

M Nieminen/PLA

21.3.2014

1(13)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS 1/2014

AIKA 5.2.2014 klo 10.00 – 15.00

PAIKKA Pöyry Finland Oy, Vantaa

LÄSNÄ

Harri Jussila	UPM-Kymmene Oyj, pj
Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Timo-Pekka Veijonen	Stora Enso, Pulp Competence Center, Imatra
Mia Tehomaa	Labtium Oy, Espoo
Sirpa Alapuranen	Andritz Oy, Helsinki
Jarmo Mansikkasalo	Valmet Power Oy
Jens Kohlmann	Pöyry Finland Oy, Vantaa
Kurt Siren	Oy Sirra Ab

LIITE 1 Oy Sirra Ab, Sähkösuodintuhkan hyötykäyttö - loppuraportti

LIITE 2 Muiden työryhmien kuulumiset

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla

Tiedote: Hallitus, Yhdyshenkilöt, Ympäristötyöryhmä

MNN, PLA

1 POISSAOLOILMOITUKSET

Jens Kohlmann	Pöyry Finland Oy, Vantaa
Sanna Hämäläinen	Metsä Fibre Oy
Olli Dahl	Aalto Yliopisto, Espoo

2 ASIALISTA

Ei muutoksia.

3 TYÖRYHMÄN KOKOONPANO

Työryhmän kokoonpanossa on tapahtunut muutoksia:

- Hilka Hännikäinen, Metsä Group edustaja jäi eläkkeelle 1.11.2013. Hilkan korvaajaksi on valittu Sanna Hämäläinen.
- Sirpa Alapurainen, Andritz edustaja on jäämässä pois työryhmästä, uusi edustaja tulossa seuraavaan kokoukseen
- Työryhmän puheenjohtaja on vähitellen luopumassa tehtävästään, joten uuden puheenjohtajan valinta on edessä seuraavassa vuosikokouksessa.

4 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

5 TULEVAT PROJEKTIT

5.1 Soodakattilan käynnistyksen, alasajon ja häiriöiden määrittely ja niiden päästöt

TAUSTA:

Uudessa BAT/BREF dokumentissa (Final draft, lopullista ei ole vielä julkaistu) ei ole määritelty parametreja soodakattilan käynnistykseksi, pysäytykselle eikä häiriöajolle. Esimerkiksi soodakattiloille ole määritelty tehotasoja joilla alasajo alkaa tai ylösajo päättyy. Kuitenkin ”normaali ajo” on määritetty sivulla 39, 'normal operating conditions' include:

- Change of load conditions for boilers
- Normal variations in the input or process conditions
- Change of product quality or grade
- Paper breaks or other interruptions in other parts of the process.
- Routine maintenance and cleaning at a regular basis (e.g. periodically cleaning of filters, scrubbers or other parts of the abatement equipment or measuring systems)
- Supervision of the plant and external measurements

Kuitenkin IE-direktiivissä polttolaitoksille 2010/75/EU (ei koske tällä hetkellä soodakattiloita), on määritelty periaatteet käynnistys/pysäytysjaksoille täytäntöönpanopäätöksessä 2012/249/EU.

Toinen asia on normaaliajon ulkopuoliset päästöt, ei ole täysin selvää koskeeko BAT/BREF raja-arvot vain normaaliajoa vai myös ”häiriöajoa”. Raportoidaanko vuosikeskiarvoluvuissa päästöt koko ajalta vai vain normaalinajan osalta.

Kolmas asia on tunti- ja päiväkeskiarvopäästöt, jotka tulevat keskusteluun seuraavassa BAT-dokumentin teossa (tulossa jo rikkipäästöjen osalta) ja tähän olisi hyvä varautua etukäteen. Tiedetään että SO₂ päästö on normaalisti lähes nolla, mutta esim. ylösajo/alasajossa nousee moninkertaiseksi ja että NO_x-päästö on hyvin tasainen.

TAVOITE:

Dokumentti jossa määritellään soodakattilan käynnistys, alasajo ja häiriöaika.

Selvitys soodakattilan tunti- ja päiväkeskiarvopäästöistä.

TOTEUTUS:

1. Ensimmäisessä vaiheessa kootaan tietoa tehtailta kyselyn avulla, millä kullakin tehtaalla määritetään käynnistys ja alasajo. Esimerkkejä milloin ollaan häiriöajossa, tyypillisimmät tapaukset.
2. Päivitetään ATR:n vuonna 2007 julkaistu raportti [Soodakattilan päästömittausten menetelmät](#) jatkuvatoimisten mittausten osalta. Selvitetään suomen sellutehtaiden päiväkeskiarvot.

