

M Nieminen/EPT

3.9.2009

1(15)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS II/2009

AIKA 12.6.2009 klo 9.00 – 11.00

PAIKKA Puhelinkokous

LÄSNÄ

Harri Jussila
Markus Nieminen
Terhi Tallqvist
Helena Wessman
Minna NymanUPM-Kymmene Oyj, pj
Pöyry Industry Oy, Vantaa, siht.
Metso Power ES Oy, Tampere
VTT, Espoo
Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski

Kurt Siren

Sirra T:mi

LIITE I	YTR ja Ympäristötutkimustoimikunta yhteiskokous-pöytäkirja
LIITE II	SOKA YTR Yhteisprojektiehdotukset
LIITE III	VAHTI- loppuraportti
LIITE IV	Lentotuhka-projektin esitys
LIITE V	Lentotuhka-projektin loppuraportti

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Ympäristötyöryhmä OMP MNN EPT



1 POISSAOILOILMOITUKSET

Timo-Pekka Veijonen	Stora Enso, Pulp Competence Center, Imatra
Hanna Niemitalo	Andritz Oy, Varkaus
Merja Strengell	Pöyry Industry Oy, Vantaa
Olli Dahl	Teknillinen korkeakoulu, Espoo

Sanna Hämäläinen, Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno on äitiyslomalla kesäkuusta 2009 alkaen. Sanna seuraaja työryhmässä on Minna Nyman, Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski.

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

3 YHTEISTYÖ METSÄTEOLLISUUS RY:N KANSSA

Soodakattilayhdistyksen Ympäristötyöryhmä ja Metsäteollisuus ry:n Ympäristötutkimustoimikunnan yhteiskokous järjestettiin 23.3.2009, pöytäkirja liitteessä I.

Puheenjohtaja osallistui Ympäristötutkimustoimikunnan kokoukseen 19.5. Esitys on liitteessä II.

Kokouksissa on ollut esillä seuraavat projektit:

- Pienhiukkaset
- Ammoniakki / NO_x-asiat
- Päästömittauspäivä

Pienhiukkasprojektissa pyritään saamaan tarjous syyskuun yhteiskokoukseen. Puheenjohtaja ottaa yhteyttä Kuopion yliopistoon.

Ammoniakki-projektissa tavoitteena on saada toteuttamiskelpoinen suunnitelma syyskuun yhteiskokoukseen mennessä. Åbo Akademissa työn tulisi todennäköisesti suorittamaan Niko DeMartini.

Päästömittauspäivän osalta Puheenjohtaja on ollut yhteydessä Oili Tikkaan, Pöyry, ja keskustelun tuloksia on esitetty liitteessä II. Puheenjohtaja ja Hilka Hännikäinen, Metsäteollisuus ry, valmistelevat ohjelmaa. Sihteeri selvittää eri tilavaihtoehtoja, mahdollisia paikkoja ovat Puunjalostustekniikanlaitos Otaniemi ja Metsäteollisuus ry:n kokoustilat Snellmanninkadulla.

4 NOX-SELVITYS

Tavoite

Projektin tarkoituksena oli selvittää sellutehtaiden typpioksidipäästöt ja niihin vaikuttavat tekijät. Tutkimus toteutetaan kartoituksena, joka koostuu kolmesta osasta:

- Oulun ja Wisaforestin soodakattiloiden ja meesauunien typpiyhdisteidenvirrat selvitettiin typpianalyyseiden ja taseiden Åbo Akademin toimesta. Mukana myös aikaisemmin mitatut MB:n viisi tehdasta.
- TKK:n harjoitustyönä tehtiin yhteenveto vuoden tehtaiden 2007 ympäristöhallinnolle raportoimien päästötietojen (VAHTI-tietokanta) pohjalta täydennettynä erällä kattiloiden specifikisillä tiedoilla.
- Åbo Akademin yhteenvetoraportti typpitaseiden ja harjoitustyön tiedoista, joka täydentää aikaisemman ÅA NOx- raportin tietoja.

Aikataulu

Osallistumiskysely lähetettiin 1.6.2006 kaikille suomalaisille sellutehtaille. Tehtaille lähetettiin muistutuskirjeet soodakattilan typpivirtausten selvittämisestä 13.9.2006. Stora Enso Oulussa mittaukset on tehty loppuvuonna 2007 ja UPM Pietarsaassa mittauskampanja toteutettiin helmikuussa 2008. VAHTI-tietokannan tietoja kerätty vuoden 2008 aikana ja ajokapasiteettitiedot tarkistettu maaliskuuhun 2009 mennessä. Raportti on kommentoitu kotisivuilla.

Rahoitus

Tehtaat ovat maksaneet analyysikustannukset itse. NOx- raportin (lausunto sellutehtaiden typpioksidipäästöistä, 2005) täydentämistä varten projektille hyväksyttiin hallituksen kokouksessa 6.000 € vuodelle 2008.

Projektin tilanne

Kommentoitavana oleva VAHTI- raportti on liitteessä III. Kommentit ke- säkuun loppuun mennessä.

Julkaisu ja painatus

Mikko Hupa täydentää NOx-raporttia (lausunto sellutehtaiden typpioksidipäästöistä, 2005) tästä projektissa saaduilla tiedoilla. Lausunto pyritään saamaan syyskuun kokoukseen mennessä.

VAHTI-harjoitustyö julkaistaan kotisivuilla omana raporttinaan. VAHTI-tietokannan lähtötietoja ei julkaista raportin yhteydessä.

5 HAJUKAASUSUOSITUKSEN PÄIVITYS

Sihteeri esitteli alustavaa projektiraporttia. Raportissa on kerätty tiedot Sunilan, Joutsenon, Rauman, Pietarsaaren, Frey Bentosin ja Veracelin räjähdyksistä. Raportti lähetetään kommentoitavaksi kesäkuun loppuun mennessä.

6 LENTOTUHKAN PUHDISTUS JA JATKOKÄSITTELY IV

Tavoite

Aikaisemmissa osissa (I ja II) kehitettiin kiteytykseen perustuva suodintuhkan puhdistusprosessi ja todettiin, että sillä voidaan saavuttaa riittävä natriumsulfaatin puhtaustaso kaikkiin ajateltuihin käyttökohteisiin. Selvitetiin myös mahdollisuuksia tuhkan kuljettamisen helpottamiseksi (osa III). IV-vaiheessa tutkittaisiin suodintuhkan puhdistusprosessin saantoa ja sen suhdetta puhdistustehokkuuteen.

Projektia varten tuhkaa on hankittu:

- Joutseno (ympäristölupa)
- Imatra (korkea kaliumpitoisuus)
- Kemi (matala kaliumpitoisuus, puuhankinta Tshernobyl-laskeuman ulkopuolella)

Joutsenon ympäristölupapäätöksistä löytyy määräys selvittää soodakattilatuhan hyötykäytön lisäämismahdollisuuksia sekä vaihtoehtoisia käsittelymenetelmiä. Asia on ollut esillä myös muiden tehtaiden lupakäsittelyssä mutta ei ole päätynyt lupamääräyksiin.

Tärkeä projektissa selvitettävä asia on saanto ja sen suhde puhdistustehokkuuteen. Haihdutuksen edetessä ensimmäiseksi epäpuhtaudeksi saostuu glaseriitti eli kaliumnatriumsulfaatti, $K_3Na(SO_4)_2$ ja joka aiheuttaa kaliumin jäämistä tuotteeseen. Saostumisen alkamiskohta riippuu tuhkan kaliumpitoisuudesta. Liukoiset epäpuhtaudet (kloridi, arseeni, Cesium-137) rikastuvat loppuvaiheessa vahvasti emäliuokseen.

Åbo Akademin diplomityössä (raportit 8a/2007 ja 8b/2007) selvitettiin soodakattilan raskasmetallitaseet kuudelta eri tehtaalta: Joutseno, Äänekoski, Kymi, Pietarsaari, Veitsiluoto ja Varkaus. Tehtailta kerättiin näytteet myös sähkösuodintuhkasta, joten raporttia voidaan hyödyntää tässä projektissa.

Aikataulu

Työn on määrä valmistua vuoden 2008 joulukuun loppuun mennessä. Laitteiston valmistaminen on vienyt enemmän aikaa kuin arvioitiin, joten tuloksia saadaan vasta vuoden 2009 puolella.



Raportti on kommentoivana kotisivuilla, kommentit pyydetään kesäkuun loppuun mennessä.

Rahoitus

Työ tilattiin KCL:ltä, joka alihankki sen Kurt Sireniltä (Sirra T:mi). Projektin budjetti on 15.000 €.

Projektin tilanne

Kurt Siren esitteli loppuraportin, liite IV

Kommentteja:

- Seksvisuolan käyttö ostokemikaalien sijasta on hyvä asia, koska tehtailla ei ole sille käyttöä
- Prosessi toimii myös kaliumin ja kloorin poistajana

Julkaisu ja painatus

7 TEKES-PROJEKTI: SOODAKATTILAN RAKENNUSASTEEN NOSTAMINEN (SKYREC)

VTT:n kirjallisuustyö: Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä on valmistunut ja siitä on esitys Vuosikokouksessa 2.4.2009.

8 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

ATR

Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

- ATR:n ja YTR:n yhteisprojekti
- Pöyry tekee esiselvityksen suosituksen päivittämisestä
- viimeisimmät hajukaasuräjähdykset vs. suositus
- Sunila, Joutseno, Rauma, Pietarsaari

Turva-automaatiosuosituksen päivitys (TAJ)

- työ odottaa KLTK- ohjeen valmistumista ja yhdenmukaistamista
- kommentoitavana kotisivuilla
- suositus on lähetetty käännettäväksi englanniksi FM Globalille

Kattilarakennuksen sähkötekniset turvajärjestelmät (evakuointi-paloturvavaroitusjärjestelmät)

- projektilla oma työryhmä, kokoontui viimeksi 23.3



- selvitys standardi- ja säädöstilanteesta sekä vakuutuslaitosten ohjeistus/vaatimukset
- Mika Nevalainen, opinnäytetyö Kuopion pelastusopisto
- Valmistuu tänä kesänä, esitys syksyn kokouksessa

Seisokin vaativat määräaikaistestaukset tehtailla

- Mauri Heikkiseltä (Pöyry)
- toteutetaan syksyn 2008 ja 2009 aikana
- pidentyneet keskeytymättömät ajoajat-projektin jatko
- projektin raja-alue koskemaan seisokin vaatimia määräaikaistestauksia
- Heikkinen saanut vastauksen 4 tehtaalta
- Syksyllä tehdasvierailu 5-7 tehtaalla, talteenottoalueen käytönvalvojen ja automaatio-/sähkövastaavan haastattelu

KTR

Kattilalaitosten turvallisuusohjeiden (KLTK) päivitys

- esitys Konemestaripäivillä 22.1.2009
- lopputuloksena yhdistyksen suositus
- valmis raportti kommenttikierroksella

Keon jäähtymisnopeus

- Esa Vakkilaisen tekemä kirjallisuuskatsaus kommenttoivana
- Jatkotutkimus meneillään, valmistuu syyskuuhun 2009 mennessä
 - keon jäähtymisen mallintaminen
 - keon sisälle jääneen sulalammikon jäähtymistarkastelu
 - mitä mahdollisuuksia jäähdyttää kekoa hätäpysäytyksen jälkeen
 - lopputuloksena suositus, kuinka kauan keon on annettava jäähtyä, ennen kuin kattilan pesu voidaan aloittaa

LTR

Viherlipeäsakka

- esitys vuosikokouksessa 10.4.2008
- raporttia odotetaan Åbo Akademilta

Minuuttisondi

- menetelmä jolla voidaan mitata kerrostumanopeutta eri ajotilanteissa nopealla ja suhteellisen yksinkertaisella tavalla.
- mittaukset kolmella soodakattilalla: Enocell, Rauma, Pietarsaari
- lisämittaus: Kymmin takuukokeissa
- aikataulu: raportti valmistuu kesäkuun 2009 loppuun mennessä

Emäveden jatkokäsittely

- löytää keino emäveden käsittelemiseksi, jolla voidaan parantaa mäntyöljyn saantoa, ja vähentää haitallisen kalsiumin kulkeutumista takaisin haihduttamolle.
- mittaukset: Raumalla ja Kymillä
- aikataulu: raportti valmistuu elokuuhun 2009 mennessä

OTR

Soodakattilapäivä 29.10.2009 Sokos Hotel Flamingo, Vantaa

9 PROJEKTIEHDOTUKSET 2008 →

Päästö- ja siirtorekisterien (PRTR) jatkoselvitys

- Metsäteollisuusry:n E-PRTR-selvitys ”Metsäteollisuuden päästöjen raportointi Euroopan päästö- ja siirtorekisteriin” löytyy Ympäristöministeriön kotisivuilta:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=70209&lan=fi>
- Reino Lammin (Suomen Ympäristökeskus) opas löytyy seuraavasta osoitteesta:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=19942&lan=fi>
- Vuosi 2007 oli ensimmäinen raportointivuosi ja suurempia ongelmia ei ole raportoitu tehtaiden suunnalta. Ongelmia ollut enemmän vesi-puolella, ilmapuolella ongelmat ovat liittyneet mittauksiin.
- Odotetaan että tiedot yleisesti saatavilla EU:n sivuilta
- Harjoitustyö: yhteenveto tehtaiden mittauksista
- Metsäteollisuus ry käynnistänyt yhdessä ympäristöministeriön kanssa jatkohankkeen koskien PRTR raportointia.

Pölypäästöjen vähentäminen alle 10 mg/Nm³ – Pienhiukkaskdirektiivi

- Soodakattilan pienhiukkasten haitallisuuden selvittäminen
- 10 mg/Nm³ pääseminen ei tuota ongelmia sähkösuodattimelle
- Soodakattilan hiukkaset pääasiassa vesiliukoista glaubersuolaa Na₂SO₄, verrattuna diesel-moottorissa syntyviin hiukkasiin
- Ero pitäisi osoittaa tieteellisesti, aerosolitutkimus?
- Yhteisprojekti VTT:n kanssa (Soodakattiloiden pienhiukkasten terveysvaikutukset solumuutostasolla)?
- Jorma Jokiniemi (VTT, KY) valmistelee parhaillaan projektia Prof. Maija-Riitta Hirvosen (Kansanterveyslaitos, KY) kanssa. Loppuraportti ladattavissa osoitteesta: <http://www.biomasspm.fi/>

Kaatopaikalle menevän soodasakan vähentäminen.

- Joensuun yliopistossa on osittain samasta aiheesta meneillään VISA 2-projekti, joka kestää tammikuuhun 2009. Mervi Matilainen piti esityksen vuosikokouksessa 10.4.2008. Päätettiin seurata projektin etenemistä.

Dioksiini- ja furaanipitoisuudet talteenotossa

- Esimerkiksi kaksi vertailevaa mittausta á 600 €

Soodakattilahuoneen ilmanlaadun parantamiskeinoja

- (liuottajan ympäristö, hajukaasut, ilmanotto kattilan alaosassa, tehdasilmakartoitus [Tamminen, Enwin Oy]) tai hajapäästöt soodakattilassa
- Tavoite: soodakattilalaitoksen pitoisuuksien mittaaminen sisällä normaaleilla työtasolla
- Miksi: jotta voidaan vastata kysymyksiin kuten "Mikä on altistus, kun rassataan primääri-ilma-aukkoja"
- Toteutus: mittaautetaan lipeäruiskutasolla, liuottajatasolla, hajukaasuaukkojen rassausyhteen luona, sulakourujen luona ja kattilan imuilmasta: TRS, kokonaisrikki, pöly (kuplittamalla liuoksen läpi ja mittaamalla Na ja liukenematon)
- Rahoitus: varmaankin hanketta tukenee esim. työsuojelu, ympäristö ja tehtaas, kokonaispotti on nopeasti ~15.000€

Sulfiditeetin hallinta:

- Odotetaan KCL:n ja TKK:n yhteisen projektin kehitys ja tulokset, projekti loppunut vuonna 2007.

Soodakattilan raskasmetallipäästöt ilmaan

- LTR:n tutkimusprojekti vuodelle 2005: soodakattilan raskasmetallitaseet
- ÅA diplomityö raskasmetallitaseista rajautui sähkösuodattimeen, mutta ainakin elohopea läpäisee sähkösuodattimen

NOx hallintatekniikat

- Yhteistyöprojekti LTR:n kanssa
- Kattilan ajotapa vaikuttaa myös
- NOx:n mittaaminen oikein

Päästöjen laskenta

- yhteistyössä ATR:n kanssa
- päästömittausten käsikirja: www.isy.fi

Savukaasupäästöjen mittaaminen tehtailla

- NO_x-päästömittausten auditointi asiantuntijaryhmällä

Ammoniakkipäästöt

- Ammoniakkikierron selvitys tehtailla
- Osa tehtaista kerää ammoniakkipitoisia hönkiä hävitettäväksi soodakattilassa, hönkien mukana kattilaan tulee typpeä, joka nostaa mahdollisesti soodakattilan typenoksidipäästöjä verrattuna tehtaaseen joka ei keräile näitä hönkiä. Ammoniakkipäästöt ilmaan?
- Asiaa käsitelty hallituksen kokouksessa 18.12.2008

Lista siirretään aina seuraavaan pöytäkirjaan!

10 MUUT ASIAT

Soodasakan (viherlipeäsakan) REACH-rekisteröinti

REACH-asetuksen mukainen esirekisteröinti aika on päättynyt 1.12.2008.

Tekemällä maksuttoman esirekisteröinnin on päässyt REACH-asetuksessa mainittujen rekisteröinnin siirtymäaikojen piiriin, jolloin varsinaiselle rekisteröinnille ja siihen sisältyvälle turvallisuusarvioinnille on saatu lisää aikaa. Jos sakkaa ei ole esirekisteröinyt, sakka pitää rekisteröidä välittömästi, mikäli sitä käytetään kohteissa, joissa REACH-rekisteröintiä vaaditaan. Rekisteröinti on tämän hetken käsityksen mukaan ehtona sakan jatkokäytölle tuotteena niissä sovelluksissa, missä hyödyntämistä ei tehdä ympäristöluvan perusteella jätteen hyötykäyttönä.

VGB Powertech (eurooppalainen energia-alan yhdistys, johon kuuluu energiantuottajia, laitevalmistajia ja tutkimuslaitoksia) on tiedustellut kirjeitse halukkuutta liittyä korsiin mm. kivihiilivoimalaitosten sivutuotteiden (kuten tuhka ja kipsi) REACH-rekisteröintiä varten.

Ympäristöklusterilla on käynnissä UUMA-kehitysohjelma, jonka tavoitteena on lisätä uusiomateriaalien käyttöä sekä vähentää luonnonvarojen käyttöä ja jätteen syntymistä maarakennuksessa. UUMA-materiaaleja ovat mm. teollisuuden sivutuotteet, joita on mahdollista käyttää maarakentamisessa joko sellaisenaan tai komponentteina korvaamaan neitseellisten kiviainesten käyttöä maarakentamisessa.



Lisätietoa ympäristöministeriön sivuilta:

<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=15865&lan=FI>

Mustalipeän, vihelipeän, valkolipeän, CTMP-konsentraatin ja soodasakan REACH- rekisteröinti

REACH-rekisteröintiä varten tarvitaan rekisteröitävien aineiden fysikaaliset ominaisuudet, toksisuus, ekotoksisuus yms. Sihteeri tiedusteli mistä löytyisi tietoa esim. mustalipeän ominaisuuksista.

Tutkimuksia on tehty KCL:ssä, mutta tieto ei helposti saatavilla.

11 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava Ympäristötyöryhmän kokous pidetään 7.9.2009 Pöyryllä Vantaalla. Kokoukseen on kutsuttu myös Metsäteollisuus ry:n ympäristötutkimustoimikunta.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

LIITE I

YTR ja Ympäristötutkimustoimikunta yhteiskokous-pöytäkirja

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN JA METSÄTEOLLISUUS RY:N
YMPÄRISTÖTUTKIMUSTOIMIKUNNAN YHTEISKOKOUS

AIKA 23.3.2009 klo 13.00 – 15.00

PAIKKA Metsäteollisuus ry, Snellmaninkatu 13, Helsinki

LÄSNÄ

YTR:

Olli Dahl	Teknillinen korkeakoulu, Espoo
Harri Jussila	UPM-Kymmene Oyj, pj
Markus Nieminen	Pöyry Industry Oy, Vantaa, siht.
Merja Strengell	Pöyry Industry Oy, Vantaa
Terhi Tallqvist	Metso Power ES Oy
Timo-Pekka Veijonen	Stora Enso, Pulp Competence Center, Imatra

Ympäristötutkimustoimikunta:

Timo Kanerva	Metsäliitto
Minna Tolonen	Myllykoski Oy
Tiina Vuoristo	Metsäteollisuus ry
Hilkka Hännikäinen	Metsäteollisuus ry

1 PIENHIUKKASTUTKIMUS

Pienhiukkastutkimus on ollut pitkään YTR:n projektiehdotuksissa, keväällä 2009 yhdistys on sai tarjouksen Kuopion yliopistolta pienhiukkasten toksisuuden selvittämiseksi. Tekijät Jorma Jokiniemi ja Maija-Riitta Hirvonen ovat aikaisemmin tutkineet puun pienpolton hiukkasten vaikutuksia. Loppuraportti ladattavissa osoitteesta: <http://www.biomasspm.fi/>

Soodakattilan hiukkaset pääasiassa vesiliukoista glaubersuolaa Na_2SO_4 , haitallisuus verrattuna esimerkiksi diesel-moottorissa syntyviin hiukkasiin on selvittämättä.

