila      | 1965                                 | 80                       | 0,003           |
| Stora Sunila      | 1988                                 | 80                       | 0,003           |
| UPM Kaukas        | 1991                                 | 78                       | 0,029           |
| MB Rauma          | 1996                                 | 78                       | 0,010           |
| Stora Veitsiluoto | 1977                                 | 77                       | 0,003           |
| Stora Varkaus     | 1980                                 | 75                       | 0,020           |
| Mondi Frantschach | 1972                                 | 75                       | 0,080           |
| Stora Enocell     | 1992                                 | 73                       | 0,006           |
| Stora Imatra      | 1987                                 | 73                       | 0,010           |
| Stora Imatra      | 1992                                 | 73                       | 0,010           |
| Iggesund          | 1967                                 | 73                       | 0,010           |
| Karlsborg         | 1979                                 | 73                       | 0,0003          |
| Frövi             | 1969                                 | 72                       | 0,035           |
| MB Äänekoski      | 1985                                 | 70                       | 0,007           |
| Stora Oulu        | 1988                                 | 70                       | 0,012           |
| Korsnäs Gävle     | 1988                                 | 69                       | 0,010           |
| Gruvön            | 2000                                 | 69                       | 0,002           |
| Billingsfors      | 1976                                 | 68                       | 0,400           |

Taulukkoon 6 on laskettu keskimääräiset TRS päästöt eri kuiva-aineluokissa joihin tehtaat on jaoteltu.

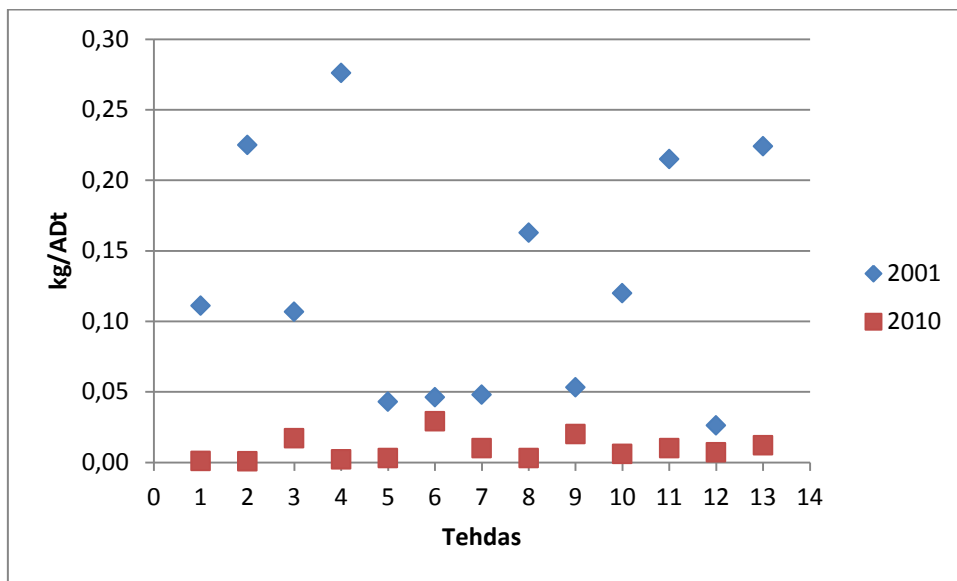
**Taulukko 6.** Päästöjen keskimääräiset arvot eri kuiva-aineluokissa (EIPPCB 2011).

| Kuiva-aine [%] | Tehtaitten lukumäärä [kpl] | Keskimääräinen päästö [kg/adt] |
|----------------|----------------------------|--------------------------------|
| 68–71          | 5                          | 0,086                          |
| 72–75          | 9                          | 0,020                          |
| 76–79          | 3                          | 0,014                          |
| 80–85          | 6                          | 0,005                          |

Taulukosta 6, huomataan että kuiva-aineen nostaminen vaikuttaa vähentävästi TRS päästöihin. Näitä lukuja katsoessa huomaa, että tehtaat, jotka käyvät lipeän kuiva-aineilla 68–71 %, saavuttaisivat melkein 95 prosentin vähennyksen TRS päästöissä, jos nostaisivat kuiva-aineen 80 %:iin. Vastaavasti vähennyksen määrä olisi 83 prosenttia, jos nosto olisi ainoastaan 76-79 %:in väliin ja 77 prosenttia, jos nosto olisi ainoastaan tasolle 72-75 %:iin.