5.2 Soodakattilan NO_x-päästön riippuvuus puuraaka-aineen typpipitoisuudesta

TAUSTA:

Soodakattilan typpioksidipäästötaso riippuu mm. mustalipeän sisältämän, puuperäisen typen määrästä. Projekti selvittäisi, kuinka paljon puun mukana tulevan typen määrä vaihtelee (lehtipuu/havupuu) ja paljonko se vaihtelee puunkorjuualueen mukaan (turvepitoiset, typpirikkaat pohjoisen kasvumaat verrattuna typpiköyhät kasvumaat), ja miten se vaikuttaa mustalipeän typpipitoisuuteen ja sitä kautta soodakattilan NO_x päästöön. Asiaa on sivunnut mm. ruotsalaisten NO_x yhteenveto BAT prosessiin, mistä seuraava lainaus:

"A Swedish study from 1995 shows that hardwood contains ~370 g N/ m³ sub (solid volume excluding bark) and softwood contains ~225 g N/m³ sub {3}. For kraft pulp production the wood consumption is ~4 m³ sub of hardwood and ~5 m³ sub of softwood to produce one ton of pulp. The input to the kraft pulp mill will be ~1 480 g N/ADt for hardwood and ~1 120 g N/ADt for softwood. About 90-95 % of this nitrogen is solved in the digester and follows the black liquor to the recovery boiler. In the recovery boiler about 25 % of the nitrogen is transformed to NO_x and the rest to N₂ {4}. This means that the NO_x emissions are approximately 30 % higher from hardwood production than from softwood production.



In Sweden the hardwood accounts for about 15 % of the total raw material and in Finland for 40 % of the raw material under 2008/2009. The difference in use of hard- and softwood between Finland and Sweden can theoretically lead to approximately 7 % higher emissions of NOx from the recovery boilers."

TAVOITE:

Selvittää mustalipeän typpipitoisuuden korrelaatio puun typpipitoisuuteen sekä maaperän vaikutus.

TOTEUTUS:

Kirjallisuustyö ensin (metsäntutkimuslaitos?), sitten mittaukset maaperästä ja tehtaalte tulevasta puusta (mittausaika?)

Kommentit:

- Mittaus tehtaalte tulevasta puusta (esim. hakenäyte) vai metsässä esim. yhteistyössä metsänhoitolaitoksen kanssa
- Typpirikkaat vs. typpiköyhät maat
- Runkopuusta ei ole tehty kovin paljon tutkimusta
- Kuitupuu hakkuusta vs. sahalta

6 AKTIIVISET PROJEKTIT

6.1 Sähkösuodintuhkan hyötykäyttö

Tausta:

Sellutehtaan ylijäämäisen rikkitaseen hallitsemiseksi on tapana liuottaa lentotuhkaa ja viemäroidä se jäteveden mukana. Ympäristölupien uusinnan yhteydessä tehtaille voi tulla rajoituksia tähän käytäntöön, varsinkin kun Talvivaaran kaivoksen tapaus on nostanut sulfaatin liuotuksen julkisuuteen.

Sulfaattipitoinen vesi painuu raskaampana järvien pohjalle ja jää syvänteisiin eikä kierrä ja tällöin järven pohjaan ei enää tule uutta happea vaan pohjalla syntyy pysyvä hapeton alue. Hapettomissa oloissa bakteerit pelkistävät sulfaattia sulfidiksi. Erona Talvivaaraan sellutehtaiden jätevedet ovat lämpimiä.

Yhdistyksen edellisissä projekteissa vuosina 2003-2009, KCL/Sirra tutkittiin sähkösuodintuhkan puhdistusta ja käsittelyä natriumsulfaatin hyötykäyttöä ajatellen. Lisäksi selvitettiin mahdollisia natriumsulfaatin käyttökohteita sekä tuotteen kuljetusta.

Linkki yhteenvetoon raportista:

http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/2009/Sahkosuodintuhkan_puhdistus_esitys_osat_I-IV.pdf

Tuhkan vieminen kaatopaikalle ei ole sallittua koska tuhka ylittää kaatopaikkajätteelle määritellyn liukoisuusrajan, joten keinot päästä eroon tuhkaasta on liuotus tai hyötykäyttö.

Tavoite:

Löytää teknistaloudellinen ratkaisu sähkösuodintuhkan hyötykäytölle sellutehtaan sisällä tai ulkopuolella.