Päätettiin että Soodakattilayhdistys pyytää Kuopion yliopistolta tarjouksen esiselvityksessä, jossa arvioidaan metsäteollisuuden pienhiukkaspäästöjä nykyisen tietämyksen perusteella. Minkälaisia riskejä on olemassa ja mitä mittauksia pienhiukkasten haitallisuuden selvittämiseksi tarvitaan. Kustannustenjakamista mietitään sitten kun tarjous on saatu, yhdistys on mukana soodakattilaosuudessa.

Pohdittiin myös mahdollisuutta hakea TEKES:tä rahaa tutkimukseen.

2 PÄÄSTÖLASKENTA TEHTAILLA

Ajatus tehtaiden päästölaskentaketjun tarkastuksista tuli esille kun YTR:ssä käsiteltiin Åbo Akademin tekemiä tyypitaseita; Wisaforestin tyypitaseesta saatu NO_x -päästö $1.19 \text{ kgNO}_2/\text{ADt}$ on huomattavasti suurempi kuin VAHTI-raportista saatu $0.8 \text{ kgNO}_x/\text{ADt}$. Mittaukset olivat aivan oikein mutta Wisan NO_x -luku oli todellisuutta pienempi johtui kuivien ja kosteiden savukaasujen virheellisestä käytöstä muunnoslaskennassa. Tällöin pohdittiin minkälaisia mahdollisuuksia on tukea tehtaita varmistamaan että päästölaskennat suoritetaan oikein. Todellisuutta pienempien päästöjen julkaisemisesta on haittaa koko toimialalle.

Mittaustekniikassa on tapahtunut suuri muutos, ennen tehtailla oli omat laskentaryhmät ja enemmän mittaukset tehtiin enemmän käsityönä. Nykyään laskentaohjelmat ostetaan ulkopuolelta ja suljetun ohjelmakoodin tarkastaminen on haastavaa. Asiaa on selvitetty Minna Naukkarisen (LTY:n) diplomityössä: ”ilmaan johdettavien päästöjen tarkkailun luotettavuus sellutehtaalla”.

Päätettiin järjestää seminaari aiheesta syksyllä 2009, päästölaskentapäivät, jossa käytäisiin laskentaa läpi käytännön esimerkein. Tilaisuuden ohjausryhmään kuuluu Soodakattilayhdistyksestä Harri Jussila ja Ympäristötutkimustoimikunnasta Hilkka Hännikäinen. Käytännön järjestelyt hoitaa soodakattilayhdistys. Tilaisuus voitaisiin järjestää esimerkiksi Otaniemessä Puu2-luentosalissa, tilaan mahtuu 120 henkilöä, vieressä tietokonehuone (50 tietokonetta).

Mahdollisia luentoja:

- viranomaiskatsaus
- laitevalmistajat
- konsultit
- tehtaiden esimerkit, NOx-mittaus, rikin ominaispäästölähteet, savukaasun virtausmittaus
- MIKES, mittausten epävarmuus
- virhelähteet

Muita tapahtumia:

- Päästömittauspäivät Lahdessa
- Ilmansuojelupäivät Lappeenrannassa
- AEL mittauspäivät
- EK:n ympäristöpäivät

3 AMMONIAKKI / NATRIUMSYANAATTIPROJEKTI

Projektin ajatuksena on selvittää sellutehtaan ammoniakkipäästöjä. Osa tehtaista kerää ammoniakkipitoisia hönkiä/ hajukaasuja hävitettäväksi soodakattilassa, hönkien mukana kattilaan tulee typpeä, joka nostaa soodakattilan typenoksidipäästöjä verrattuna tehtaaseen joka ei keräile näitä hönkiä.

Mikko Hupalta saadun tiedon mukaan asiaa on selvitetty mm. Maritta Kymäläisen väitöskirjassa: “Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Cycle of a Kraft Pulp Mill”, joten kirjallisuusselvityksen kirjallisuusselvityksen tekeminen ei ole välttämättä tarpeellista. Projektissa tehtäisiin typpikampanja (typen kiertokulku ja tase) jollain tehtaalla tavoitteena selvittää minkälaisista määristä ammoniakia puhutaan. Kehityskohteena olisi höyryjen ja hönkien kerääminen, tähän ei vielä ole hyvää menetelmää.

Pyydetään tarjous Åbo Akademilta ja pohditaan projektin toteutusta tarjouksen saavuttua.

4 MUUT ASIAT

Päätettiin jatkaa yhteiskokouksia, seuraava kokous on syyskuussa 7.9.2009 klo 13 Pöyryllä Vantaalla.

Tiedonvaihdon kannalta olisi hyvä että myös jatkossa joku osallistujista olisi jäsen molemmissa ryhmissä Sanna Hämäläisen jäädessä äitiyslomalle kesäkuussa.

LIITE II

SOKA YTR Yhteisprojektiehdotukset

Päästömittaus- ja laskentakoulutuspäivä sekä muut yhteisprojektiehdotukset

SOKA YTR

Ohjelmarunkoa

- Vaatimusten mukaiset jatkuvatoimisten mittausten kalibrointi- ja tarkistusmittaukset
 - SFS-EN 14181 kansallinen ohjeistus QAL-2/AST mittausten suorittamiseksi
 - VTT:n raportti (laadullinen arviointi) QAL-2/AST raporteista
- Millainen on kelpollinen mittauspaikka?
 - mittauspaikkoja koskeva suositus (VTT:n raportti)
- Savukaasumäärän määrittäminen
 - suora mittaus
 - laskenta kattilan ajoparametreista
 - laskenta savukaasupuhaltimien mittaustiedoista
- Määrä x pitoisuus = päästö. Tavoitteena oikea tulos!
 - Päästön laskenta ja laskennan sudenkuopat
 - Voimakattilat, soodakattilat, meesauunit. Huomioitavat erityisasiat

Ohjelmarunkoa

- Raportointi
 - päästöraja-arvot ja epävarmuuksien hyväksyminen / käsittely niissä, alle määrittäysrajan olevat pitoisuudet
 - Viranomaisten näkemykset
 - VAHTI raportointi
- Keskustelu: ongelmakohdat päästöjen mittauksessa ja laskennassa.
 - Päästölaskentaketjun asiantuntija-auditoinnit?
- Kohderyhmä:
 - voimalaitosten käyttöinsinöörit, ympäristöpäälliköt, automaatio- ja instrumenttihenkilöt, voimalaitospäälliköt, käyttöpäälliköt, päästömittausten ja laskennan kanssa työskentelevät laboratoriohenkilöt

Järjestämisen haasteet

- Yritysten matkustus- ja koulutuskiellot?
- Luennoitsijat?
 - pätevyys ja kansantajuisuus – rautalankamallit!
- Viimeksi nimettiin työryhmä (Hilkka ja Harri) valmistelemaan tarkempaa ohjelmaa. Ideointiin osallistunut Oili Tikka Pöyryltä
- Vinkkejä luennoijien hankintaan?
 - Mahdollisia: Paula Juuti Pöyryltä, laskennan auditointi

Ammoniakkipäästöt ja pienhiukkaset

- Åbo Akademin kanssa yhteistyöprojekti ammoniakista
 - valmistelussa, tavoitteena toteutuskelpoinen suunnitelma syyskuun yhteiskokoukseen mennessä
- Pienhiukkaset
 - täsmennettyä tarjousta ei ole vielä pyydetty

LIITE III

VAHTI-loppuraportti

Andreas Lindberg

Teknillinen Korkeakoulu
Puunjalostustekniikan osasto

Puu-127.4050 Ympäristötekniikan erikoistyö
Andreas Lindberg

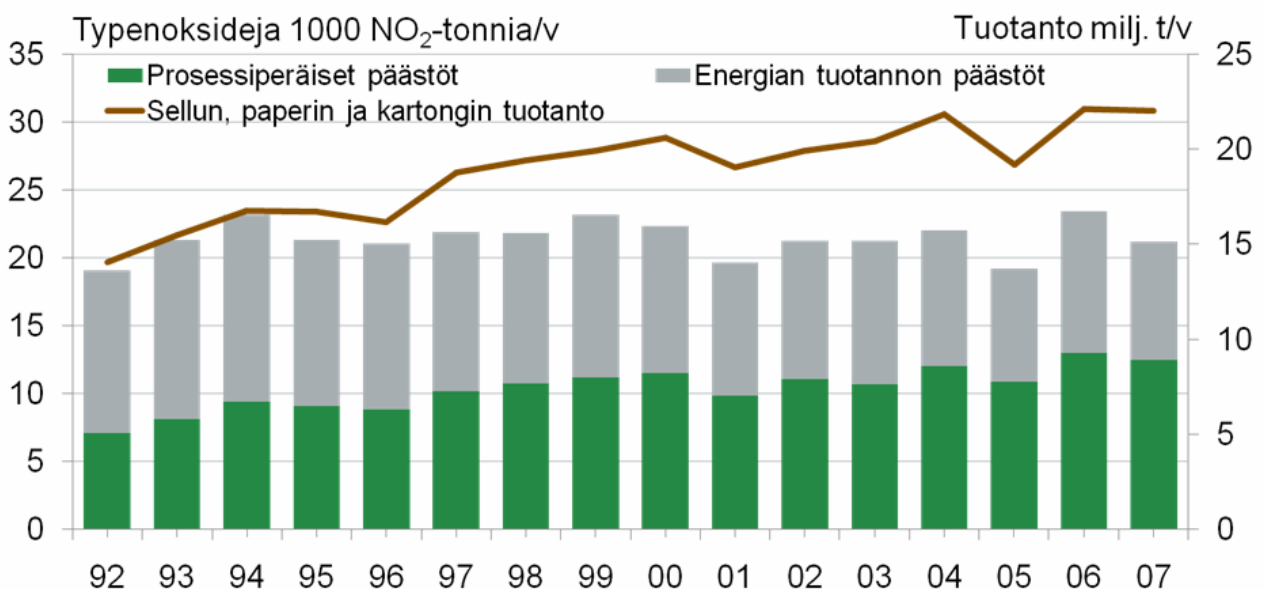
NO_x päästöt soodakattilassa

Sisällysluettelo

1. Johdanto	3
2. Soodakattilan ilmapäästöt	4
3. NO _x päästöjen karakterisointi.....	6
3.1 Terminen NO _x	6
3.2 Polttoaineesta peräisin oleva NO _x	6
3.3 Nopea (prompt) NO _x	6
4. Soodakattilan NO _x päästöt	8
4.1 Polttoaineen typpipitoisuuden vaikutus NO _x päästöihin	8
4.2 NO _x päästöjen muodostuminen soodakattilassa.....	8
5. NO _x päästöjen vähentäminen	10
5.1 Selective catalytic conversion (SCR).....	10
5.2 Selective noncatalytic reduction (SNCR)	11
6. Soodakattiloiden NO _x tietojen analysointi	12
6.1 Tehtaiden antamat tiedot soodakattiloista.....	13
6.1.1 Kattilan ikä sekä tehtaan vuosittainen tuotanto.....	13
6.1.2 Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma ja pohjakuorma	14
6.1.3 Mustalipeän kuiva-aine, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot.....	15
6.2 Soodakattiloiden ilmapäästöt	16
6.2.1 NO _x , SO _x ja TRS.....	16
6.2.2 CO ₂ ja hiukkaset.....	17
6.3 Soodakattiloiden NO _x - päästöjen arviointi.....	18
7. Yhteenveto	24
Lähteet.....	25

1. Johdanto

Sellu- ja paperiteollisuudelle ympäristöasiat tulevat vuosi vuodelta yhä tärkeämmiksi. Sellu- ja paperiteollisuuden päästöt ovat vähentyneet huomattavasti vuosien saatossa. Pääasiallisena syynä kehitykseen on ollut uusien tekniikoiden käyttöönotto ja prosessien parempi hallinta. Sellutehtaan kannalta suurin ilmanpäästöjen lähde on soodakattila, jossa sellunkeitossa syntynyt mustalipeän orgaaninen aines poltetaan ja epäorgaaninen aines johdetaan sulana keittokemikaalien valmistukseen. Ilmanpäästöjen täydellinen hallinta soodakattilan toiminnan yhteydessä on mahdotonta, mutta huolellisella prosessisuunnittelulla sekä laitteistoinvestoinneilla ilmanpäästöjä voidaan vähentää huomattavasti. Tässä raportissa selvitetään NO_x -päästöjen syntymistä soodakattilassa sekä raportoidaan Suomen sellutehtaiden soodakattiloiden ilmanpäästöistä vuonna 2007. NO_x -päästöjen vähentäminen on hyvin tärkeä asia, koska typpipitoiset ilmanpäästöt ovat osasy syy happosateisiin sekä laskeutuessaan maan pinnalle mm. vesistöjen rehevöitymiseen. Kuvassa 1 on esitetty Suomen sellu- ja paperiteollisuuden typenoksidipäästöjen määrän kehittyminen vuodesta 1992 vuoteen 2007 asti. Kuvasta nähdään, että typenoksidien määrä on pysynyt lähes samana, vaikka tuotanto on kasvanut. Prosessiperäisten typenoksidien suhteellinen osuus kokonaispäästöistä on kuitenkin lähes kaksinkertaistunut viimeisten 15 vuoden aikana.



16.6.2008

LÄHDE: Metsäteollisuus ry

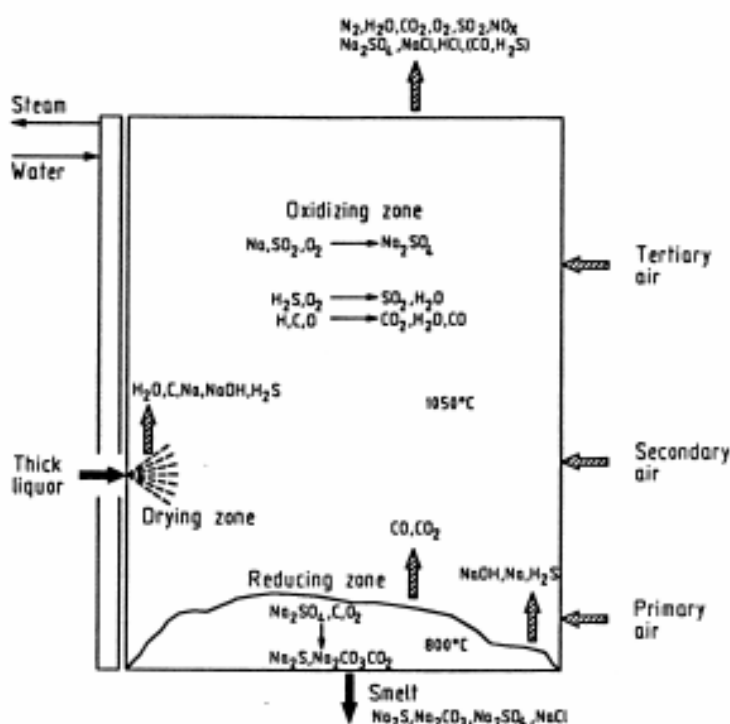
 Metsäteollisuus

Kuva 1. Suomen massa- ja paperiteollisuuden typenoksidipäästöt ilmaan /1./

2. Soodakattilan ilmapäästöt

Soodakattilan ilmapäästöihin vaikuttavat kolme päätekijää: kattilan ikä, mustalipeän kuiva-ainepitoisuus sekä soodakattilan polttama kuorma. NO_x -päästöjen kannalta tärkein prosessisuure on mustalipeän kuiva-aineen sisältämän typen määrä.

Soodakattilan toimintaperiaate, erilaiset kemialliset reaktiot sekä ilman- ja lipeänsyöttökanavat ovat esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Soodakattilan toimintaperiaate /2, s. 75/

Soodakattilassa poltetaan mustalipeää, jonka kuiva-aine pitoisuus nykyään on yleensä noin 68 – 80 %. Nykyaikaisissa laitoksissa voidaan mustalipeän kuiva-aine nostaa ennen polttamista yli 80 %:n erillisten väkevöittimien avulla. Mustalipeän kuiva-aineesta noin 1/3 koostuu erilaisista epäorgaanisista kemikaaleista ja loput 2/3 koostuvat erilaisista liuenneista orgaanisista aineista, pääasiassa ligniinistä. Mustalipeän kuiva-aineella on olennainen vaikutus syntyviin soodakattilan ilmapäästöihin, sillä mitä korkeampi mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on, sitä korkeampaa palamislämpötilaa voidaan käyttää, ja sitä vähäisempää on esim. rikkidioksidin vapautuminen

ilmakehään. Soodakattilan palamislämpötilan optimoiminen on hyvin tärkeää, sillä korkeissa lämpötiloissa, joissa SO_x -päästöt ovat vähäisempiä, typpipitoiset NO_x -päästöt taas kasvavat. Tästä syystä on tärkeää löytää optimaaliset prosessiolosuhteet, jotta kokonaisilmanpäästöt saataisiin mahdollisimman alhaisiksi. Tässä raportissa keskitytään soodakattiloissa tapahtuviin NO_x -päästöihin sekä niiden kontrolloimiseen. Soodakattilassa syntyneet NO_x -päästöt ovat huomattavasti pienemmät kuin esim. energian tuotannossa. Soodakattilan ohella meesauuni, jossa meesa (CaCO₃) poltetaan kalkiksi (CaO), tuottaa yleisesti ottaen noin 20–35 % sellutehtaan NO_x -päästöistä. /3./

Soodakattiloiden tyypillisimmät ilmapäästötasot ovat esitetty Taulukossa 1.

Taulukko 1. Soodakattiloiden tyypilliset ilmapäästötasot /2, s. 74/

Sulphur dioxide - without scrubber and 63-65 % DS of black liquor	100-800	mg/m ³ n
	60-250	mg/MJ
	1-4	kg/ADt
- with scrubber and 63-65% DS of black liquor	20-80	mg/m ³ n
	10-25	mg/MJ
	0.1-0.4	kg/ADt
- without scrubber and 72-80 % DS of black liquor	10-100	mg/m ³ n
	12-30	mg/MJ
	0.2-0.5	kg/ADt
Hydrogen sulphide ¹⁾ - over 90% of the time (90 percentile)	< 10	mg/m ³ n
	< 0.05	kg/ADt
	higher	
Nitrogen oxides (as NO ₂)	100-260	mg/m ³ n
	50-80	mg/MJ
	0.6-1.8	kg/ADt
Particulates - after electrostatic precipitator	10-200	mg/m ³ n
	0.1-1.8	kg/ADt
Notes: 1) Level corresponding to Swedish emission limitation		

3. NO_x päästöjen karakterisointi

NO_x -päästöjen syntyminen voidaan yleisesti karakterisoida tapahtuvan kolmella eri mekanismilla:

3.1 Terminen NO_x

Terminen NO_x syntyy erittäin korkeissa lämpötiloissa > 1600 °C, kun palamisilman typpi N₂ sekä happi O₂ molekyylit hajoavat pitkän viipymisajan avulla kaavojen 1 ja 2 mukaisesti.



sekä



Termisen NO_x:n muodostuminen palamisilmasta soodakattilassa ei ole merkittävää tulipesän verrattain matalan palamislämpötilan johdosta. /4./

3.2 Polttoaineesta peräisin oleva NO_x

Typpeä sisältävillä orgaanisilla polttoaineilla, kuten soodakattiloiden tapauksessa mustalipeän typpipitoisuudella, on erittäin suuri merkitys soodakattilassa syntyvään NO_x -kuormitukseen. Soodakattiloissa käytännöllisesti ottaen kaikki NO_x – päästöt ovat peräisin puuraaka-aineen sisältämästä typestä. Soodakattilan NO_x -päästöt ovat myös riippuvaisia sellun tekoon käytetystä puulajista. Yleensä lehtipuulla on huomattavasti korkeampi typpipitoisuus, kuin havupuulla./4./

3.3 Nopea (prompt) NO_x

Nopea tai prompt NO_x muodostuu hyvin korkeissa lämpötiloissa > 1500 °C hiilivetyradikaalien mahdollistaessa reaktion. Hiilivetyradikaalien muodostumisen loppuessa nopean NO_x:n muodostuminen keskeytyy. Nopean NO_x:n muodostumisen oletetaan tapahtuvan seuraavien reaktioiden 3, 4, 5 sekä 6 kautta. /4./