Seuraavaksi tarkastellaan TRS päästöjen muuttumista tarkasteluajanjakson aikana. Pelkistyneitä rikkiyhdisteitä on vertailtu ainoastaan 13 suomalaisella tehtaalla johtuen siitä, ettei muilta tehtailta ole saatu pelkistyneiden rikkiyhdisteiden tilastoa vuodelta 2001.

Kaaviossa 5 pelkistyneet rikkiyhdisteet vuodelta 2001 on merkattu sinisellä ja vuodelta 2010 punaisella.



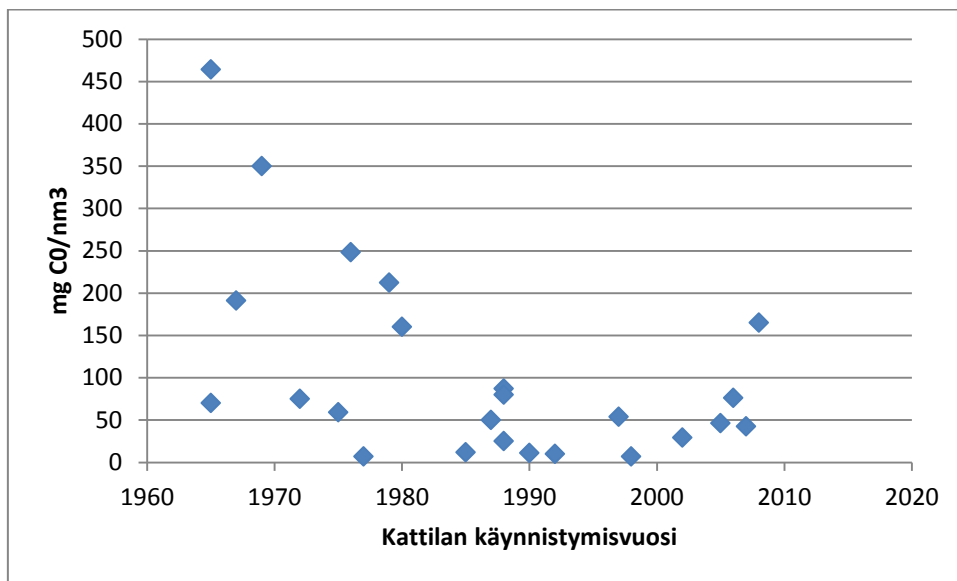
**Kaavio 5.** TRS päästöt vuodelta 2001 ja 2010 (EIPPCB 2011).

Vuonna 2001 pelkistyneitten rikkiyhdisteitten keskimääräinen määrä oli 0,127 kg/ADt ja vuonna 2010 puolestaan 0,0096 kg/ADt. Pelkistyneet rikkiyhdisteet ovat vähentyneet Suomen tehtailla 9 vuodessa keskimäärin yli 92 prosenttia.

## 5.4 Häkä

Häkäpäästöt aiheutuvat siitä, kun mustalipeää poltetaan hyvin alhaisella yli-ilmalla, jolloin palaminen ei ole täydellistä. Kasvattamalla yli-ilmamäärää häkäpäästöt vähentyvät mutta vastaavasti NO<sub>x</sub>- ja TRS- päästöt alkavat kasvaa, joten on tyypillistä ajaa häkäpäästöjä muutamalla sadalla ppm, jolloin muut päästöt ovat pienempiä. (Vakkilainen 2005, 12-3)

Soodakattilan lipeän kuiva-ainepitoisuuden nostolla ei ole huomattu olevan alentavia vaikutuksia häkäpäästöjen muodostumiselle (Vakkilainen 2005, 11-3). Tässä työssä tarkastellaan vuoden 2010 datasta kattilan käynnistymisvuoden vaikutusta häkäpäästöihin. Kaaviossa 6 on vuoden 2010 CO päästöt esitetty kattilan käynnistymisvuoden mukaan. Päästöt ovat yksikössä mg/nm<sup>3</sup>.