Tilanne:

Kurt Siren esitteli projektin loppuraportin, LIITE 1.

Yhteenveto:

Suolujen liuotus on mahdollista lopettaa kokonaan, ja myös taloudellisesti kannattavalla tavalla. Investoinnit ovat kuitenkin sen verran merkittäviä, ettei tavanomaisesti vaadittua yhden vuoden takaisinmaksuaikaa ole saavutettavissa. Edullisimmilla ratkaisuilla saavutettava takaisinmaksuaika lienee 1,8 – 2,6 vuotta. Sähkökemiallista käsittelyä voidaan yhdistää muiden tekniikoiden kanssa kokonaisratkaisuksi, jolla voidaan eliminoida suolaliuotuksen ympäristövaikutuksia, tasapainottaa rikki, poistaa kalium ja kloori lipeäkierrosta sekä säästää ostokemikaaleja.

Yksinään käytettynä sähkökemiallinen käsittely vaikuttaa riskialttiilta, sillä tarvitaan hyvin suurta membraanipinta-alaa, ja membraanit voivat tuhoutua epäpuhtauksien takia. Syöttöliuoksen puhtausvaatimukset ovat suuret erityisesti kaksi- ja kolmearvoisten ionien osalta. Membraanien kestävyyttä on vaikeaa arvioida ilman pitkäaikaista kokeilua, ja prosessin mahdollista käyttöönottoa kannattaisi siksi tehdä askeleittain riskejä pienentäen. Sähkökemiallisen käsittelyn etuna on se, että suoloja voidaan muuttaa suoraan hyötykemikaaleiksi. Erityisesti rikkihappoa ei voi tuottaa millään muulla tässä tutkitulla vaihtoehdolla. Saadaan myös karbonaattivapaa lipeä valkaisua varten.

Eri sähkökemiallisen käsittelyn versioista bipoläärimembraanielektrodialyysi (BME) vaikuttaa edullisimmalta, sillä sähköön käyttö ja haitallisten kaasujen kehitys on pienin. Tekniikkaa voidaan, jos lähtöaineena käytetään suodintuhkaa, käyttää kaliumin ja kloorin poistoon. Tässä tapauksessa tuotettu happo ja lipeä pitää käyttää valkaisussa, eikä palauttaa sellutehtaan lipeäkiertoon.

Sellutehtaan taseita laskettiin eri ratkaisuilla, joissa yhdistettiin osaprosesseja eri tavoilla. Taseen kautta saatiin kokonaiskuva ratkaisujen ympäristövaikutuksista, vaikutuksista lipeäkiertoon sekä taloudellisuudesta. Vahvimmat ratkaisut olivat laskelmien perusteella yhdistelmät BME (lentotuhkalle) + GLSS + R10-suodin ja uutto/kiteytys + GLSS + R10-suodin. Näillä yhdistelmillä saadaan yli 3 M€ vuotuista tuottoa, kaliumin ja kloorin hallinta sekä suolujen liuottamisen lopettaminen täysin tai suurimmalta osalta.

Lentotuhkan käsitteleminen yksinään ei vaikuta tarkoituksenmukaiselta, sillä klooridioksidilaitoksen jätesuola aiheuttaa huomattavasti enemmän sulfaattipäästöjä, ja on myös ympäristöviranomaisen huomion kohteena. Jos halutaan tuottaa natriumsulfaattia myyntiin, se on helpointa tehdä R10-suotimella, jolla saadaan neutraalia ja verraten puhdasta Na₂SO₄ suoraan. Silloin saadaan suurempi ympäristövaikutus ainakin sulfaatin osalta kuin lentotuhkaa käsittelemällä. Jos tehdään myyntisulfaattia molemmista suoloista, ongelmana on lähinnä se, että yhden ainoan sellutehtaan tuotanto riittäisi täyttämään Suomen markkinat. Vienti on vaikeaa, sillä tuote on halpa ja monet muutkin haluavat päästä eroon ylijäämäsulfaatista. Kuitenkin tällainen ratkaisu voisi olla mahdollinen ainakin yhdelle tehtaalle, etenkin sellaiselle, joka sijaitsee Kaakkois Suomessa sisävesistön äärellä, missä on myös muita sellutehtaita, ja ympäristöpaineet ovat suurimmat.