4. Soodakattilan NO_x päästöt

Soodakattilan NO_x -päästöt ovat pääosin peräisin mustalipeään orgaanisesti sitoutuneesta tyyppistä. Määrästä lähes kaikki on puusta peräisin. Sellunkeiton aikana tyypillisesti yli 95 % puun sisältämästä tyyppistä jää keittonesteeseen. Keiton jälkeen mustalipeää haihdutetaan, jossa mustalipeästä vapautuu 10 - 15 % alkuperäisestä puuraaka-aineen tyyppistä. Loput tyyppistä menee mustalipeän mukana soodakattilaan. Soodakattilan NO_x -päästöt ovat yleisimmin NO muodossa. Ilmakehässä NO muuttuu kemiallisten reaktioiden seurauksena typpidioksidiksi (NO₂). NO on väritön sekä hajuton kaasu, kun taas NO₂ on punertavan ruskea pahanhajuinen kaasu. NO vaikuttaa pääosin happosateiden syntyyn, kun taas NO₂ vaikuttaa eliöiden hengityselimistöihin aiheuttaen mm. astmaa sekä muita hengityselinten sairauksia. Tyypillisimmät NO_x -päästötasot moderneissa soodakattiloissa ovat 60 - 80 mg/MJ, joka on huomattavasti vähemmän kuin muissa hiili sekä öljy lämmitteisissä kattiloissa. /3./

4.1 Polttoaineen tyypipitoisuuden vaikutus NO_x päästöihin

Tärkein tekijä soodakattilassa syntyviin NO_x -päästöihin on mustalipeän tyypipitoisuus. Mustalipeän kuiva-aineen tyypipitoisuus on yleensä 0,05 - 0,2 p- % tyyppä. Suurin raportoitu tyypipitoisuus eri puulajeista on bagassilla, noin 0,5 p- % mustalipeän kuiva-aineesta. Sellutehtailla, joiden sellun pääraaka-aine on havupuu, soodakattilassa syntyvät NO_x -päästöt ovat pienempiä, kuin tehtailla, jossa sellun pääraaka-aine on lehtipuu. Yleisesti voidaan todeta, että koivulipeä aiheuttaa noin 20 - 50 % korkeammat NO_x -päästöt kuin havulipeä. /4,5/

4.2 NO_x päästöjen muodostuminen soodakattilassa

Pyrolyysivaiheessa 60 - 70 % mustalipeän kuiva-aineen tyypipitoisuudesta vapautuu savukaasuihin N₂:na sekä ammoniakkinä (NH₃). Loppuosa tästä tyyppistä jää soodasulaan ja reagoi hiilen palaessa osittain syanaatiksi (OCN-). Tämä osa tyyppistä, joka ei vapaudu savukaasuihin tulee sulan mukana syanaattina liuotussäiliöön ja reagoi veden kanssa jälleen ammoniakiksi (NH₃). Noin puolet pyrolyysivaiheessa vapautuneesta tyyppistä muodostaa ammoniakkaa. Tulipesän hapettavan vyöhykkeen lämpötilalla on suuri vaikutus ammoniakin käyttäytymiseen. Korkeassa lämpötilassa

ammoniakki muodostaa NO:ta, joka myöhemmin hapettuu NO₂:ksi. Matalammassa lämpötilassa ammoniakki reagoi jo muodostuneen NO:n kanssa pelkistäen sen N₂:ksi ja vesihöyryksi. Alhaiset NO_x-päästöt siis edellyttävät sopivaa lämpötilaa kattilan loppuunpalamisvyöhykkeessä ja siellä alhaista happitasoa. Polttoteknisesti tähän pyritään ilmansyötön vaiheistuksella, jolloin sekundääri- ja/tai tertiääri-ilman syöttö on jaettu useisiin eri tasoihin. Moderneissa kattiloissa, joissa kuiva-ainepitoisuus on korkea, kuormitus normaali ja ilmansyöttöjärjestelmä perinteinen kolmitasoinen, noin 30 % mustalipeän tyyppistä muuttuu NO_x päästöiksi. Vaiheistetulla ilmansyötöllä varustetuissa ja alhaisia NO_x päästöjä ajatellen mitoitetuissa kattiloissa päästään alle 15 % muuttumisasteeseen.

/3./

5. NO_x päästöjen vähentäminen

Seuraavia keinoja on käytetty teollisessa mittakaavassa soodakattiloissa NO_x päästöjen vähentämisessä:

- syöttöilman sekä syötettävän polttoaineen optimointi
- ilmatasojen lisääminen
- ammoniakkin syöttö tulipesän yläpuolelle (SCR / SNCR)
- hapetus/pelkistys prosessit /5./

Jotta NO_x päästöissä voitaisiin saavuttaa suurempi väheneminen, vaaditaan usein ns. sekundäärisiä menetelmiä, joissa muodostuneita typen oksideja redusoidaan eli pelkistetään molekylaariseksi typeksi N₂. Redusointi voi tapahtua ei-katalyyttisesti (SNCR) tai katalyyttisesti (SCR). Mm.

Japanissa SNCR teknologiaa käytetään joissain soodakattiloissa NO_x päästöjen vähentämiseksi./3,5/

5.1 Selective catalytic conversion (SCR)

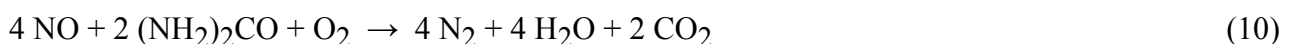
SCR (typen oksidien katalyyttinen redusointi eli pelkistäminen) tekniikassa eli katalyyttisessä reduktiossa käytetään reduktio aineena vedetöntä tai vedellistä ammoniakkia sekä ureaa.

Operointilämpötila on n.350 – 450°C. Reaktion johdosta typenoksidit NO sekä NO₂ muuttuvat osittain alkuainetypeksi, vedeksi, sekä ureaa käytettäessä hiilidioksidiksi CO₂.

Reaktioyhtälö ammoniakille on seuraavanlainen /6/:



Ureaa käytettäessä reaktioyhtälö on seuraavanlainen /6/:



5.2 Selective noncatalytic reduction (SNCR)

Ei-katalyyttinen redusointi tai pelkistyminen soodakattiloissa on vaikeaa, koska se vaatii toimiakseen tehokkaasti melko kapean sekä katalyyttistä pelkistymistä huomattavasti korkeamman operointi lämpötilan noin 950°C lähistöllä. NO_x määrää vähennetään lisäämällä savukaasuun redusoivaa ainetta. Tyypillisimmät reduktioon käytettävät aineet ovat ammoniakki, urea sekä niiden johdannaiset aineet.

Pääreaktioyhtälö on seuraavanlainen:



Ahlstrom Machinery sekä Gotaverken ovat yrittäneet ammoniakin lisäystä tulipesän päälle. Kokeissa kaasun lämpötila oli 1000°C. Tällä tekniikalla saavutettiin 15 - 35 % reduktio NO_x päästöissä. Ainoa ongelma ammoniakin käyttämiselle savukaasujen reduktiossa on reagoimattoman ammoniakin syövyttävä vaikutus prosessilaitteistolle, josta saattaa aiheutua lisäkustannuksia laitteistohuoltojen yhteydessä./5/

Typenoksidien muodostumista voidaan siis vähentää seuraavasti:

- alentamalla palamisen lämpötilaa vähentämällä happimäärää
- järjestämällä hyvä sekoittuminen jolloin lämpötila tasoittuu palotilan eri osissa
- lyhentämällä viipymäaika palotilassa
- käyttämällä öljyä polttoaineena meesauunissa maakaasun sijaan, jolloin saavutetaan alhaisemmalla palamislämpötilalla pienemmät termisen NO_x: n päästöt /7, s.11/
- optimoimalla hajukaasujen polttoa soodakattilassa; hajukaasusyötön ajoituksen optimointi sekä poltto oikeassa osassa kattilaa /7, s.11/

NO_x päästöjen vähentämismenetelmiä käytettäessä on hyvin tärkeää huomata, ettei samalla aiheuteta epätäydellistä palamista, joka aiheutuu mm.

- alhaisesta happipitoisuudesta tulipesässä
- alhaisesta tulipesän lämpötilasta
- liian lyhyestä viipymäajasta palotilassa

6. Soodakattiloiden NO_x tietojen analysointi

Tätä tutkimusta varten kerättiin tietoa Suomen sellutehtailta, joissa eriteltiin mm. tehtaiden vuosittaista tuotantoa, soodakattiloiden ikää, pohjakuormaa sekä vuosittaista NO_x päästöjen määrää. Täydelliset tiedot jokaisesta raportin soodakattilasta löytyvät raportin mukana toimitettavasta tiedostosta ”NO_x raportti DATA”.

Raporttia varten tietonsa toimittivat seuraavat tehtaات:

Oy Metsä-Botnia Ab

- Joutseno
- Kemi
- Rauma
- Äänekoski

Stora Enso Oyj

- Enocell Oy
- Imatra
- Kemijärvi
- Oulu
- Varkaus

Sunila Oy

- Sunilan tehdas

UPM- Kymmene Oyj

- Kaukas
- Kymi
- Wisaforest Pietarsaari
- Tervasaari

6.1 Tehtaiden antamat tiedot soodakattiloista

Seuraavassa on esitetty lyhyesti taulukkomuodossa tutkimukseen osallistuneiden tehtaiden antamat tiedot soodakattiloistaan Soodakattilayhdistykselle. Taulukoissa on esitetty mm. soodakattiloiden iät, kyseisen tehtaan tuotanto, soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma vuonna 2007 sekä tarkempaa tietoa soodakattiloiden ilmapäästöistä. Kaikki saadut tulokset ovat esitetty erillisessä Excel- tiedostossa, Liite 1.

6.1.1 Kattilan ikä sekä tehtaan vuosittainen tuotanto

Taulukko 2. Soodakattilan ikä ja tehtaan tuotanto

Tehdas	Kattilan ikä (v)	Mänty / Koivu tuotanto (Adt/a)
Enocell	15	Mänty 266 kt / Koivu 204 kt
Imatra SK5	11	Imatran tehdas yhteensä: Havu 382 kt (Kuusen osuus havusta n. 10%) / Koivu 585 kt
Imatra SK6	16	
Joutseno	10	Havu 583 kt
Heinola*	-	-
Kaskinen*	-	-
Kaukas	17	Havu 430 kt / Koivu 290 kt
Kemi	18	Mänty 390 kt / Koivu 160 kt
Kemijärvi	43	194 kt
Kotka*	-	-
Kymi SK1	44	Mänty 54 kt / Koivu 114 kt
Kymi SK2	32	Mänty 107 kt / Koivu 228 kt
Oulu	20	Mänty 343 kt
Rauma	12	Mänty-Kuusi kapasiteetti 630 kt / Tuotanto 519 kt
Sunila SK10	43	Tehtaan kokonaistuotanto Havu 370 kt
Sunila SK11	20	
Tervasaari	43	Mänty 208 kt
Varkaus	28	Havu 30 % / Koivu 70 % yhteensä 192 kt
Veitsiluoto*	-	-
Wisaforest	4	Mänty 414 kt / Koivu 348 kt
Äänekoski	23	Havu 217 kt / Koivu 245 kt
KESKIARVO	23,5	

*-merkityt tehtaat eivät luovuttaneet tietojaan

6.1.2 Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma ja pohjakuorma

Taulukko 3. Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma vuonna 2007 ja pohjakuorma

Tehdas	Kapasiteetti (tka/d)	Keskimääräinen ajokuorma (tka/d)	Keskimääräinen pohjakuorma (tka/d/m ²)
Enocell	3000	2575	17,4
Imatra SK5	1700	1545	15
Imatra SK6	3300	2848	16
Joutseno	4000	3400	20
Heinola*	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-
Kaukas	3780	3500	22
Kemi	3400	3300	18,9
Kemijärvi	1300	1140	15
Kotka*	-	-	-
Kymi SK1	800	800	16
Kymi SK2	1800	2000	18
Oulu	2000	2027	19,8
Rauma	3500	2916	18,4
Sunila SK10	950	814	13,7
Sunila SK11	1300	1064	15,5
Tervasaari	1150	1050	16,4
Varkaus	1150	998	20,8
Veitsiluoto*	-	-	-
Wisaforest	4450	3800	17,1
Äänekoski	2700	2156	18,7

*-merkityt tehtaat eivät luovuttaneet tietojään

6.1.3 Mustalipeän kuiva-aine, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot

Taulukko 4. Mustalipeän kuiva-aine pitoisuus, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot

Tehdas	Polttolipeän kuiva-aine (%)	Mustalipeän typpipitoisuus kuiva-aineessa (%)	Ilmajärjestelmän tasojen lkm
Enocell	72	0,07	5, joista 2 porrastettu
Imatra SK5	72-74	0,089	3
Imatra SK6	72-74	0,089	4
Joutseno	80	0,07	5
Heinola*	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-
Kaukas	76	-	6
Kemi	82	-	4
Kemijärvi	78	< 0,1	3
Kotka*	-	-	-
Kymi SK1	77	-	3
Kymi SK2	77	-	3
Oulu	70	< 0,1	4
Rauma	78	0,05	4
Sunila SK10	80	0,06	4
Sunila SK11	80	0,06	3
Tervasaari	68	< 0,1	3
Varkaus	75	0,1	3
Veitsiluoto*	-	-	-
Wisaforest	82	0,07	7
Äänekoski	75	0,1	4

*-merkityt tehtaat eivät luovuttaneet tietojaan

6.2 Soodakattiloiden ilmapäästöt

Alla ovat tiedot tehtaiden ympäristöhallinnon VAHTI- tietojärjestelmään raportoiduista soodakattiloiden ilmapäästöistä.

6.2.1 NO_x, SO_x ja TRS

Taulukko 5. Typen oksidit, rikin oksidit sekä TRS

Tehdas	Typen oksidit NO _x /NO ₂ (t/a)	Rikin oksidit SO _x /SO ₂ (t/a)	TRS (rikinä) (t/a)
Enocell	545,0	21,0	3,0
Heinola*	-	-	-
Imatra SK5	416,0	10,1	2,8
Imatra SK6	749,0	10,2	5,8
Joutseno	884,2	-	-
Kaskinen*	-	-	-
Kaukas	936,0	12,0	23,0
Kemi	965,1	33,2	21,9
Kemijärvi	352,6	14,2	0,8
Kotka*	-	-	-
Kymi SK1	198,4	37,2	4,7
Kymi SK2	526,3	16,4	11,0
Oulu	290,0	17,1	5,1
Rauma	677,0	150	0,3
Sunila SK10	228,6	12,9	1,6
Sunila SK11	364,0	1,9	0,8
Tervasaari	165,0	11,7	55,7
Varkaus	300,0	25,6	4,3
Veitsiluoto*	-	-	-
Wisaforest	572,9	22,5	2,6
Äänekoski	641,1	88,1	6,5

*-merkityt tehtaat eivät luovuttaneet tietojään

6.2.2 CO₂ ja hiukkaset

Taulukko 6. Hiilidioksidit ja hiukkaset

Tehdas	CO ₂ (foss) (t/a)	CO ₂ (bio) (t/a)	Hiukkaset (t/a)
Enocell	36095	1080982	166
Heinola*	-	-	-
Imatra SK5	5275	699028	46
Imatra SK6	2168	1462826	82
Joutseno	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-
Kaukas	9200	1457700	271
Kemi	9575	1279815	35
Kemijärvi	9756	452631	6
Kotka*	-	-	-
Kymi SK1	6014	284399	37
Kymi SK2	7866	690938	63
Oulu	6604	985568	53
Rauma	13822	1271607	155
Sunila SK10	2516	326661	223
Sunila SK11	3221	408736	202
Tervasaari	28077	385120	226
Varkaus	2093	369600	96
Veitsiluoto*	-	-	-
Wisaforest	7450	1850132	74
Äänekoski	19179	821932	326

*-merkityt tehtaat eivät luovuttaneet tietojään

6.3 Soodakattiloiden NO_x - päästöjen arviointi

Taulukossa 7 on esitetty kaikkien kyselyyn vastanneiden tehtaiden soodakattiloiden sellutonnia kohti aiheutuvat NO_x päästöt ilmaan.

Taulukko 7. Soodakattiloiden NO_x- päästöt ja vuosittainen tuotanto

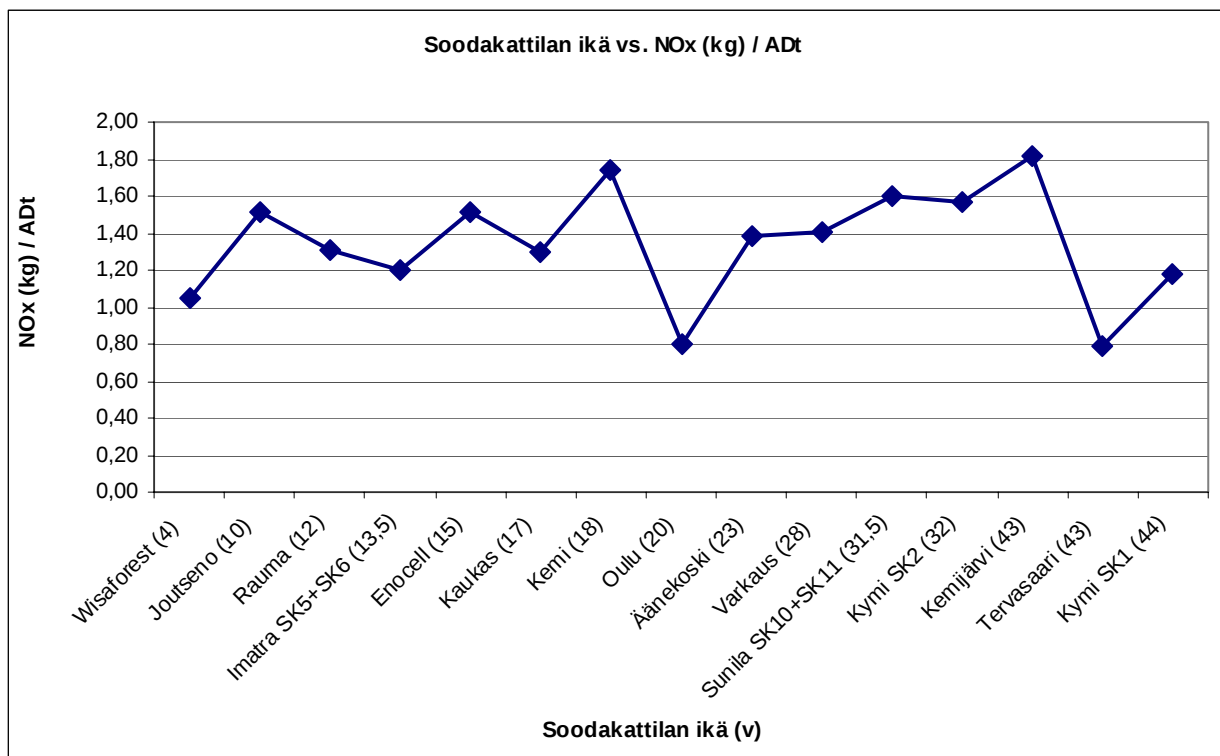
Tehdas		Tuotanto (1000t)	NO _x (t)	NO _x (kg) / Adt
Enocell		470	545	1,16
Imatra SK5+SK6		967	1165	1,20
Joutseno		583	884	1,52
Heinola*		-	-	-
Kaskinen*		-	-	-
Kaukas		720	936	1,30
Kemi		550	956	1,75
Kemijärvi		194	353	1,82
Kotka*		-	-	-
Kymi SK1		168	199	1,18
Kymi SK2		335	526	1,57
Oulu		343	290 ¹	0,85 ¹
Rauma		519	677	1,30
Sunila SK10+SK11		370	593	1,60
Tervasaari		208	165	0,79
Varkaus		192	300	1,56
Veitsiluoto*		-	-	-
Wisaforest Pietarsaari		713 ²	747 ²	1,05 ²
Äänekoski		462	641	1,39
KESKIARVO				1,35

*-merkityt tehtaat eivät luovuttaneet tietojaan

¹ tiedot varmistamatta

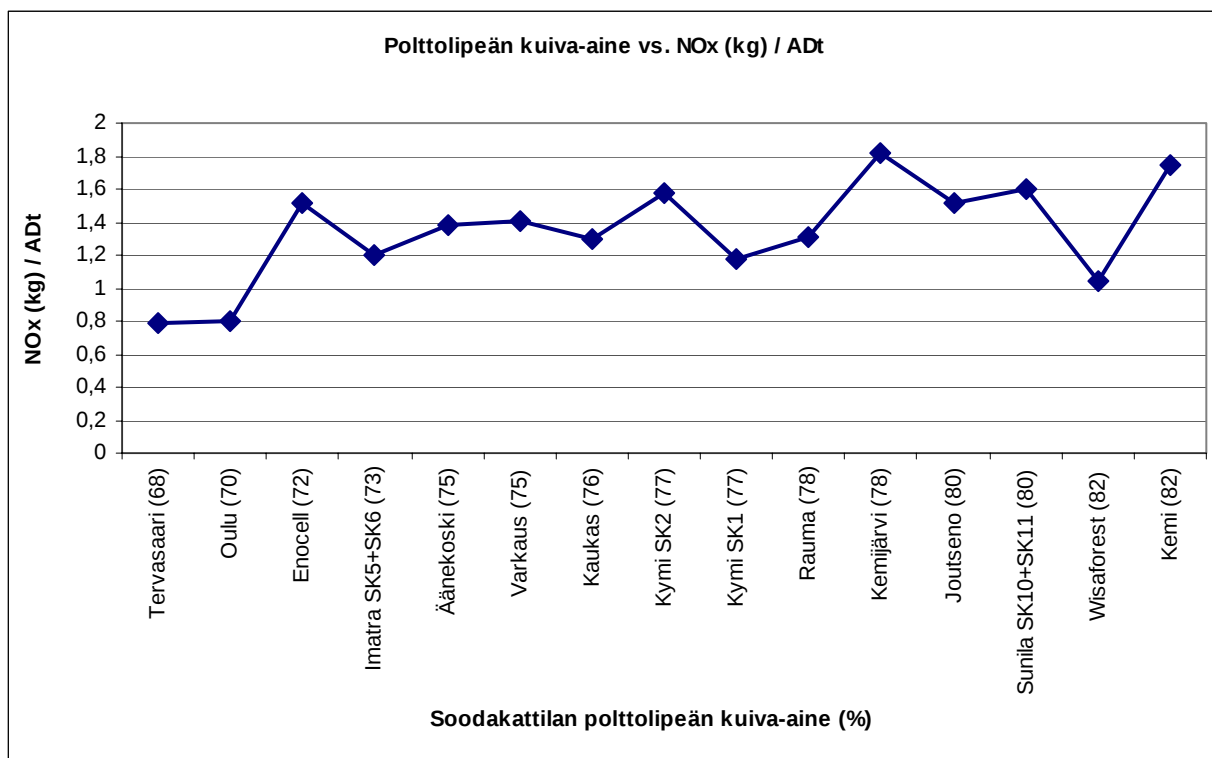
² tiedot vuodelta 2008

Kuvassa 3 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan ikään alkaen uusimmasta soodakattilasta Wisaforest Pietarsaari (4 vuotta vanha). Kuvaajasta voidaan todeta, että soodakattilan iän lisääntyessä sellutonnin kohti aiheutuvat NO_x-päästöt kasvavat melko tasaisesti. Poikkeuksena Tervasaaren soodakattila, joka raportin toiseksi vanhimpana soodakattilana (43 vuotta) aiheuttaa raportin soodakattiloista toiseksi alhaisimmat NO_x-päästöt sellutonnin kohti (0,8 kg / Adt). Vertailun helpottamiseksi Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla käytettiin kahden soodakattilan keskiarvoa, koska näiden tehtaiden kohdalla ei ollut saatavilla tietoa kummankin soodakattilan tuotannosta, vaan koko sellutehtaan tuotanto. Tämä toistuu kaikissa kuvissa 3, 4, 5, 6 ja 7.