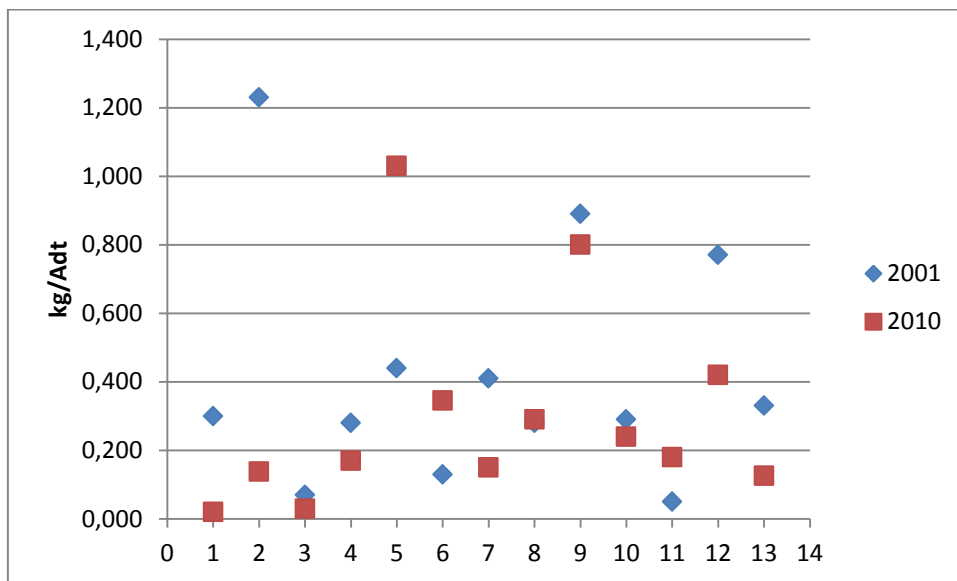
**Kaavio 6.** Vuoden 2010 häkäpäästöt kattilan käynnistymisvuoden mukaan (EIPPCB 2011).

Kaaviosta huomaa, että suurimmat häkäpäästöt tuottaneista kattiloista suurin osa on käynnistynyt ennen 1980-lukua. Kattilat, jotka ovat käynnistyneet ennen vuotta 1980, häkäpäästöjen keskimääräinen arvo on  $184 \text{ mg/nm}^3$  ja vastaavasti kattiloiden, jotka ovat käynnistyneet tämän vuoden jälkeen, keskimääräinen arvo on  $50 \text{ mg/nm}^3$ . Päästöjen vähennysmäärä vuoden 1980 jälkeen häkäpäästöjen osalta on noin 73 prosenttia.

## 5.5 Hiukkaspäästöt

Hiukkaspäästöillä tarkoitetaan yleisesti partikkeleja, joiden kokoluokka on  $\text{PM}_{10}$  ja  $\text{PM}_{2,5}$  eli hiukkasia, joiden halkaisija on enintään 10 tai 2,5 mikrometriä. Pienemmässä kokoluokassa olevat hiukkaset eli  $\text{PM}_{2,5}$  voivat joutua suoraan ihmisen verenkiertoon hengitettynä, joten nämä ovat vaarallisempia kuin suuremmassa kokoluokassa olevat hiukkaset. Soodakattilasta muodostuvat hiukkaset kuuluvat kokoluokkaan  $\text{PM}_{2,5}$ . (Vakkilainen 2005, 12-8)

Kaaviossa 7 on kuvattu 13 tehtaan hiukkaspäästöt vuosilta 2001 ja 2010. Sinisellä merkatut pisteet ovat vuoden 2001 arvot ja punaisella merkatut vuoden 2010 arvot.