Yleisesti ottaen vaikuttaa siltä, että suolojen hyödyntäminen sellutehtaan sisällä on tehokkain tapa ratkaista suolanliuotusongelma maanlaajuisesti. Se käy myös kaikille tehtaille. Sellutehtaalla on oma prosessi, jolla se voi tuottaa natriumhydroksidia suoloista, eli soodakattila ja kaustisointi. Se tapahtuu silloin myös halvimalla mahdollisella tavalla. Solmukohtana on rikkiase. Kuten laskelmista käy ilmi, jos ratkaistaan rikkiaseongelma, ratkaistaan myös suolanliuotusongelma. Rikkiase voidaan hallita monilla eri prosesseilla, kuten BME:llä, tekemällä rikkihappoa hajukaasukattilan savukaasuista ym., tai GLSS:llä. Useimmiten ratkaisua jarruttaa investoinnin hinta. GLSS lienee ratkaisusta halvin ja yksinkertaisin. Lipeäkierrosta ulos otettu rikki on sijoitettava johonkin, ja luonteva paikka olisi ulkopuolinen rikkihapon tuottaja, joka tekisi siitä uudestaan rikkihappoa. Alkuainerikki on vaaratonta kuljettaa, ja rikki on mahdollisimman konsentroidussa muodossa. Tällä tavalla saataisiin kiertävä rikin kulku, joka rasittaisi ympäristöä kaikkein vähiten.

Kommentit:

- Loppuun olisi hyvä lisätä eri menetelmien plussat ja miinukset-taulukko
- Raportissa tulisi ottaa esille integroitu klooridioksidin valmistus -> ei sulfaattipäästöjä, mutta syntyy enemmän sivutuoteklooria.

Päätös:

Hyväksyttiin raportti julkaistavaksi, tekijä ja sihteeri käyvät raportin vielä kerran, ja tekevät tarvittavat korjaukset/lisäykset ennen julkaisua.

6.2 TEKES-hanke: Polttoperäisten päästöjen ja nano-hiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)

Tavoite:

Projektissa tutkitaan soodakattilan, meesauunin, hakevoimalaitoksen, pienpolton (tulisija ja arinakattila) päästöjä ja jälkikäsittelytekniikoiden vaikutusta dieselajoneuvon päästöihin sekä päästöjen fysikaalis-kemiallisia ja toksikologisia ominaisuuksia. Lisäksi tutkitaan teollisten nanohiukkasten vastaavia ominaisuuksia. Yhdistyksen rahoitusosuus on 15 000 euroa.

Tilanne:

- Soodakattilan mittaukset sähkösuodattimen että pesurin jälkeen tehty Kymillä loppuvuonna 2012. Tulosten perusteella savukaasupesuri näyttää poistavan hiukkasia suhteellisen tehokkaasti, vaikeuksia saada tarpeeksi näytettä.
- Loppuraportti Kymin mittauksista saatu Itä-Suomen Yliopistosta
- Meesauunia ei mitattu ajanpuutteen ja budjetin ylittymisen vuoksi
- Johtoryhmän edellinen kokous 13.6.2013 Kuopiossa, seuraava kokous 22.1.2014.
- Koko projektissa ollaan jäljessä aikataulussa solualtistuslaitteiston (Vitrocell) toimintakuntoon saattamisen viivästyminen takia. Suunnitelman mukaiset mittaukset tehdään loppuvuonna 2013. Tekesiltä anotaan jatkoaikaa 6 kk.



Johtopäätökset:

- PAH-yhdisteiden pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä olivat UPM A 29,8 ng/mg, UPM B 22,9 ng/mg ja pesurin jälkeen hieman korkeampi 52,9 ng/mg.
- Luvut ovat hieman suuremmat kuin esimerkiksi pellettitakan poltossa (~5 ng/mg), mutta huomattavasti pienemmät kuin esimerkiksi puutakan (18 000 ng/mg) ja raskaan polttoöljyn (10 000 ng/mg) poltossa.
- Näytteiden kemiallinen koostumus oli samankaltainen sähkösuodattimen jälkeen ja pesurin jälkeen kerätyissä näytteissä. Kvantitatiivisia analyysejä ei pystytty tekemään pesurin jälkeisestä näytteestä vähäisen näytemäärän johdosta.
- Kumpikaan sähkösuodattimen jälkeen kerätty hiukkasnäyte ei ollut merkittävästi toksinen hiiren makrofageille (RAW264.7) tai ihmisen keuhkojen epiteelisoluille (A549) alle 150 µg/ml annoksilla.
- Vaikka savukaasupesuri vähensi hiukkaspäästön määrää, oli se massayksikköä kohti toksisempaa kuin pääosin alkalisuoloista koostuva hiukkaspäästö sähkösuodattimen jälkeen.
- On mahdollista että suurempi toksisuus aiheutuu maaperä- tai bakteeriperäisten komponenttien joutumisesta hiukkasmassaan esimerkiksi pesurissa käytetyn jokiveden mukana tai pesurin vesikierrossa syntyvästä bakteerikontaminaatiosta. -> teoria on vielä varmistamatta.
- Päätelmiä tukee pesurin jälkeen kerätyn näytteen käynnistämä vasteprofiili, joka muistuttaa bakteerien aiheuttamia vasteita näissä soluissa. Lisäksi pesurin jälkeen kerätystä hiukkasnäytteestä löytyi teetetystä endotoksiinianalyysissä huomattava pitoisuus (5,8 EU/mg = endotoxin units) bakteeriperäistä komponenttia, sitä vastoin pitoisuus oli vain < 0.002 (EU/ mg) sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä.