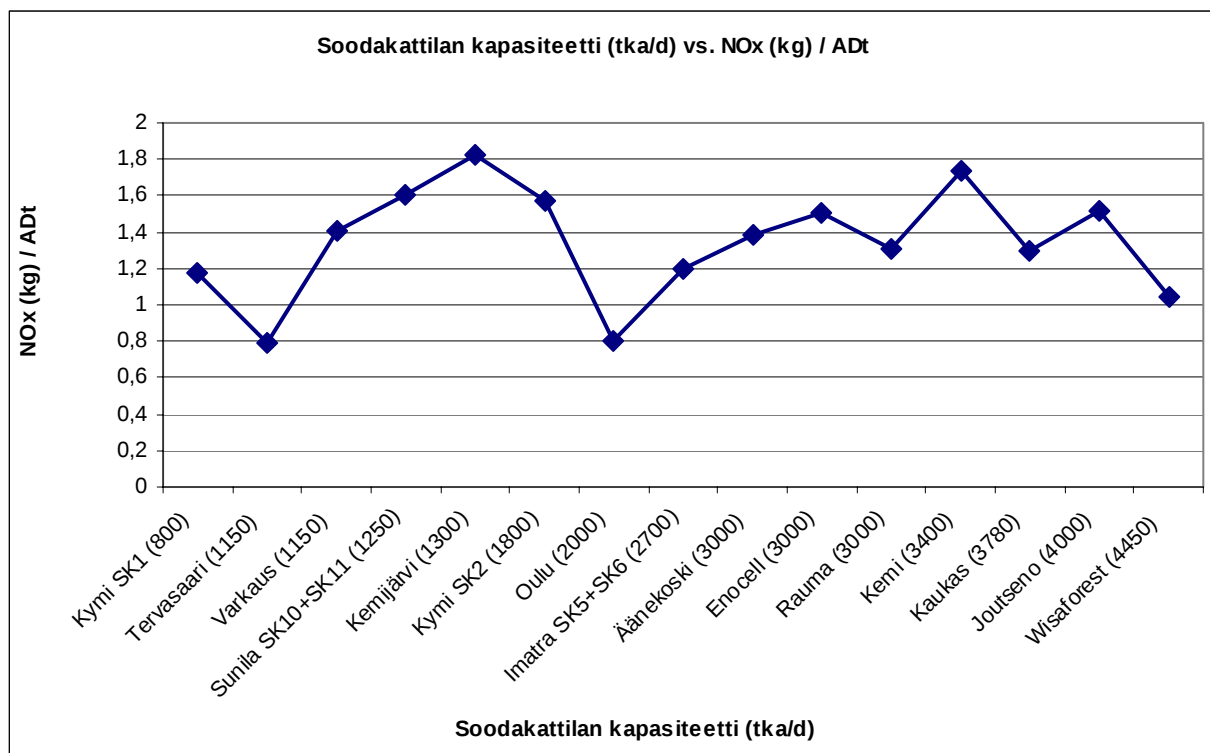
Kuva 3. Soodakattilan ikä ja NO_x-päästöt

Kuvassa 4 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan käyttämän polttoliipeän kuiva-aineesen (%). Soodakattilat ovat x-akselilla polttoliipeän kuiva-aineen suhteen kasvavassa järjestyksessä. Kuvaajasta voidaan todeta, että polttoliipeän kuiva-ainepitoisuuden kohotessa NO_x-päästöt kasvavat tuotettua sellutonnin kohti. Suurimpana poikkeuksena on Pietarsaaren soodakattila, jonka käyttämällä polttoliipeällä on raportin suurin kuiva-aine pitoisuus (82 %). Suuresta kuiva-ainepitoisuudesta huolimatta Pietarsaaren soodakattila tuottaa vähiten NO_x-päästöjä sellutonnin kohti.



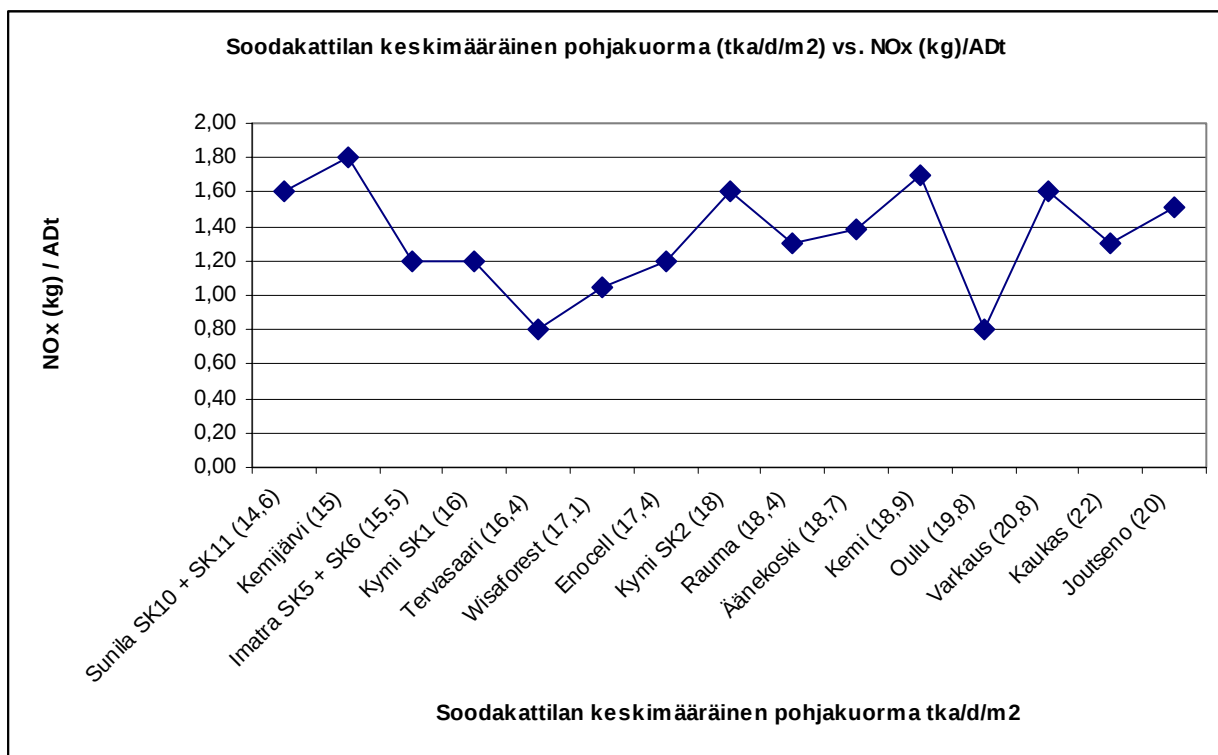
Kuva 4. Soodakattilan käyttämän polttoliipeän kuiva-aine ja NO_x-päästöt

Kuvassa 5 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan lipeän polttokapasiteettiin (tka/d). Soodakattilat ovat kapasiteetin suhteen kasvavassa järjestyksessä x-akselilla. Kuvaajasta voidaan todeta, että kapasiteetin noustessa soodakattilassa NO_x-päästöissä tapahtuu lievää kohoamista. Jälleen Wisaforestin Pietarsaaren tehdas on kuvaajan suurin poikkeus suurimmalla kapasiteetilla (4450 tka/d) ja pienimmillä NO_x-päästöillä. Tätä selittää se, että Pietarsaaren soodakattila on koko raportin soodakattiloista uusin.



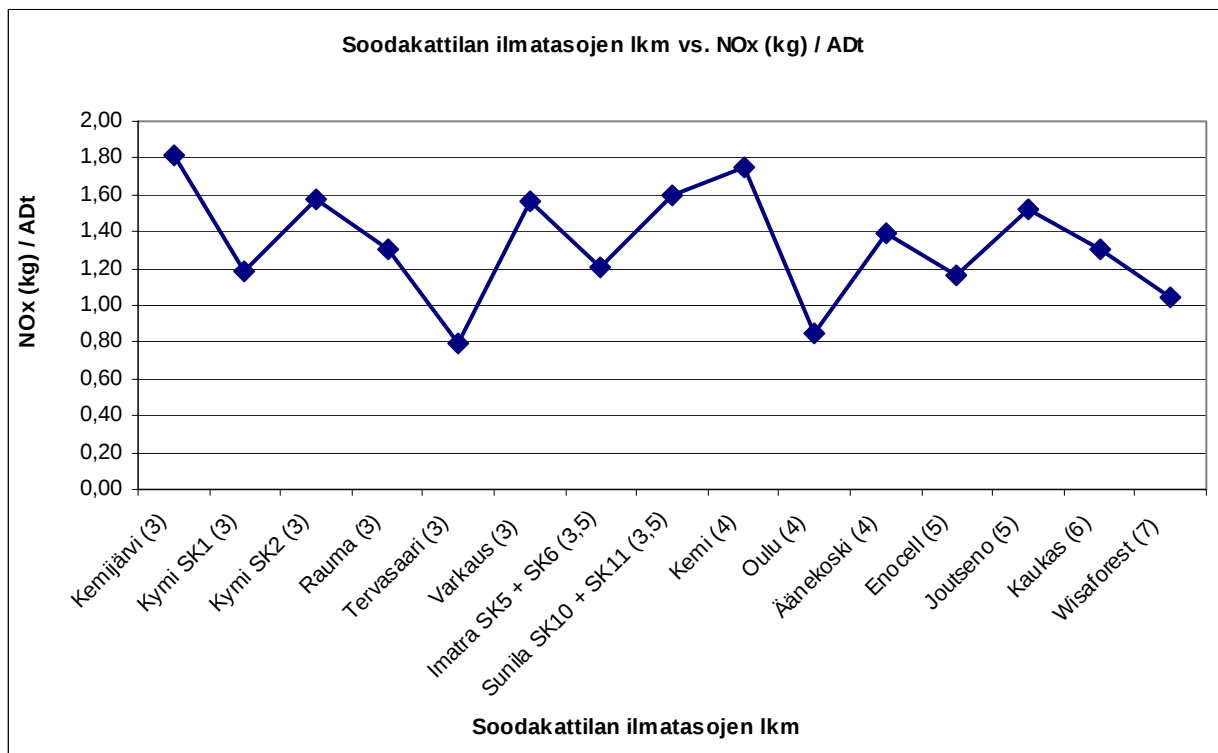
Kuva 5. Soodakattiloiden kapasiteetit ja NO_x-päästöt

Kuvassa 6 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattiloiden keskimääräiseen pohjakuormaan (tka/d/m²). Soodakattilat ovat kuvan x-akselilla pohjakuorman suhteen kasvavassa järjestyksessä. Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla kummallekin tehtaalle laskettiin kahden soodakattilan keskiarvo, jota verrataan kummankin soodakattilan tuottamaan NO_x-päästömäärään. Kuvasta on vaikea tehdä tarkkoja johtopäätöksiä, sillä korkeimmat sellutonnin kohti tuotetut NO_x-päästöt saadaan Kemijärvellä, jossa on vertailun toiseksi pienin keskimääräinen pohjakuorma sekä Joutsenossa, jossa taas on vertailun suurin keskimääräinen pohjakuorma.



Kuva 6. Soodakattiloiden keskimääräiset pohjakuormat ja NO_x-päästöt

Kuvassa 7 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattiloissa käytettyjen ilmasojen lukumäärään. Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla laskettiin kummallekin ilmasojen lukumäärän keskiarvo, jota verrataan kahden soodakattilan tuottamaan NO_x-päästöön. Teoriassa ilmasojen lukumäärän kohotessa NO_x-päästöjen syntymistä voidaan pienentää. Kuten kuvasta nähdään, Pietarsaaren Wisaforestin seitsemällä ilmasolla saavutetaan pienimmät sellutonnin kohti tuotetut NO_x-päästöt. Toisaalta Oulun soodakattilassa on vain neljä ilmasoa ja Tervasaassa kolme, ja silti näillä soodakattiloilla saavutetaan lähes yhtä pienet päästöt sellutonnin kohden kuin Wisaforestin tapauksessa.



Kuva 7. Soodakattiloiden ilmasojen lukumäärät ja NO_x-päästöt

7. Yhteenveto

Yleisesti voidaan todeta, että Suomen soodakattilakanta on melko vanhaa. Raportin 16 soodakattilasta ainoastaan yksi on alle 10 vuotta vanha, kun taas yli 40 vuotta vanhoja soodakattiloita on jopa neljä. Raporttiin tietonsa lähettäneiden soodakattiloisen keski-ikäsi muodostui 23,5 vuotta. Euroopan Unionin sekä EU maiden teollisuuden yhdessä muodostaman BREF- asiakirjan paperi- ja selluteollisuudelle mukaan BAT- asetus (Best Available Techniques) NO_x -päästöissä moderneille soodakattiloille on $1,0 - 1,5 \text{ NO}_x (\text{kg}) / \text{ADt.}/2$, s.141/. Tämä luku pitää sisällään myös meesauunin sekä mahdollisesti muiden prosessiin liittyvien uunien ilmanpäästöt. Raportissa esiintyvien soodakattiloiden ilmaan vapautuvan NO_x -määrän keskiarvo tuotettua sellutonnia kohti on $1,35 \text{ kg NO}_x / \text{Adt}$. Tätä voidaan pitää melko korkeana lukema verrattuna BAT referenssi arvoon $1,0 - 1,5 \text{ kg NO}_x / \text{ADt}$, sillä raportissa tehtaiden NO_x -päästöarvot sisältävät pelkästään soodakattilan aiheuttamat NO_x -päästöt.

Lähteet

1. Metsäteollisuus ry. <http://www.metsateollisuus.fi/>
2. BAT Reference document BREF for the Pulp and Paper Industry. Saatavilla EIPPCB:n internet sivuilta osoitteesta: <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>
3. Juvonen, Tuukka. (2004) Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa, Suomen Soodakattilayhdistys r.y.
4. Yuan, Dr. Jerry J.W. (1999) Prediction of NO_x Emissions in Recovery Boilers – An Introduction to NO_x Module
5. Vakkilainen, Esa K. (2005) Kraft Recovery Boilers – Principles and Practice. Suomen Soodakattilayhdistys r.y.
6. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Selective_catalytic_reduction
7. Hupa, Mikko. (2005) Nitrogen oxide emissions from pulp mills and the factors affecting them – a summary of the current knowledge, Åbo Akademi University

LIITE IV

LENTOTUHKKA- PROJEKTIN ESITYS

Kurt Sirén, Sirra T:mi

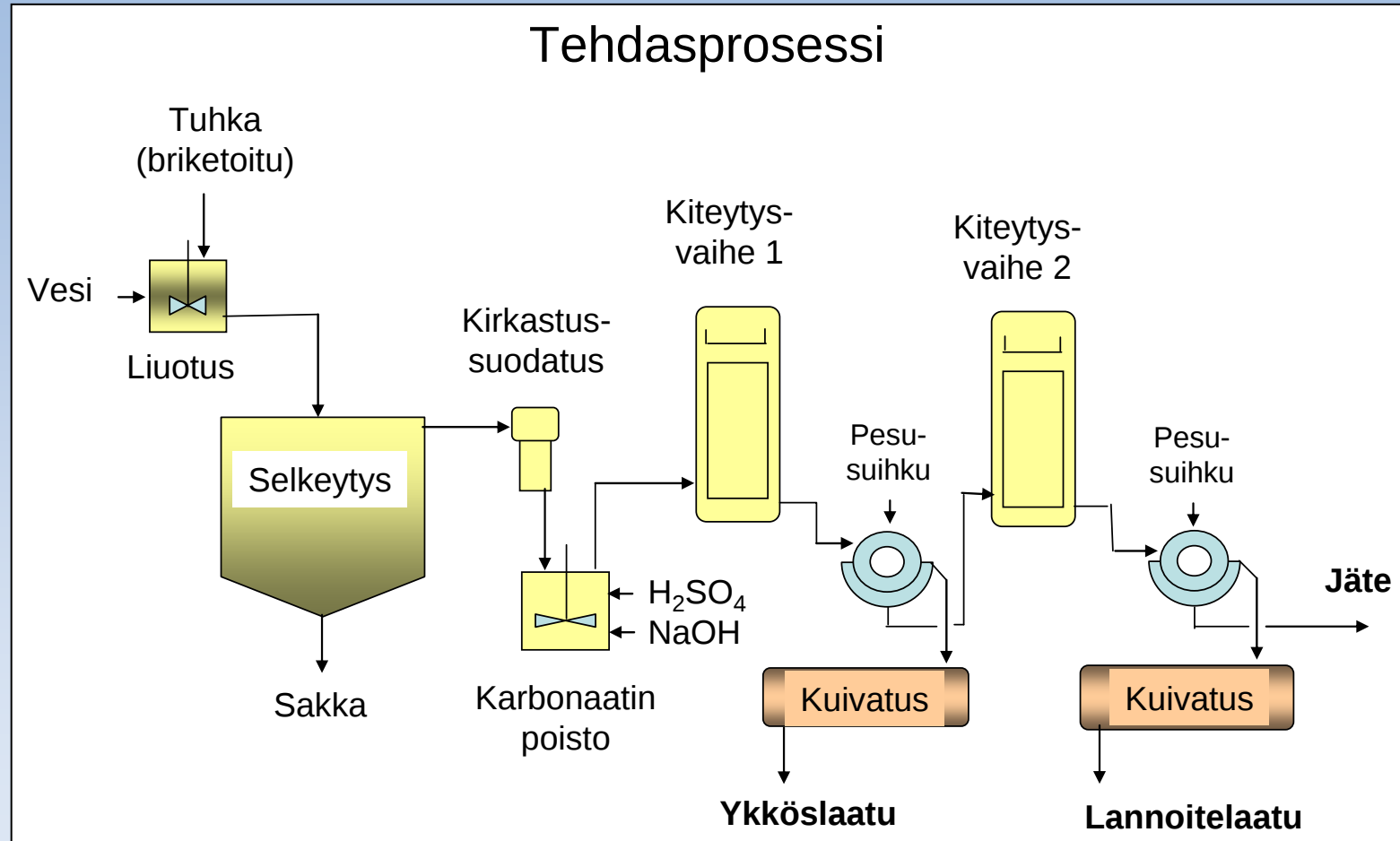
Sähkösuodintuhkan puhdistus IV

Prosessin koeajo tehdaskaltaisella laitteistolla

Kurt Sirén
Sirra T:mi

SKY ympäristötyöryhmän kokous 29.5.2009

Aikaisemmissa osissa kehitetty prosessi



Lähtömateriaalit

Tehdas	K g/kg	Cl %	Na g/kg	Cs-137 Bq*
A	22	0,5	320	360
B	70	1,0	280	2890
C	43	0,5	320	1100

* Yksi Bq (Bequerel) on yksi hajoaminen per sekunti.