**Kaavio 7.** Hiukkaspäästöt vuodelta 2001 ja 2010 (EIPPCB 2011).

Keskimääräinen hiukkaspäästö 13 tehtaan osalta vuonna 2001 oli 0,421 kg/ADt ja vuonna 2010 samoilla tehtailla keskimääräinen arvo oli 0,303 kg/ADt. Hiukkaspäästöt ovat vähentyneet keskimäärin 28 prosenttia kuluvan jakson aikana. Kaaviosta 7 näkee, että muutamaa tehdasta lukuun ottamatta kaikilla tehtailla hiukkaspäästöt ovat vähentyneet.

## 6 YHTEENVETO

Tässä työssä kuvattiin soodakattilan tulipesän palamisen vaiheet ja niissä muodostuvat kaasumaiset päästöt sekä esiteltiin lyhyesti vedenkiertoa soodakattilassa ja sen likaantumisen syitä ja vaikutuksia. Työssä esiteltiin myös lyhyesti, kuinka soodakattila toimii yhtenä osana sulfaattisellutehdasta.

Tämän kandidaatin työn tarkoituksena oli tarkastella soodakattiloiden ilmanpäästöjen kehittymistä vuodesta 2001 vuoteen 2010. Ilmanpäästöjä tarkasteltiin rikkidioksidin, typenoksidien, pelkistyneiden rikkiyhdisteiden sekä häkä- ja hiukkaspäästöjen osalta vertaamalla vuoden 2001 lukuja vuoden 2010 lukuihin. Lisäksi rikkidioksidin, typenoksidien ja pelkistyneiden rikkiyhdisteiden osalta vertailtiin päästöjen muodostumista tehtailla käytettävän polttolipeän kuiva-aineen mukaan sekä rikkidioksidin osalta vielä tarkasteltiin neljän eri tehtaan päästöjen määrää soodakattilan uusimisen jälkeen yksityiskohtaisemmin. Häkäpäästöjen osalta tilannetta tarkasteltiin ainoastaan kattilankäynnistymisvuoden mukaan.

Rikkidioksidin osalta päästöt ovat vuodesta 2001 pienentyneet noin 88 prosenttia. Neljän tehtaan soodakattilan uusimisen jälkeen jokainen tehdas on saavuttanut merkittävät vähenemät rikkidioksidipäästöjen osalta: yhtä tehdasta lukuun ottamatta kaikki vähensi päästöjä yli 80 prosenttia. Tehtaat, jotka polttivat polttolipeän yli 80 % kuiva-aineessa, rikkidioksidipäästöt olivat 0,004 kg/ADt. 76–79 % kuiva-aineella käyvien päästöt olivat 0,007 kg/ADt, 72–75 % käyvien tehtaiden rikkidioksidipäästöt olivat 0,007 kg/ADt ja 68–71 % kuiva-aineella käyvien tehtaiden rikkidioksidipäästöt olivat 0,11 kg/ADt. Suuremmilla kuiva-aineilla käyvien tehtaiden keskimääräiset rikkidioksidipäästöt olivat yhtä lukuun ottamatta pienemmät kuin pienemmillä kuiva-aineilla käyvien. Tuloksissa ei ole huomioitu, onko tehdas käyttänyt savukaasupesuria. Pientä epävarmuutta tuloksiin antoi pieni otantamäärä tehtailla, jotka kävivät 76–79 % kuiva-aineilla.

Typenoksidien osalta päästöt ovat vähentyneet vuodesta 2001 vuoteen 2010 noin 19 prosenttia. Polttolipeän kuiva-aineen nostolla on ollut keskimääräisiin arvoihin nostava vaikutus, sillä yli 80 % kuiva-aineella käyvien tehtaitten päästöt oli 1,48 kg/ADt, 76–69 % käyvien päästöt oli 1,454 kg/ADt, 72-75 % käyvien tehtaitten päästöt oli 1,115 kg/ADt ja 68-71 % käyvien päästöt ovat olleet keskimäärin 1,0 kg/ADt. Tässä työssä ei



huomioitu tehtaalla käytettävän puun laatua typenoksidipäästöihin, joka vaikuttaa polttoaineen sisältämään tyypeen.