Valintakriteerit: Suuri ja pieni kaliumpitoisuus
Tsernobyllaskeuma-alueen sisällä ja ulkopuolella

Klooripitoisuus varsin pieni

Liuotus ja selkeytys

Liuotus

- Vesi/tuhkasuhde 2:1
- Jää joskus pieni suolajäännös (2:1 kuitenkin järkevä suhde)
- Ruskea samea seos

Selkeytys

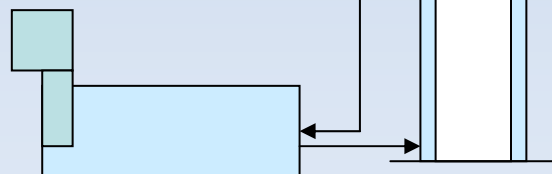
- Tehtiin dekantoimalla toistuvasti
- Lisäksi koe 2m pylväässä
- pidettävä yli 32 °C:ssa

Laitteisto: 2 m pylväs

Lämmitetty
läpinäkyvä
pylväs

Polyakrylaattia

Vesihaude



Sirra



Selkeytyskoe 2 m pylväässä

Lämmitysvaippa pylvään ympärillä (40 °C)



Alkuvaihe

Sirra

15 min



Pohja 15 min



1 h 30 min



Sirra



Pohja 1h 30 min



Sirra

1 vrk

Tilavuusosuus n. 3 %

(alimpana vaalea rengas
on osa laitteistoa)



Suodatus

- Hyvin vaikea suodatinpaperilla
- Jäi vaalea sameus
- Selkeytys parempi, yön jälkeen täysin kirkas liuos
- Suodatus kuitenkin tarpeellinen?
- Nokihiukkasia pinnalla => otto pinnan alta

Karbonaatinpoisto

- Rikkihapolla tehdasta C lukuunottamatta, jossa käytettiin sekä rikkihappoa että hapanta suolaa (suuri karbonaattipitoisuus)
- pH 4:ään

Seskvisuolaa käytettäessä liukoisuus ylittyy jo ennen kiteytystä. Kiteet erotettiin.

Myös seskvisuolalle etsitään hyötykäyttömahdollisuuksia

Kiteytys

- Alipainehaihdutus, 0,5 bar, 80 – 82 °C
- Haihdutusasteen seuranta vaa'alla
- Eri vesi/suolasuhteissa näyte
- Suodatus Büchnerilla, pesu n. 15 % vettä
- Pesuveden palautus
- Eri ajomalleja

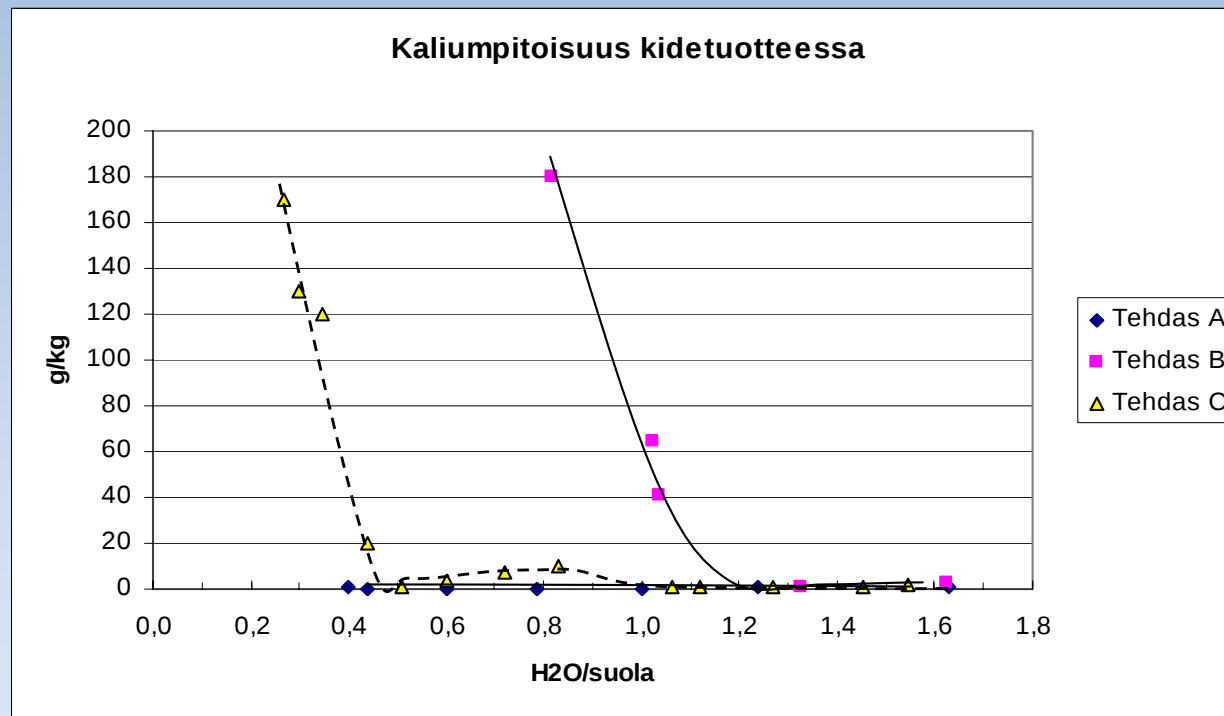
Kiteytin



Analyysitulokset

Kloori: < 1 g/kg, suurin arvo 3 g/kg

Kalium: Hyvin riippuvainen lähtötasosta



Huom! Ei voida kuitenkaan jakaa hyvin ja huonosti soveltuviin tehtaisiin, taso sadaan alas missä tehtaassa tahansa

Raskasmetallit

Tehdas	H ₂ O/suola	As mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg
A	0,40	<2	<0,01	<0,1
B	0,82	<2	0,4	1
C	0,27	<2	0,1	0,3

Ei hälyttäviä pitoisuuksia

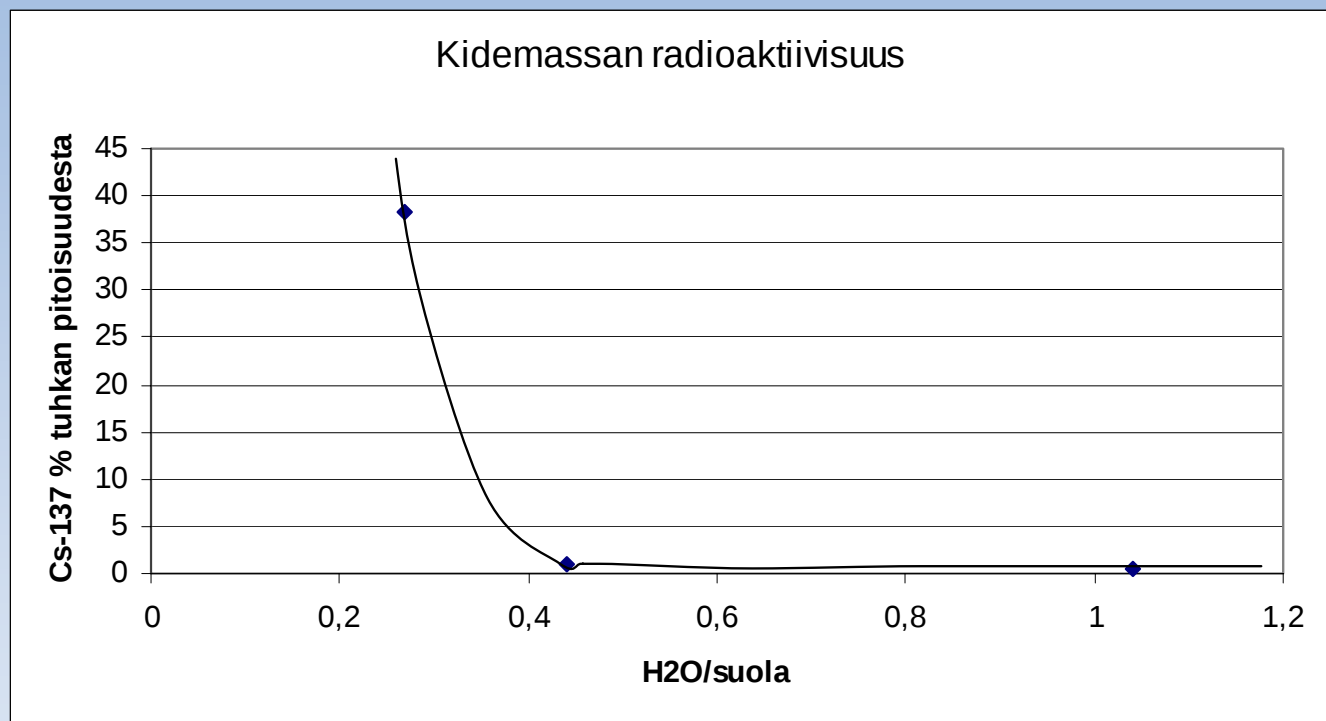
Radioaktiivisuus

$$I = C_{\text{Th}}/3000 + C_{\text{Ra}}/4000 + C_{\text{K}}/50000 + C_{\text{Cs}}/10000$$

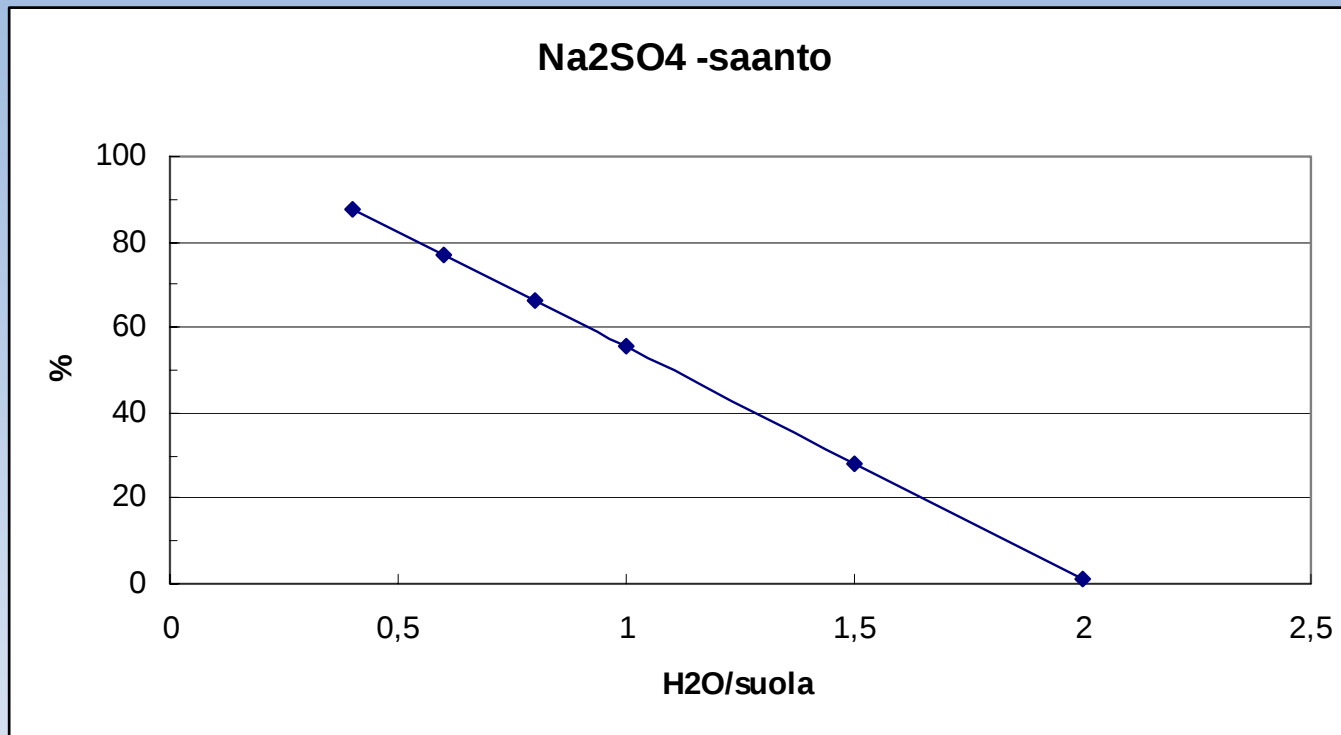
(> 1 ongelmia)

Tehdas	Selite	Vesi/suola	Cs-137, Bq
A	Tuote	0,44	3,3
B	”	1,04	17,3
C	”	0,27	420
A	Loppuliuos	0,40	370
C	”	0,27	1605

Tuotteessa varsin alhainen (elintarvikekelpoisuus)
Ei noussut lähelle indeksin laukemista jätevirrassa



Voimakas nousu alueella 0,3 – 0,4



Saanto 80 – 85 % (huom. karbonaatinpoisto joka lisää saantoa)
Sesquisuola nostaa saantoa

Tuote



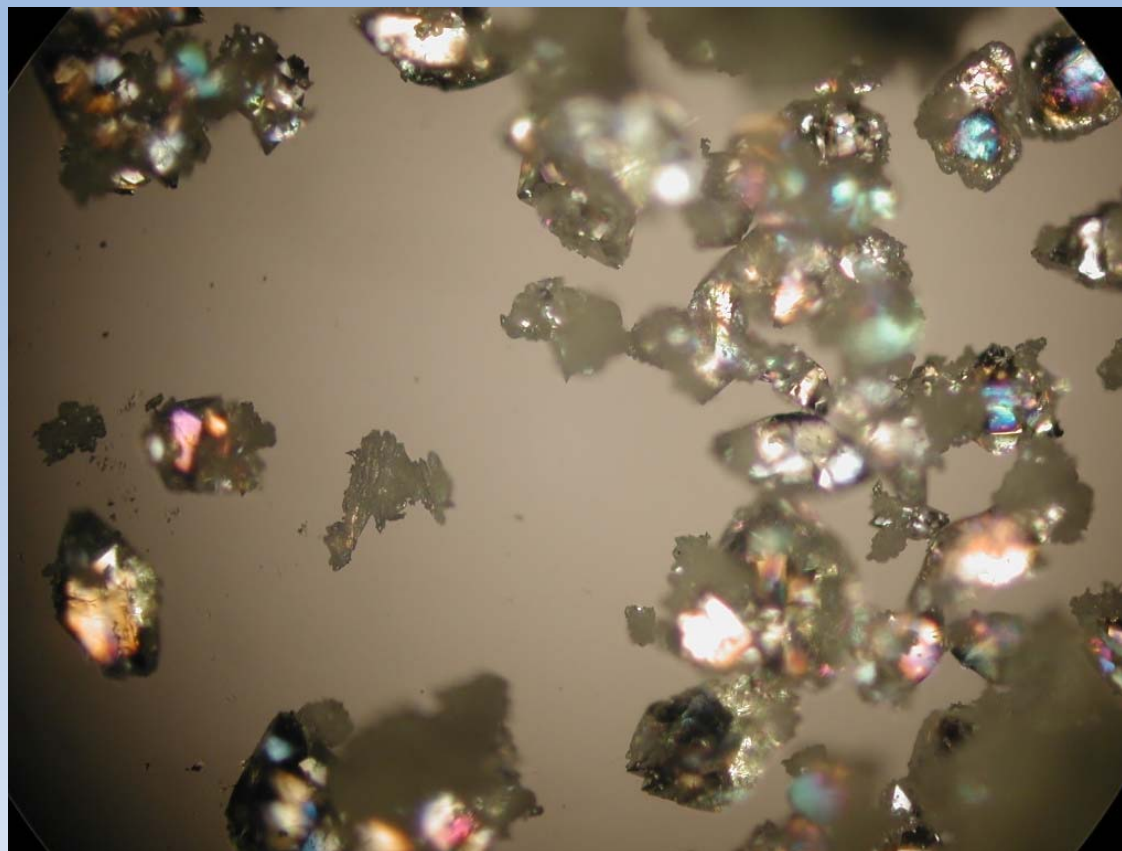
Tehdas A, vesi/suolasuhde 0,44
Pieni kaliumpitoisuus
Kidekoko 0,19 mm k.a.



Tehdas B. Vesi/suolasuhde 1,02
Suuri kaliumpitoisuus. Hienorakeinen faasis lienee $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$



Tehdas B. Vesi/suolasuhde 0,8, polarisoitu valo
Hienojakoinen faasi toisen päällä
Suodatuskakku kova ja tiivis



Tehdas C, vesi/suolasuhde 0,3
Keskinkertainen kaliumpitoisuus

Johtopäätökset

- Yleisesti ottaen toimiva prosessi, voidaan tehdä hyvä tuote
- Tuote varsin puhdas, ei odotettavissa ongelmia käyttökohteissa
- Epäpuhtaudet nousevat jyrkästi noin vesi/suolasuhteen 0,4 – 0,5 alapuolella
- Kaliumpitoisuus riippuu täysin lähtötasosta suodintuhkassa
- Karkeus lienee riittävä ajatelluissa käyttökohteissa
- Kalium aiheuttaa kidekoon pienenemistä

LIITE V

LENTOTUHKAN PUHDISTUS JA JATKOKÄSITTELY IV – LOPPURAPORTTI

Kurt Sirén, Sirra T:mi

SÄHKÖSUODINTUHKAN PUHDISTUS

OSA IV

Prosessin koeajo tehdaskaltaisella laitteistolla

Kurt Sirén

Sirra
KCL

12.5.2009

Suomen Soodakattilayhdistys r.y:n käyttöön

Soodakattilayhdistyksen hankkeen "Sähkösuodintuhkan puhdistus" tavoitteena on ollut löytää paras (halvin/tehokkain) puhdistusmenetelmä natriumsulfaatin hyötykäyttöä varten. Tämä työ on jatko-osa kolmelle aikaisemmin tehdyille osalle, joissa prosessi kehitettiin, tuhkan paras kuljetustapa selvitettiin ja markkinatilannetta on tarkasteltiin. Tässä osassa vietiin kehitystyö lähemmäksi prosessin teollista sovellusta, käyttämällä tehdaskaltaista laitteistoa ja arvioimalla sillä saatua tuotetta.

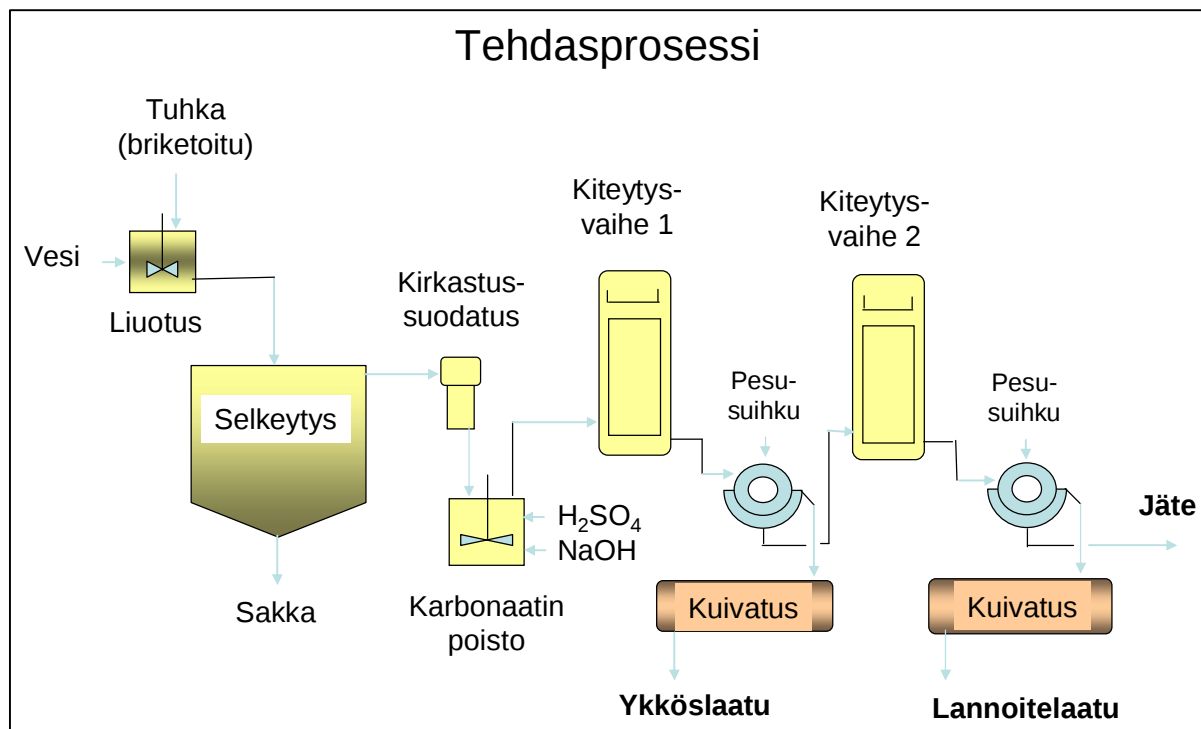
Tutkimuksen toteuttajana oli KCL, jolle Sirra T:mi teki kokeellisen työn alihankintatyönä. Analyysit tehtiin KCL:ssä.

SÄHKÖSUODINTUHKAN PUHDISTUS IV

1. JOHDANTO

Aikaisemmissa tutkimuksen osissa kehitettiin kiteytykseen perustuva suodintuhkan puhdistusprosessi, ja todettiin että sillä voidaan saavuttaa riittävä natriumsulfaatin puhdistustaso kaikkiin ajateltuihin käyttökohteisiin. Ensisijaiset ehdotetut käyttökohteet olivat tekstiilivärjäys, pesuaineet, lasinsulatus ja lannoitteet. Todettiin myös että briketoimalla tuhka voidaan sattaa se niin tiiviiseen muotoon, ettei sen alhainen tilavuuspaino vaikeuta kuljetusta, mikä on tärkeää jos puhdistuslaitos ei sijaitse oman tehtaan alueella tai sen läheisyydessä.

Prosessin tärkeimmät vaiheet ovat liuotus, selkeytys ja kiteytys. Selkeytyksessä suurin osa raskasmetalleista ja muista haitallisista metalleista, kuten rauta ja mangaani, voidaan erottaa. Vesiliukoiset aineet, kuten kalium, kloori, arseeni ja radioaktiivien cesium (Cs-137-isotooppi) jäävät liuokseen. Kiteytyksessä ne konsentroituvat emäliuokseen, ja ne voidaan suurimmaksi osaksi poistaa tämän mukana. Prosessi on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Ehdotettu tehdasprosessi.

Kun kiteytys aloitetaan, ts. lentotuhkaliuoksesta ryhdytään haihduttamaan vettä, kiteytyy alussa verraten puhdasta natriumsulfaattia. Liukoiset epäpuhtaudet ovat tässä vaiheessa vielä pienehkoina pitoisuuksina. Kiteytystä jatkettaessa ja liuoksen määrän vähetessä, epäpuhtaudet konsentroituvat yhä enemmän, samanaikaisesti kuin yhä suurempi osuus nesteestä jää erotettuun kidemassaan, josta sitä ei pystytä poistamaan täydellisesti. Kidetuotteen puhtaus siten huononee mitä pidemmälle kiteytys viedään. Pesuvesisuihkutuksella voidaan parantaa erotusta, mutta vain osittain. Saanto ja puhtaus ovat siten vastakkaisia tekijöitä, eli mitä suurempi saanto, sitä epäpuhtaampi tuote, ja päinvastoin. Varsinkin jos lentotuhka pitää kuljettaa puhdistuslaitokselle, toivotaan suurta saantoa, sillä matala-arvoista lentotuhkaa ei haluta kuljettaa turhaan. Saanto ja sen suhde tuotteen puhtauteen on siksi merkittävä prosessin taloudellisuuteen vaikuttava seikka.

Ehdotetussa prosessissa tuotettaisiin kahta laatua, puhtaampi laatu, joka syntyy kun haihdutusta ei viedä liian pitkälle, ja vähemmän puhdas laatu, jolla saantoa pyritään optimoimaan. Vähemmän puhdas laatu sopisi esim. lannoitteisiin.

2. TAVOITE

Tämän osahankkeen tavoitteena oli selvittää saannon ja puhtauden keskinäistä suhdetta. Tavoitteena oli myös ajaa koko prosessi enemmän tehdaskaltaisilla laitteilla kuin mitä normaalissa laboratoriotyöskentelyssä tavanomaisella lasitavaralla pystytään tekemään. Siten pyrittiin myös havainnoimaan mitä mahdollisia vaikeuksia saattaisi ilmaantua tehdasmittakaavaisessa tuotannossa. Eräänä osatavoitteena oli selvittää miten hyvin ja nopeasti selkeytyminen tapahtuu kun tuhka on liuotettu. Tämä on olennainen seikka selkeyttimen mitoituksen kannalta.

3. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Soodakattilan lentotuhkaa haettiin kolmelta tehtaalta. Tehtaiden valinta perustui kahteen pääkriteeriin: Suuri ja pieni kaliumpitoisuus sekä puunhankinta-alueen sijainti Tsernobyllaskeuma-alueella tai sen ulkopuolella. Tsernobylin laskeumakartta on liitteessä 1. Ensimmäinen kriteeri liittyi kysymykseen miten hyvin kalium pystytään poistamaan tuotteesta. Jälkimmäinen liittyi Cs-137:n radioaktiivisuuteen tuotteessa ja jätevirrassa, ts. poistettavassa emäliuoksessa. Jos emäliuoksen aktiivisuus on suuri, siitä voi seurata työsuojelukysymyksiä, tarkkailuvelvoitteita ja raportointia Säteilyturvakeskukselle.

Taulukossa 1 on esitetty alkuperäisen suodintuhkan kalium-, kloori- ja natriumtulokset sekä Cs-137 -radioaktiivisuus. Tehdas A oli Tsernoby-laskeuma-alueen ulkopuolella, mikä myös näkyy alhaisena aktiivisuutena.

Taulukko 1. Suodintuhkan analyysitulokset.

Tehdas	K g/kg	Cl %	Na g/kg	Cs-137 Bq*
A	22	0,5	320	360
B	70	1,0	280	2890
C	43	0,5	320	1100

* Yksi Bq (Bequerel) on yksi hajoaminen per sekunti.

Tuhkat liuotettiin, liuos selekeytettiin ja karbonaatti poistettiin lisäämällä happoa. Liuoksesta kiteytettiin natriumsulfaattia sitä varten erikseen rakennetulla kiteyttimellä. Kiteytymisen etenemisen mittana käytettiin vesi/suola-suhdetta, jolla siis tarkoitetaan miten paljon vettä on jäljellä alkuperäistä suolamäärää kohti. Kidemassa erotettiin imusuodatuksella Büchnersuppilossa. Kiteitä pestiin pienellä vesisuihkutuksella, jolla pyrittiin syrjäyttämään kakkuun jääneen nesteen mahdollisimman vähäisellä samanaikaisella kiteiden liukenemisella.

Tuotetusta kidemassasta määritettiin seuraavat epäpuhtaudet: Kalium, kloori, cesium-137 sekä kiteytyksen loppuvaiheessa arseeni, kadmium ja lyijy. Kalium- ja kloorimääritykset tehtiin KCL:ssä (ICP), Cs-137 -mittaukset Säteilyturvakeskuksessa ja As, Cd ja Pb-määritykset KCL:ssä. Kidemassan hiukkaskokoa ja morfologiaa tarkasteltiin mikroskoopilla (Sirra).

4. LIUOTUS, SUODATUS JA KARBONAATINPOISTO

Lentotuhka liuotettiin veteen (tavanomaista porakaivovettä) suhteessa 2 osaa vettä ja 1 osa tuhkaa. Lämpötila pidettiin 40 °C:ssa, sillä alle 32 °C:ssa natriumsulfaatti saostuu hydraattina ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Liuosta sekoitettiin kunnes tuhka oli liuennut, minkä jälkeen sen annettiin selkeytyä. Kirkas liuos ja sakka erotettiin dekantoimalla toistuvasti, kunnes ei enää havaittu hiukkasia liuoksessa.

Liuoksella tehtiin kirkastussuodatuskokeita. Todettiin kuitenkin että vaikka suodatus tehtiin niin tiiviillä paperilla, että suodatusvastus vaikeutti suodatusta, vähäinen sameus jäi. Kun liuos jätettiin seisomaan yön yli, se sen sijaan kirkastui täysin. Tästä syystä tultiin siihen tulokseen, että selkeytys on parempi vaihtoehto kuin suodatus. Suodatus on teollisessa mittakaavassa jossain määrin hankalaa, kun suodatinkangas tai -paperi on jatkuvasti vaihdettava tai pestävä,

ja se vaatii myös monimutkaisia laitteita. Selkeytys on sen sijaan yksinkertaista ja melko häiriötöntä. Pitkä selkeytysaika kasvattaa säiliön kokoa, mutta tulee todennäköisesti siitä huolimatta halvemmaksi. Kuvassa 1 ehdotetussa prosessissa on siksi syytä painottaa selkeytystä enemmän, ja jättää mahdollisimman vähän kirkastussuodatukselle, jos tätä tarvitaan lainkaan.

Liuotuksessa jää jonkin verran hiilihiukkasia pinnalle. Selkeyttimen ulosotto kohta on siksi syytä järjestää siten, että se tapahtuu pinnan alta.

Karbonaatin poisto tehtiin lisäämällä rikkihappoa. Tehtaan C tuhalla todettiin että karbonaattipitoisuus oli niin suuri, että oli ilmeisen järkevää käyttää klooridioksidilaitoksen hapanta suolaa ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$). Myös tämän suolan osalta on tarpeita löytää hyötykäyttömahdollisuuksia. pH säädettiin 4.ään.

5. SELKEYTYSVAIHE

Yllämainittujen liuotusten lisäksi tehtiin tarkempi selkeytyskoe. Koe suoritettiin 2 m korkeassa pleksiputkessa, jonka ympärillä oli vedellä täytetty lämmitetty vaippa. Laitteesta on kuva liitteessä 2. Sekoituksen jälkeen seos siirrettiin sisäputkeen, ja seurattiin liuoksen kirkastumista ajan mukaan.



Kuva 2. Selkeytyksen alkuvaihe

Liutuksen ja sekoittamisen jälkeen lentotuhkaliuos on läpinäkymätön ruskea seos, ks. kuva 2. Liuoksen seistessä liukenemattomat komponentit, jotka ovat pääasiassa rautaa ja mangaania, alkavat flokkautua. Kuvissa 3 ja 4 on tilanne yläosassa ja pohjassa 15 min jälkeen.



Kuva 3. Selkeyttimen yläpää 15 min jälkeen.



Kuva 4. Pohjaosa 15 min jälkeen.



Kuva 5. Yläosa, 1h 30 min.

Osa kiintoaineesta jää flokkimuodossa melko pitkään leijaillemaan liuokseen. Vielä monen tunnin jälkeen esiintyi flokkeja yläosassa. Kun liuos oli seissyt yön yli, itse liuos oli varsin kirkas, mutta muutama flokki liikkui vieläkin nesteessä. Kuvissa 5 ja 6 on tilanne puolentoista tunnin jälkeen.



Kuva 6. Pohjaosa, 1h 30 min. Sakkakerroksen tilavuus 6 %.

Sakka tiivistyi ajan mittaan, ja kerroksen lopullinen tilavuus oli noin 3 %. Loppuvaiheessa osa flokkeista oli tarttunut putken pintoihin, mistä syystä valokuva ei anna täysin oikeata kuvaa liuoksen kirkkaudesta.



Kuva 7. Pohjasakka, 1 vrk.

Koe osoitti että flokit ovat hyvin kevyitä, ja siksi varsin herkkiä konvektiovirroille. On siksi kiinnitettävä huomiota siihen, että lämpö on tasaisesti jakautunut selkeyttimessä, niin ettei tällaisia virtoja synny.

6. KITEYTIN

Tutkimusta varten rakennettiin kiteytin, joka oli samankaltainen kuin tuotantomittakaavan laite. Laite koostui noin 60 l säiliöstä, jossa kiteytettävä liuos kierrätettiin pumpulla yläosassa olevaan jakolaatikkoon. Jakolaatikosta liuos valui lämmönsiirtopaketille, joka koostui 20 kpl haponkestävästä putkesta. Putkien sisällä kierrätettiin kuumaa vettä, joka pidettiin n. 85 °C:ssa. Lämpötila valittiin sen perusteella, että voitaisiin tuotantomittakaavassa käyttää jotakin sellutehtaan matala-arvoista lämmönlähdettä, kuten esim. liuottajan hönkää, tuorehöyryn sijaan. Vesi lämmitettiin sähkövastuksella. Haihdutus tehtiin noin 0,5 bar paineessa, jolloin kidesuspension kierron lämpötila oli 80 ñ 82 °C. Haihdutuskapasiteetti oli noin 0,7 kg/h. Kiteytymisen etenemisen mittana käytettyä vesi/suolasuhdetta seurattiin painon muutoksen avulla, minkä vuoksi koko kiteytin oli vaa'an päällä. Liitteessä 3 on valokuva kiteytimestä.

7. KITEYTYSKOKEET

Kokeiden tarkoituksena oli tehdä kiteytys mahdollisimman tehdaskaltaisella laitteistolla. Työssä esiintyi myös samankaltaisia vaikeuksia kuin tehdaslaitteissa, kuten lämpöpintojen likaantuminen, jakolaatikon tukkeutuminen, sedimentoituminen kiertoputkeen jne. Työtä tehdessä opittiin kuitenkin vähitellen välttämään häiriötekijöitä.

Kokeet tehtiin siten, että täytön jälkeen käynnistettiin tyhjiöpumppu ja lämmitys, ja seurattiin vaa'alla painon muutosta haihdutuksen edetessä. Kun tietty vesi/suolasuhde oli saavutettu, otettiin näyte kierrosta kannuun. Näyte suodatettiin büchner-suppilolla mustanauhapaperilla. Liuososa palautettiin kiteyttimeen, ja kidemassa suihkutettiin vedellä, jonka määrä oli noin 15 % kidemassasta. Myös pesuvesi vietiin kiteyttimeen. Kidemassa otettiin analysoitavaksi.

Tehtaiden A ja B kiteytyskokeissa laitteisto täytettiin liuoksella, ja haihdutettiin kunnes nestettä ei ollut enää riittävästi kierron ylläpitämiseen. Kun kierto hiljentyi, kiteitä alkoi sedimentoitua kiertoputkeen, mistä syystä ajo pysähtyi. Tehtaan C kohdalla ajotapa muutettiin siten, että kidemassaa otettiin jatkuvasti ulos. Näytteenottojen yhteydessä otettiin ulos noin kolmasosa kierrossa olevasta seoksesta, suodatettiin ja palautettiin nesteosa. Tällä ajotavalla vältettiin aikaisempia ajoja pysäyttäneet seikat. Uudella ajomallilla päästiin vesi/suolasuhteeseen 0,27, eli vettä oli jäljellä vain 27 % alkuperäisen suolamäärän painosta.

Koska karbonaatinpoisto tehtiin tehtaan C kohdalla seskvisuolalla, liuoksesta tuli ylikylläinen jo tässä vaiheessa, ja kiinteä natriumsulfaatti oli läsnä jo ennen kiteytyksen alkua. Kiinteä natriumsulfaatti erotettiin ennen syöttöä kiteyttimeen. Tuhkan sisältämä kalium jäi kuitenkin liuokseen.

Lämpöpinnoissa esiintyi likaantumista, liitteessä 4 on valokuvia kerrostumista. Likaantuminen näytti kuitenkin liittyvän virtausnopeuteen. Siinä, missä virtaus oli suurimmillaan, pinnat olivat puhtaita, kun taas hiljaisilla alueilla oli paksuja kerrostumia. Kuvissa näkyvä ruosteinen aines puhtaalla puolella oli helposti peseytyvää, eikä siten ollut peräisin lämpöputkista. Putkien pinta ei osoittanut korroosion merkkejä.

8 ANALYYSITULOKSET

8.1 Analysoidut näytteet

Kidetuotteesta määritettiin keskeisimpien epäpuhtauksien pitoisuudet. Kaikista näytteistä ei tehty määrityksiä, vaan ainostaan valikoidusti siten, että saatiin kokonaiskuva epäpuhtauksien pitoisuuksien kehittymisestä.

8.2 Kalium ja kloori

Klooripitoisuus oli lentotuhkissa varsin alhainen, ja kidetuotteissa se laski useimmissa tapauksissa alle määritysrajan. Kiteytyksen loppuvaiheessa oli havaittavissa nousu tehtaissa B ja C. Tehtaassa B oli suurin pitoisuus lähtömateriaalissa. Tehtaalla C kiteytys vietiin poikkeuksellisen pitkälle, ja klooripitoisuus nousi selvästi loppuvaiheessa. Kuitenkin pitoisuudet ovat kautta linjan varsin pieniä.

Taulukossa 2 on esitetty kidetuotteesta tehtyjen kalium- ja kloorimäärityksien tulokset.

Kaliumpitoisuus oli tehtaassa A:n suodintuhkassa alhainen, ja tuotettu natriumsulfaatti on siksi varsin puhdas. Tuote säilyi puhtaana vaikka kiteytys vietiin vesi/suola-suhteeseen 0,4. Tehtaan B tuhkassa oli suuri kaliumpitoisuus, mikä johti siihen, että kaliumia saostui tuotteeseen jo ennen vesi/suolasuhdetta 1,0. Tehtaan C tuhkassa kaliumia oli suunnilleen kuten suomalaisissa tehtaissa keskimäärin. Tässä tapauksessa merkkejä kaliumin saostumisesta alkoi näkyä vesi/suolasuhteessa 0,8, mutta varsinainen pitoisuuden kohoaminen alkoi vasta noin 0,5 alapuolella. Tämä tulee havainnollisemmin esille kuvassa 8.

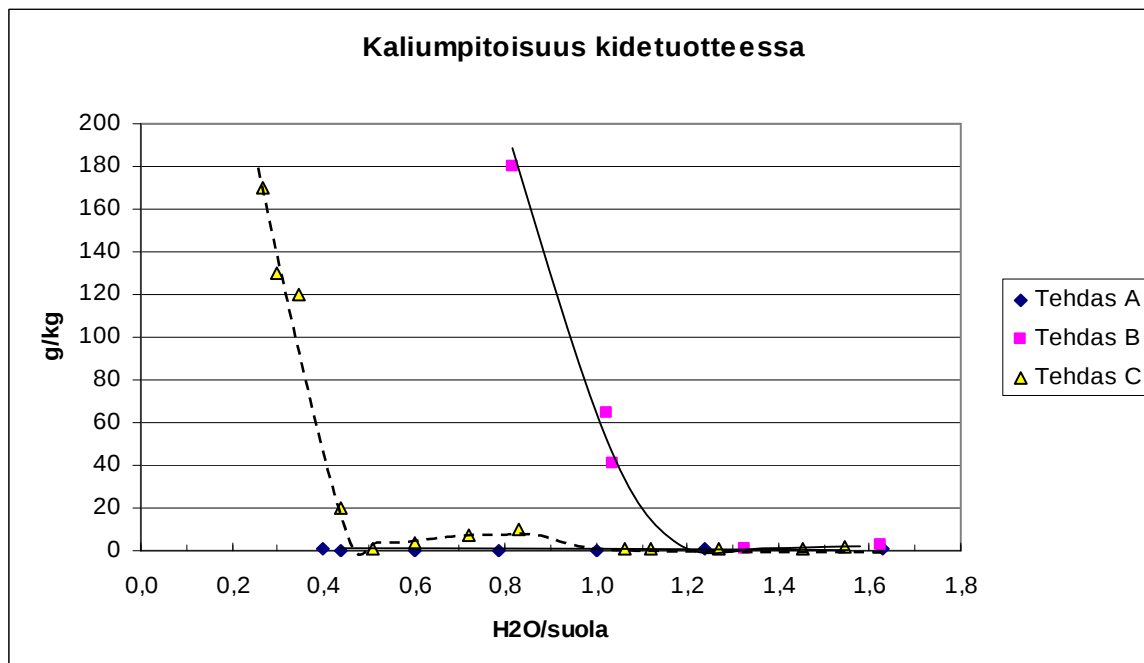
Taulukko. Kidetuotteen analyysitulokset.

Tehdas	Vesi/suola	K g/kg	Cl g/kg
A	1,63	0,47	
	1,24	0,87	<0,1
	1,00	0,27	
	0,78	0,25	
	0,60	0,19	
	0,44	0,14	<0,1
	0,40	0,50	<0,1
B	1,62	2,3	
	1,32	0,74	<0,1
	1,02	65	
	1,04	41	
	0,82	180	0,1
C	1,55	1,6	
	1,45	0,87	
	1,27	0,84	
	1,12	0,85	
	1,06	1,1	<0,1
	0,83	9,8	
	0,72	7,1	
	0,60	4,0	
	0,51	0,84	<0,1
	0,44	20	<0,1
	0,35	120	
	0,30	130	0,2
	0,27	170	0,3

Kaliumpitoisuus kohosi kiteytyksen loppuvaiheessa jopa yli alkuperäisen lentotuhkan pitoisuuden. Tämä johtui siitä, että alkuvaiheessa otettiin ulos puhdasta natriumsulfaattia, jolloin liuokseen jäänyt kalium joutui lopuksi pieneen natriumsulfaattimäärään.

Kuten saattoi odottaa, kokeet osoittivat että mitä pienempi pitoisuus suodintuhkassa, sitä pidemmälle voidaan kiteyttää ilman että kaliumia jää tuotteeseen. Toisin sanoen, mitä pienempi kaliumpitoisuus tuhkassa, sitä suurempi on kaliumvapaan ykköslaadun saanto. Kun raja ylitetään, kaliumpitoisuus nousee hyvin jyrkästi. Kaliumin ja kloorin poistossa kiteytysprosessia ajetaan normaalisti vesi/suolasuhteessa noin 0,5.

Suomalaisella keskiarvotuhkalla, kuten tehtaalla C, tämä näyttää varsin sopivalta, ja voidaan vielä tuottaa ykköslaatua.



Kuva 8. Kaliumpitoisuus kide tuotteessa.