Pelkistyneet rikkiyhdisteet eli TRS kaasut ovat vähentyneet tarkasteltavana ajan jaksolla Suomen tehtailla yli 92 prosenttia. Suurempia lipeän kuiva-ainepitoisuuksia käyttävien tehtaiden TRS päästöt ovat pienemmät kuin pienempiä pitoisuuksia käyttävillä. Kuiva-aineen ollessa yli 80 % päästöt olivat noin 0,005 kg/ADt, 76–69 % käyvien tehtaiden päästöt olivat 0,014 kg/ADt, 72–75 % käyvien tehtaiden päästöt olivat 0,02 kg/ADt ja 68–71 % käyvien päästöt olivat keskimäärin 0,086 kg/ADt.

Häkäpäästöjä tarkasteltiin ainoastaan vuoden 2010 luvuilla ja asiaa tarkasteltiin, kuinka kattilan käynnistymisvuodella on vaikutusta häkäpäästöihin. Kattilat, jotka ovat käynnistyneet ennen vuotta 1980, häkäpäästöjen keskimääräinen arvo on 184 mg/nm<sup>3</sup> ja vastaavasti kattiloiden, jotka ovat käynnistyneet tämän vuoden jälkeen, keskimääräinen arvo on 50 mg/nm<sup>3</sup>. Päästöjen vähennysmäärä vuoden 1980 jälkeen häkäpäästöjen osalta on noin 73 prosenttia.

Hiukkaspäästöjä tarkasteltiin 13 suomalaisen tehtaan osalta ja vuonna 2001 hiukkaspäästöt olivat keskimäärin 0,421 kg/ADt, kun vastaavasti vuonna 2010 päästöt olivat keskimäärin 0,303 kg/ADt. Kyseisellä tarkasteluvälillä hiukkaspäästöt ovat vähentyneet noin 28 prosenttia.

## LÄHDELUETTELO

EIPPCB, Assessment of the data collection on air emissions from European kraft pulpmills, Febr-April 2011.

Huhtinen Markku. Kettunen, Arto. Nurminen, Pasi. Pakkanen, Heikki. 2000. Höyrykattilateknikka. 5.painos. Helsinki: Oy Edita Ab. 376 s. ISBN 951-37-3360-2

Hupa M., Hyöty P. 2002. Mustalipeän poltto ja soodakattila. s. 522-554. Teoksessa: Raiko et al. (toim.). Poltto ja palaminen. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy. 750 s. ISBN 951-666-604-3.

Juvonen Tuukka. 2004. Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa. Diplomityö. Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto. Espoo. 74 s.

KnowPulp-oppimisympäristö. 2011. VTT Industrial Systems. Lappeenrannan teknillisen yliopiston tietokannan oppimisympäristö Knowpulp. [Viitattu 14.12.2013]. Saatavissa Lappeenrannan teknillisen yliopiston käyttäjätunnuksilla.

Metsäteollisuus. Painopisteet. [Metsäteollisuuden www-sivuilla]. Päivitetty Toukokuu 26.2013.[Viitattu14.12.2013].Saatavissa:<http://www.metsateollisuus.fi/painopisteet/ymparisto/tehtaiden-ymparistoasiat/Ilmapaastoja-vahennetty-tehokkaasti-98.html>

Ojanen Pekka. 2011. Metsäteollisuuden ympäristölupa- ja valvontakäytäntöjen kehittämismahdollisuudet. Kouvola: Kaakkois-Suomen elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. 64 s. ISBN 978-952-257-371-1.

Seppälä Markku J (toim.). Klemetti, Ursuala. Kortelainen, Veli-Antti. Lyytikäinen, Jorma. Siitonen, Heikki. Sironen, Raimo. 2005. Kemiallinen metsäteollisuus 1, Paperimassan valmistus. 2. painos. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy, 197 s. ISBN 952-13-1142-8

Vakkilainen Esa K. 2005. Kraft recovery boilers – Principles and practice.Helsinki  
Suomen Soodakattilayhdistys r.y. 246 s. ISBN 952-91-8603-7.