Monissa käyttökohteissa kaliumin mukanaolo voidaan hyväksyä, kuten esim. lasin sulatuksessa. Silloin kaliummäärä otetaan vain huomioon lasin kokonaisreseptissä. Muut epäpuhtaudet asettavat kuitenkin rajoja. Huonompi laatu, jossa kaliumia on mukana, soveltuu esim. lannoitekäyttöön. Tässä käyttökohteessa eivät myöskään muiden epäpuhtauksien rajat ole yhtä tiukkoja.

8.3 Arseeni, kadmium ja lyijy

Taulukossa on esitetty arseenin, kadmiumin ja lyijyn analyysitulokset kide tuotteessa.

Taulukko 3. Haitalliset hivenaineet.

Tehdas	H ₂ O/suola	As mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg
A	0,40	<2	<0,01	<0,1
B	0,82	<2	0,4	1
C	0,27	<2	0,1	0,3

Pitoisuudet ovat varsin alhaiset. Aikaisemmassa tutkimushankkeen osassa II tiedusteltiin eri potentiaalisten käyttäjien raja-arvoja eri epäpuhtauksille.

Kaikille aineille käyttäjät eivät osanneet antaa raja-arvoja, mutta niihin lukuihin verrattuina mitkä saatiin, pitoisuudet eivät ole ongelmallisia.

8.4 Radioaktiivisuus

8.4.1 Yleistä radioaktiivisuudesta

Radioaktiivisuuden määrän mittana käytetään tavallisesti yksikköä Becquerel (Bq), joka on hajoamisten lukumäärä per sekunti. Cesium-137 isotoopin säteily on gammasäteilyä, mikä on lyhyttä aallonpituutta omaavaa sähkömagneettista säteilyä. Säteily on hyvin läpäisevää. Cesium-137 on peräisin Tsernobylin onnettomuudesta 1986. Sen puoliintumisaika on 30 vuotta, ja koska se ei kovin suuressa määrin poistu metsästä valumavesien mukana, valtaosa on pysynyt metsän ravinnekierrossa ja puussa. Sellutehtaassa se rikastuu erityisesti soodakattilan lentotuhkaan.

Radioaktiivisuuden vaarallisuuden arvioinnissa käytetään aktiivisuusindeksiä, joka koskee polttoturvetta ja turvetuhkaa, ja jota Säteilyturvakeskuksen mukaan voidaan soveltaa metsäteollisuuden jätteisiin. Indeksillä on

$$I = C_{Th}/3000 + C_{Ra}/4000 + C_K/50000 + C_{Cs}/10000$$

jossa kolme ensimmäistä termiä kuvaavat eri muiden isotooppiyhmien aktiivisuutta, ja viimeinen cesium-isotooppien aktiivisuutta. Kyseisessä tapauksessa siis viimeinen termi kohoo. Muiden isotooppiyhmien merkitys on tässä yhteydessä vähäisempi. Jos indeksi on suurempi kuin 1, toiminnan harjoittajan on selvityksin osoitettava, että kyseiselle materiaalille asetetut turvallisuustavoitteet saavutetaan. Kiteytyksessä suodintuhkan radioaktiivinen cesium rikastuu jätevirtaan, jolloin sen aktiivisuus saattaa nousta sellaiselle tasolle, että turvallisuusindeksi laukeaa. Erityisen ratkaisevaksi muodostuu se, sijaitseeko tehtaan hankinta-alue Tsernobylin laskeuma-alueella vai ei. Tilanne korostuu erityisesti jos saanto halutaan nostaa ja jätevirtaa pienentää kiteyttämällä pidemmälle. Indeksillä laukeaminen ei sinänsä estä toimintaa, mutta aiheuttaa työsuojelutoimenpiteitä.

8.4.2 Tulokset

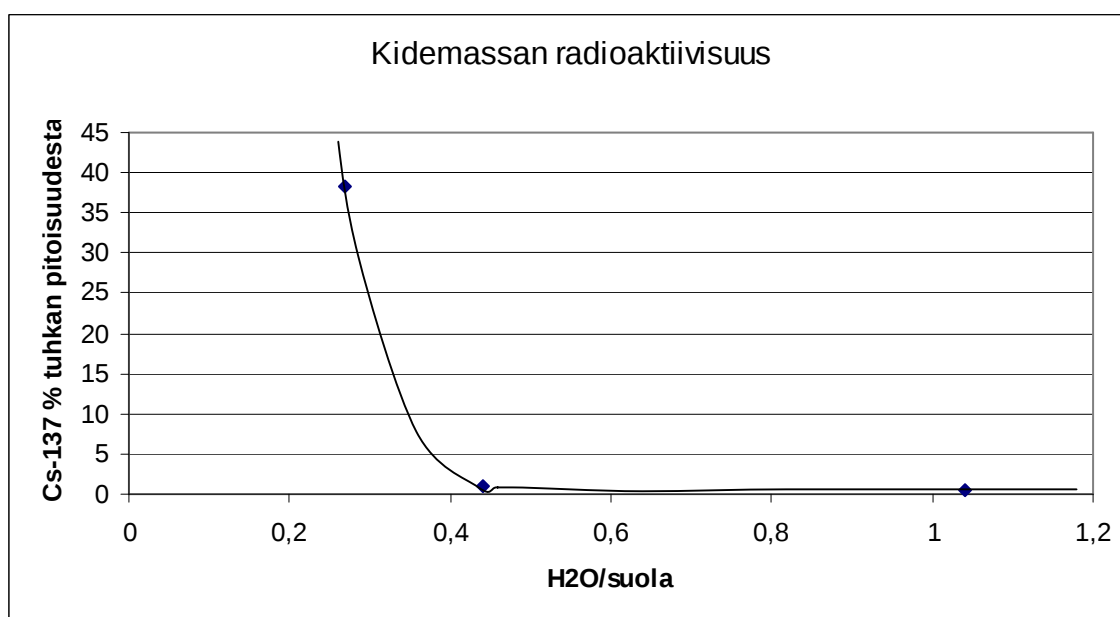
Radioaktiivisuutta voitiin tämän työn puitteissa mitata vain rajoitetusti. Mittaukset tehtiin lähtöaineesta, eli suodintuhkasta tuotteesta kiteytyksen edistytessä kohti loppuaan, ja jätevirrasta. Tulokset on koottu taulukkoon 4. Tuloksia voidaan verrata suodintuhkan aktiivisuuteen taulukossa 1.

Taulukko 4. Radioaktiivisuusmittauksien tulokset.

Tehdas	Selite	Vesi/suola	Cs-137, Bq
A	Tuote	0,44	3,3
B	ô	1,04	17,3
C	ô	0,27	420
A	Loppuliuos	0,40	370
C	ô	0,27	1605

8.4.3 Tuote

Radioaktiivisuus mitattiin muutamissa kohdissa kiteytyksen edistymisessä, eli eri vesi/suola-suhteissa. Kuvassa 9 taulukossa 4 esitetyt luvut on laskettu prosentuaalisiksi poisto-osuuksiksi, jotta eri tehtaiden tulokset olisivat vertailukelpoisia. On huomioitavaa että vain pieni osa kaikesta cesiumista on



Kuva 9. Tuotetun natriumsulfaatin radioaktiivisuus.

radioaktiivista, suuruusluokaltaan miljoonaosa. Radioaktiivinen cesium liikkuu siten vain muun cesiumin joukossa.

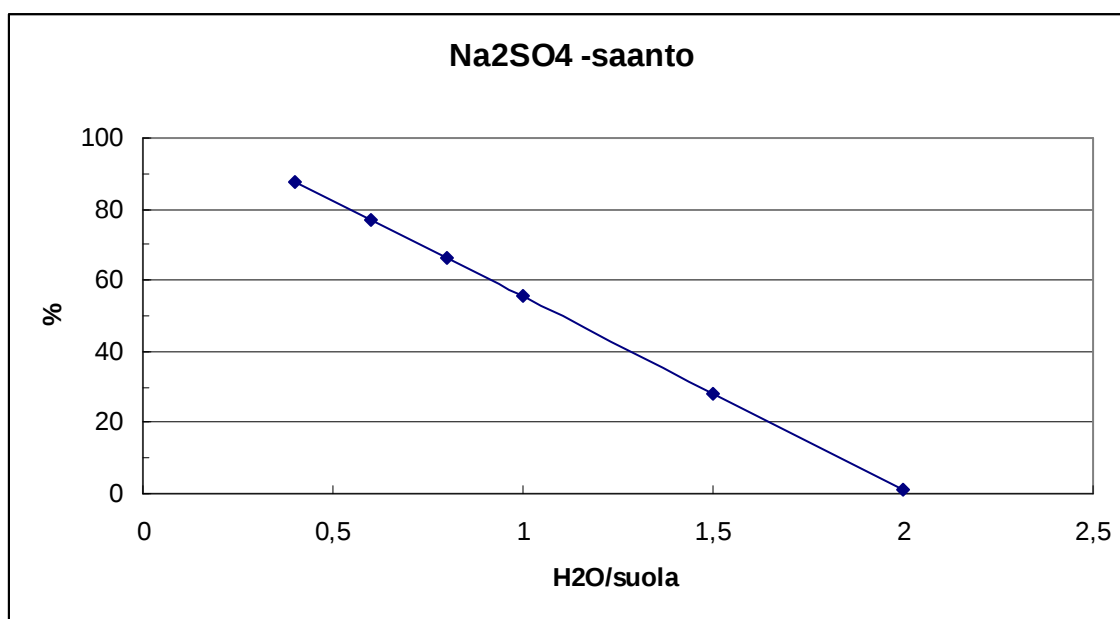
Kuvasta käy ilmi että tuote säilyy varsin puhtaana, ts. reduktio on hyvä aina siihen saakka, kunnes jäljellä olevan veden määrä on vain noin 0,3 - 0,4 osaa/tuhkaosaa. Tässä vaiheessa tuote alkaa kontaminoitua merkittävästi. Mittaustuloksista päätellen voidaan hyvin ajaa kiteytintä vesi/suolasuhteessa noin 0,5.

8.4.4 Jätevirta

Kiteytyksen jälkeen aktiivisuus oli tehtaan A tuhalla pääasiassa emäliuoksessa, eli jätevirrassa, kun näyte otettiin vesi/suolasuhteessa 0,4. Tehtaan C tuhalla kiteytys onnistuttiin viemään pidemmälle, ja kohdassa 0,27 nähdään että merkittävä osa aktiivisuudesta ei jäänyt jätevirtaan, vaan meni tuotteeseen. Tehtaasta B ei valitettavasti saatu liuosnäytettä, mutta muiden tuloksien perusteella on arvioitavissa että samassa vesi/suolasuhteessa aktiivisuus olisi luokkaa 4200 Bq. Tästä päätellen aktiivisuusindeksi ei vielä laukeaisi tämänkään tehtaan kohdalla.

9. SAANTO

Natriumsulfaatin saantoa ei voitu määrittää suoraan mittaamalla tuotettu kidemäärä, sillä osa jäi lämpöpintojen kerrostumiin. Saanto määräytyy pääasiallisesti sen mukaan, miten pitkälle kiteytys voidaan viedä ilman että epäpuhtauksien pitoisuudet kohoavat liikaa. Analyysien perusteella todettiin että



Kuva 10. Saanto kiteytysasteen funktiona.

epäpuhtauspitoisuudet tavallisesti lähtevät jyrkästi kohoamaan vesi/suolasuhteen 0,5 jälkeen. Jos tätä pidetään rajana, saanto on kuvassa 10 esitetyn laskelman mukaan noin 85 % alkuperäisen tuhkan määrästä. Tämä sisältää siis myös ns. kakkoslaadun eli kaliumpitoisen tuotteen. Kaliumpitoisen ja kaliumvapaan tuotteen raja muuttuu tuhkan kaliumpitoisuuden mukaan.

On huomioitava se seikka, että kun karbonaatti poistetaan rikkihapolla, natriumkarbonaatti vaihtuu natriumsulfaatiksi, ja tämä kohottaa saantoa jonkun verran. Jos karbonaatinpoisto tehdään seskvisuolalla, saadaan luonnollisesti vielä enemmän tuotetta tuhkamäärää kohti.

10. HIUKKASKOKO

10.1 Yleistä hiukkaskoosta

Useimmat natriumsulfaatin käyttäjät haluavat karkeahkon tuotteen, joka ei paakkuunnu varastosiiloissa. Kiteytetyt tuotteet olivat kohtuullisen karkeita, jonkin verran tavanomaista kidesokeria hienompaa. Vertailuksi arvioitiin sokerin kidekokoa, joka oli keskimäärin noin 0,8 mm. Sokerin kokojakauma oli varsin kapea. Kiteytetty natriumsulfaatti oli enemmän vaihteleva, ja siinä esiintyi enemmän agglomeraatteja. Kuten alla olevista kuvista käy ilmi, hiukkaskoko ei ole yksiselitteinen, vaan on eroteltava yksittäisten kiteiden koko ja agglomeraattien koko. Kidekokotarkastelussa ei käytetty dispergointiaineita, sillä koskematon tila vastaa paremmin ajatellun tuotteen laatua.

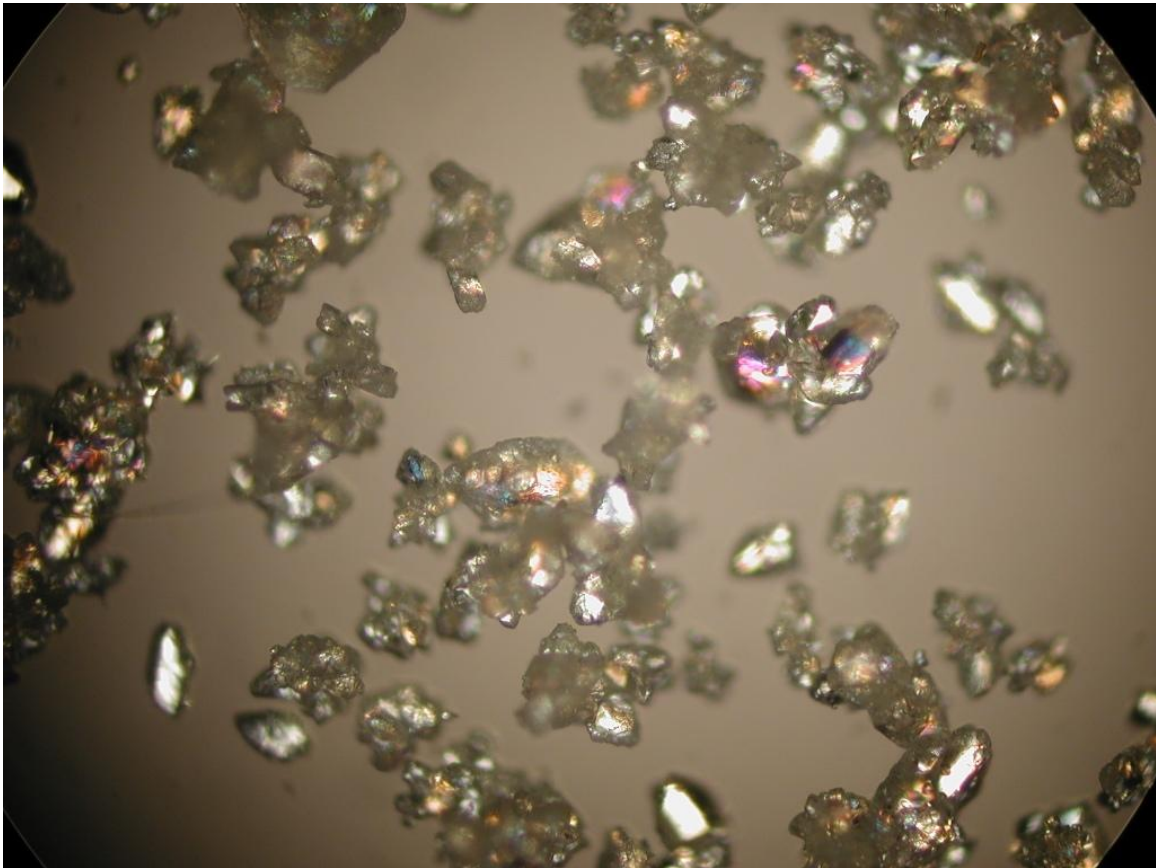
Kidekokoa arvioitiin mittaamalla kiteitä ja agglomeraatteja paperivalokuvasta, ja vertailemalla samassa suurennuksessa otettuun mikroskooppiskaalaan.

10.2 Eri tehtaista saadut tuotteet

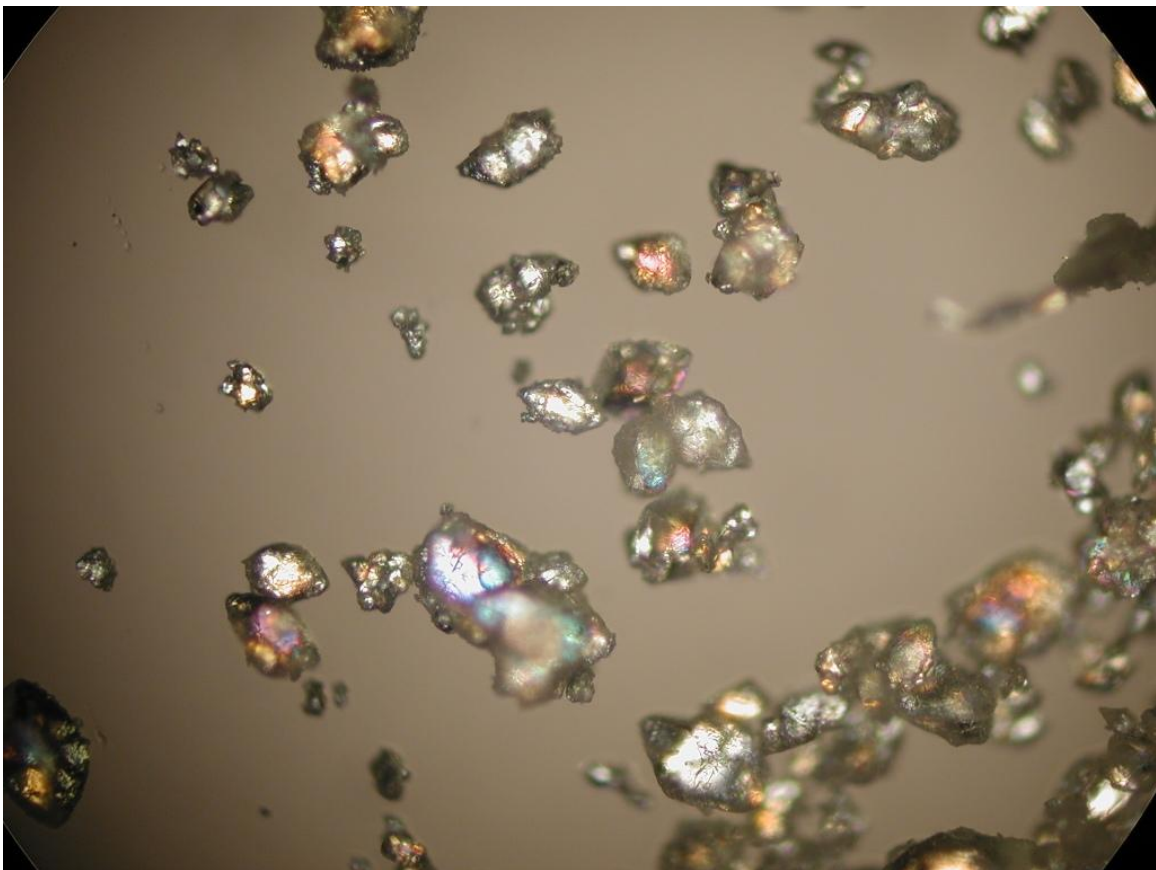
Tehdas A

Kuvissa 10-12 on valokuvia tehtaan A tuhkan kiteytyksestä. Tuote näyttää varsin puhtaalta. Kiteytyksen loppuvaiheessa kiteet ovat kuluneen näköisiä, mikä osittain johtuu ajotavasta tässä kokeessa. Kiteitä poistettiin hyvin vähän ajon aikana, jolloin ne olivat pidempään kierrossa.

Lopputuotteessa kidekoko on verraten suuri, keskimäärin 0,19 μm . Tehtaan A tuhka sisälsi vähiten kaliumia, ja siksi saostui myös vähiten glaseriittia.



Kuva 10. Tehdas A, vesi/suolasuhde 1,63.



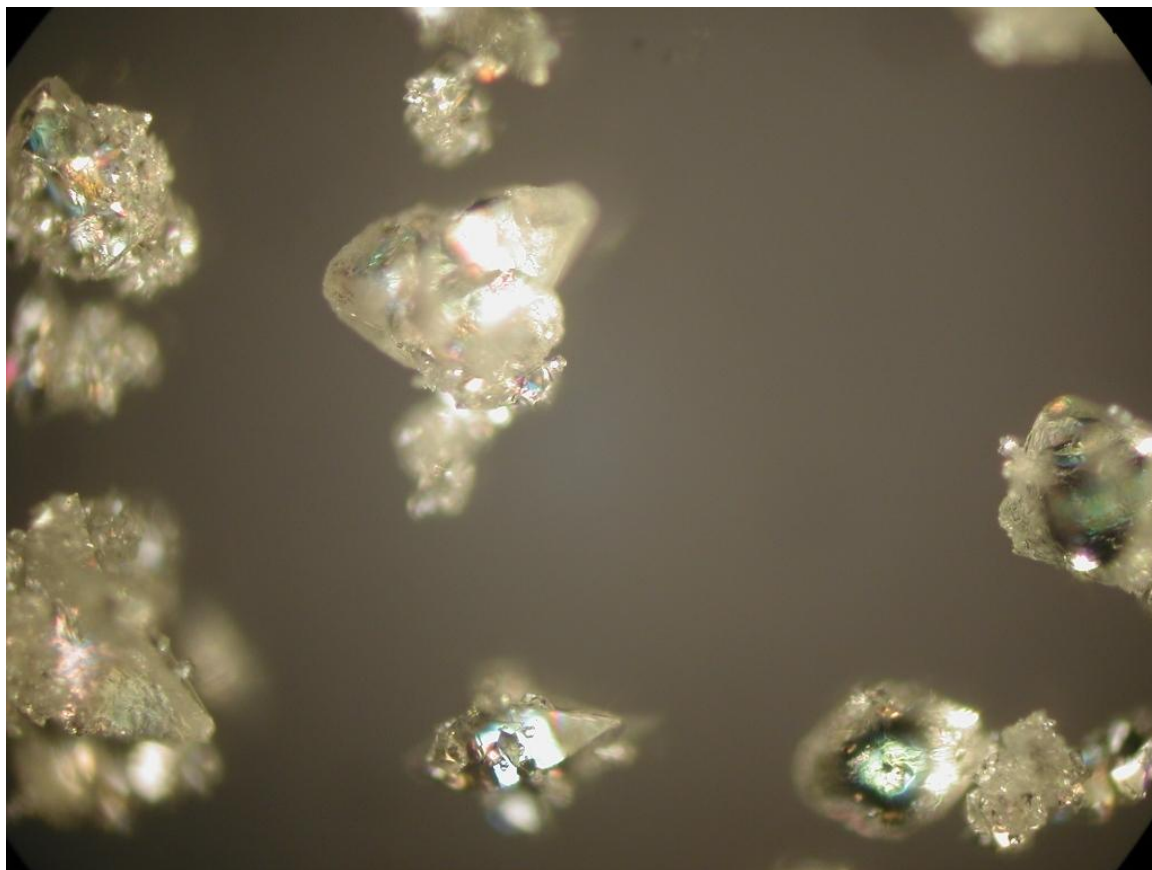
Kuva 11. Tehdas A, vesi/suolasuhde 1,00.



Kuva 12. Tehdas A. Kiteytyksen loppuvaihe. Kuluneita kiteitä. Vesi/suolasuhde 0,44.

Tehdas B

Tehtaan B tuhkalla tehdystä kiteytyksestä on valokuvia kuvissa 13 - 15. Tuhkassa oli suuri kaliumpitoisuus, ja kuvista päätellen on myös saostunut toista faasia kuin natriumsulfaattia. Kiteytyksen alkuvaiheessa kiteet olivat samantapaisia kuin tehtaassa A, eli natriumsulfaattia, mutta jo aikaisessa vaiheessa alkoi esiintyä hienojakoista faasia, joka ei polarisoi. Faasi lienee glaseriittia, $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$. Sen vaikutus kidekokoon on merkittävä. Loppuvaiheessa esiintyi pelkästään pienikiteistä kidemassaa, joka ilmeisesti sisälsi sekä natriumsulfaattia että glaseriittia. Näyttää siis siltä, että kalium ei pelkästään saostu pienikiteisenä, vaan myös aiheuttaa sen, että natriumsulfaatti jää pienikiteiseksi. Näytteitä ottaessa kiteyttimestä havaittiin myös että kiteytyksen loppuvaiheessa kideaines muuttui tahmeammaksi, ja kuivatuksen jälkeen kovemmaksi.



Kuva 13. Tehdas B, alkuvaihe, vesi/suolasuhde 1,62.



Kuva 14. Tehdas B, kiteytyksen keskivaihe, vesi/suolasuhde 1,02.



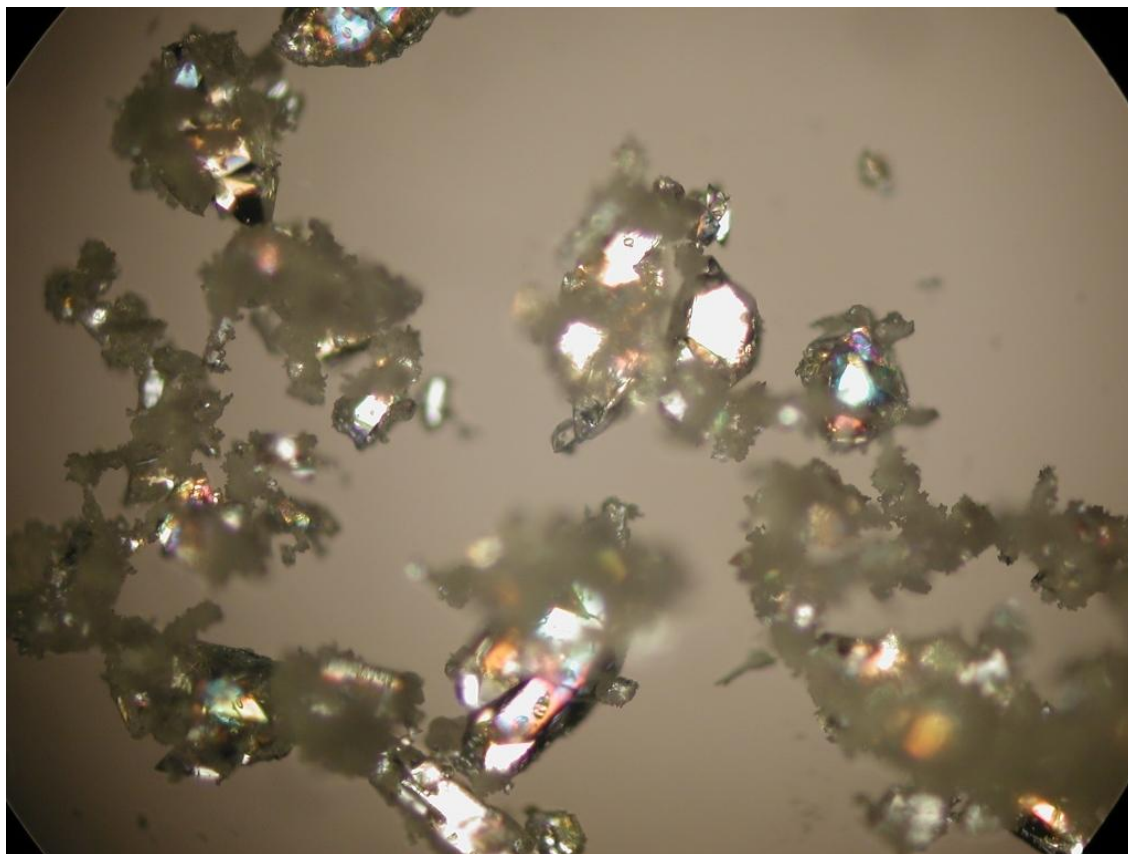
Kuva 15. Tehdas B, loppuvaihe, vesi/suolasuhde 0,8. Ei polarisoivaa faasia.

Tehdas C

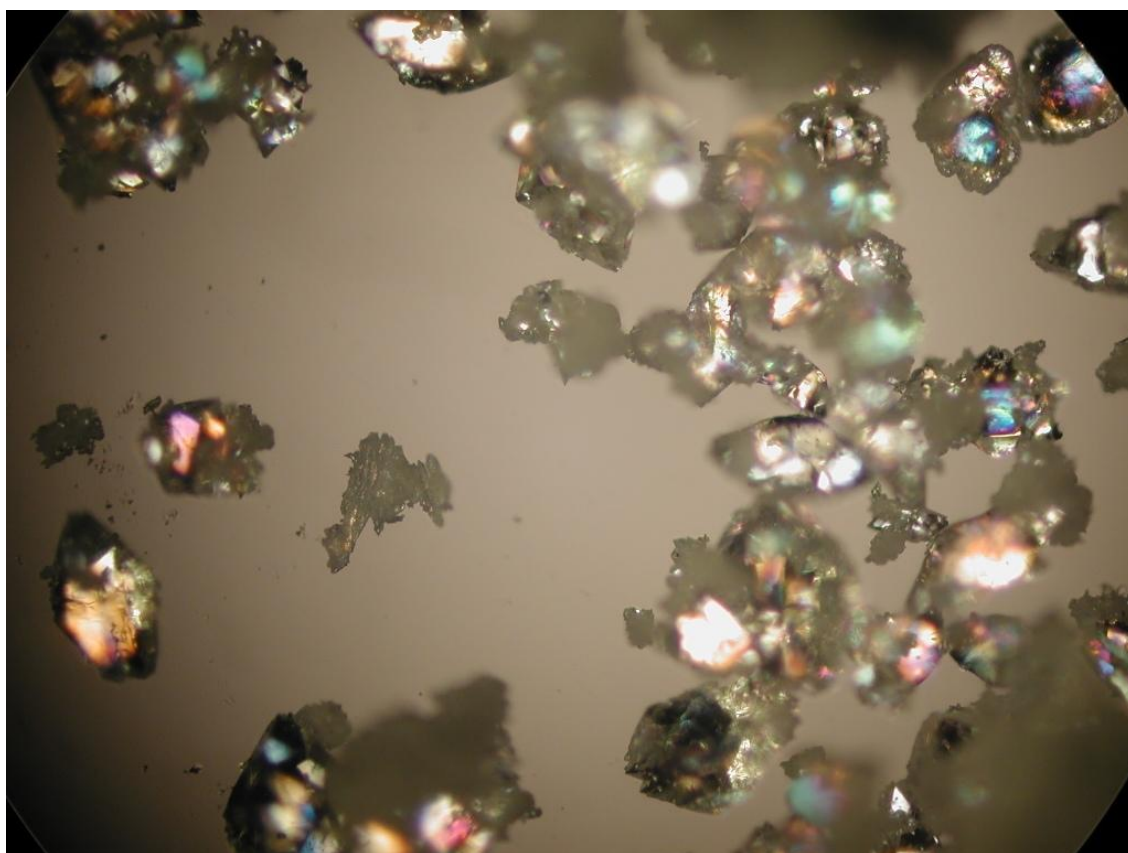
Tehtaan C tuhkalla tehtyjen kokeiden kidemassoista on valokuvia kuvissa 16 - 18.

Koska tehtaan C tuhkalla käytettiin hapanta suolaa karbonaatinpoistossa, ja kiinteä natriumsulfaatti saostui jo siinä vaiheessa, liuos oli tavallaan osittain kiteytetty jo ennen haihdutuksen aloittamista. Tämä selittää sen, että jo aikaisessa kiteytyksen vaiheessa esiintyy ei polarisoivaa faasia, todennäköisesti glaseriittia, kuten käy ilmi kuvasta 18 (sama kohta kuin kuvassa 17 polarisoidussa valossa). Tehtaan tuhkassa oli enemmän kaliumia kuin tehtaassa A mutta vähemmän kuin tehtaassa B.

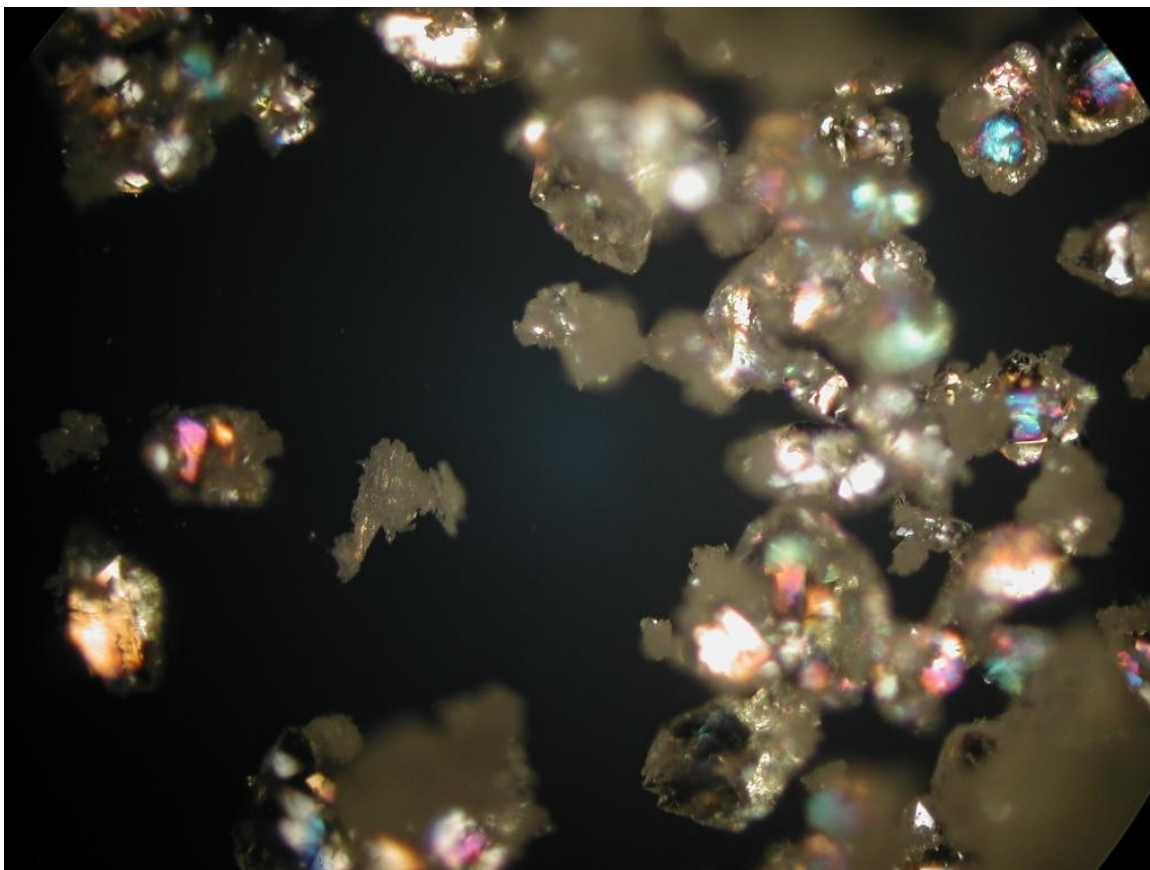
Myös tehtaan C kohdalla saatiin melko hyvältä vaikuttava tuote, myös kun kiteytys vietiin hyvin pitkälle, ja epäpuhtauksien pitoisuudet kasvoivat emäliuoksessa.



Kuva 16. Tehdas C, kiteytyksen alkuvaihe vesi/suola 1,70 100x.



Kuva 17. Tehdas C, loppuvaihe, vesi/suolasuhde 0,30.



Kuva 18. Tehdas C, polarisoitu valo.

11 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kokeet antoivat aikaisempaa paremman käsityksen siitä, miten ehdotettu prosessi toimisi tehdasmittakaavassa. Analyysitulokset antoivat käsityksen reunaehdoista, joiden puitteissa olisi toimittava. Yleisesti ottaen prosessi vaikuttaa toimivalta.

Kokeet osoittivat että on syytä panostaa enemmän selkeytykseen ja vähemmän kirkastussuodatukseseen kuin mitä aikaisemmin oletettiin. Kuitenkin suodatus voi olla tarpeellinen, sillä muodostuvat flokit ovat kevyitä ja liikkuvat herkästi konvektiovirtojen mukana, ja saattavat siten kulkeutua selkeyttimen läpi.

Kiteytyskokeet osoittivat että epäpuhtauksien pitoisuudet nousevat jyrkästi yleensä vesi/suolasuhteen noin 0,5 jälkeen. Tämä näkyi sekä klooripitoisuudessa että radioaktiivisuudessa, ja johtuu ilmeisesti siitä, että kidemassaan jäävä poistamaton neste sisältää runsaasti konsentroituneita aineita, ja yhä suurempi osuus jäljellä olevasta nesteestä jää tuotteeseen. Sama pätee myös kaliumepäpuhtauksille, jos suodintuhkan pitoisuus on suomalaista keskiarvoa. Tuhkan kaliumpitoisuus vaikuttaa kuitenkin hyvin voimakkaasti asiaan. Alhaisella lähtöpitoisuudella voidaan tuottaa kaliumvapaata ykköslaatua alle 0,5

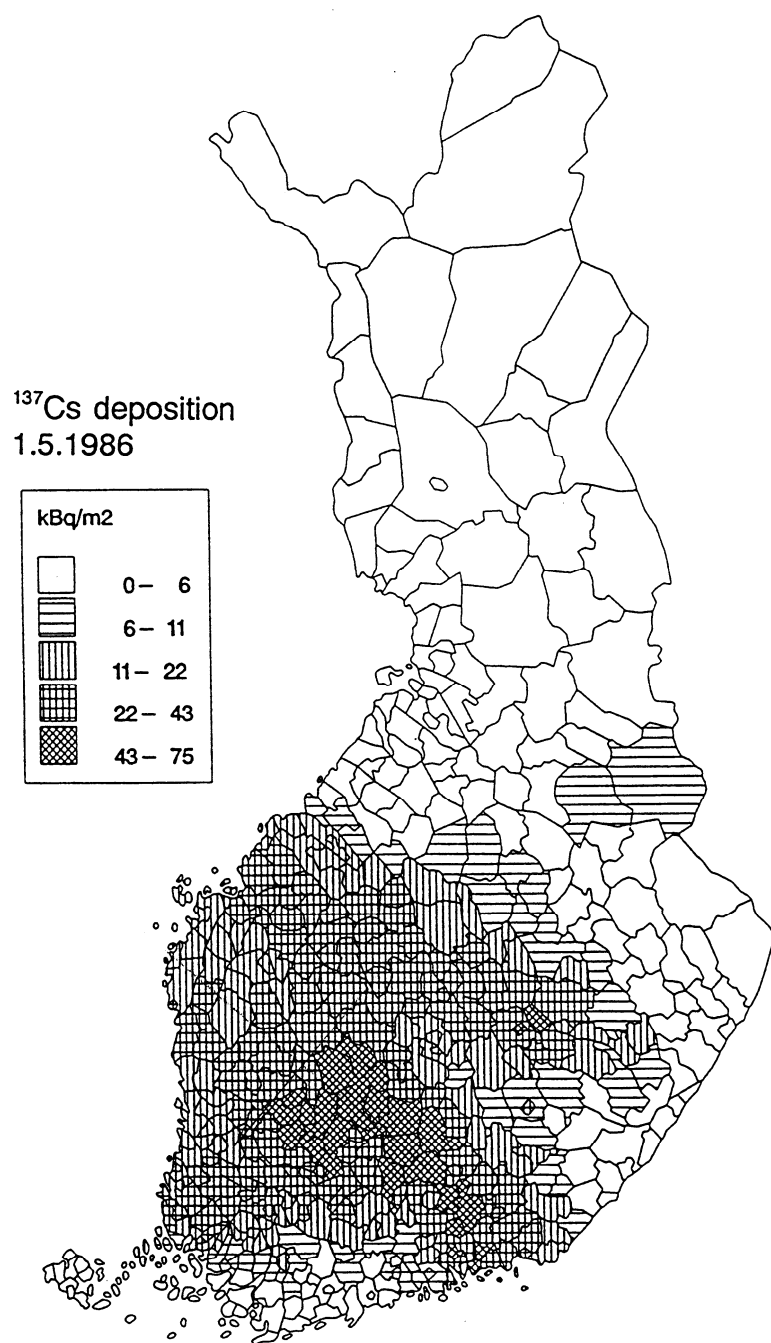
vesi/suolasuhteessa, kun taas korkealla lähtötasolla alkaa jäädä kaliumia tuotteeseen jo ennen 1,0. On kuitenkin huomioitava että kun poistoprosessi käynnistetään tehtaalla, kalium- ja klooritasot kemikaalikierrrossa laskevat, minkä vuoksi myös korkealla tasolla olevasta tehtaasta vähitellen voidaan saada puhdasta tuotetta. Siksi ei voida kaliumin lähtötason perusteella jakaa tehtaita sopiviksi ja sopimattomiksi natriumsulfaatin tuottamiseen.

Kiteytys voidaan toteuttaa yhdellä kiteyttimellä kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisen vaiheen, eli ykköslaadun tuottamisen jälkeen, viedään emälius varastosäiliöön, mistä se otetaan toiselle vaiheelle kakkoslaadun tuottamiseen. Tällätavalla voidaan pienentää investointia merkittävästi.

Todettiin että voidaan päästä varsin korkeaan saantoon ilman että epäpuhtaudet alkavat kasvaa liian suuriin pitoisuuksiin.

Kiteytyksellä saadaan aikaan tuote, jonka karkeus lienee riittävä. Kalium aiheuttaa sen, että kidekoko pienenee.

LIITE 1. Tsernobylin laskeumakartta



LIITE 2. Selkeytlaitteisto.



LIITE 3. Kiteytin.



Kiteytyslaitteisto. Keskellä kiteytin, vasemmalla lämpöputkistossa kiertävän veden lämmitys, oikealla tyhjiöjärjestelmä.

LIITE 4. Lämpöputkien likaantuminen.