Kommentit:

- Alustavien toksisuustulosten mukaan pesurin jälkeen korkeammat kuin sähkösuodattimen jälkeen
 - Pesuri pesee pois suolaa, konsetraatio isompi?
 - Pesuvesi Kymijoesta, epäpuhtauksien vaikutus? Vesinäytteen tutkimus ei onnistu pesurista -> rutiinimenetelmillä ei onnistu Kymen laboratoriossa.
 - Pesuri poistaa NO₂ (5-10% kokonais NO_x)
 - mistä tulee Ca suodatin A tuloksissa, suovan poltto?
 - Soodakattilan PAH-päästö viisinkertainen pellettikattilaan verrattuna. Pelkistävät olosuhteet?

Itä-Suomen Yliopistosta on saatu tarjous jatkoprojektista, hinta 133 438 eur. Jatko projekti ei toteudu Itä-Suomen yliopisto johdolla TEKESIN rahoittamana. Yhdistys voi hakea projektille TEKES rahoitusta. Sihteeri ottaa asian esille hallituksen kokouksessa.

Aikataulu:

Johtoryhmän seuraava kokous kesäkuussa 2014. Seuraavassa YTR:n kokouksessa pidetään puhelinkokous Jokiniemen kanssa.

6.3 BAT/BREF-dokumentin kommentointi

Tausta:

BAT/BREF-dokumentin uusinta on parhaillaan käynnissä. Varsinkin NO_x-päästöjen osalta tilanne näyttää hankalalta. Ruotsi on ajamassa NO_x-päästörajaa jopa alle 1.5 kgNO_x/ADt (nykyinen raja) ja heillä tehtaiden raportoimat NO_x-päästöt ovat alentuneet viimeisen viiden vuoden aikana. Käytännössä dokumenttiin kirjattu raja-arvo tulee siirtymään tehtaiden ympäristölupiin seuraavan kierroksen jälkeen.

Tilanne:

Lyhyesti Final draftin muutoksista:

- CO-rajat poistettu
- Päiväarvot poistettu: NO_x ja hiukkaset, rikille päiväkeskiarvo jäi
- RB NO_x: bioliete / hajukaasu nostava vaikutus (0.1 kgNO_x/ADt) poistettu -> rajoja nostettu
- RB SO₂ ja TRS: rajoja nostettu hieman
- RB ja lime kiln hiukkaset: vanhoilla (ennen vuotta 2007) ESP:llä varustetut, raja 50 mg/Nm³

Sevillan kokouksessa esille tulleita asioita:

- Esitetty kupla-ajattelua hajukaasujen polton osalta -> vain yksi luku, tällöin polttopaikalla ei olisi väliä. Ei saanut kannatusta koska jalostamoteollisuudessa ajatusmalli on tarkoittanut 80% yhteenlasketusta summasta.
- mg/Nm³ ja kg/ADt raja-arvot herättää kysymyksiä, eivät vastaa toisiaan
- Hajukaasukattilan low-NO_x poltin vaatimus -> kattilaratkaisu pikemminkin kuin poltinratkaisu
- Hardwood/Softwood määrittely -> eri päästörajat
- Häiriötilanteen päästöjen määrittely, BATissa ei määritelty -> tähän olisi hyvä varautua
- IE-direktiivissä polttolaitoksille [2010/75/EU](#) (ei koske tällä hetkellä soodakattiloita), on määritelty periaatteet käynnistys/pysäytysjaksoille [Komission täytäntöönpanopäätös annettu 7 päivänä toukokuuta 2012](#)

Yhteenvedo keskustelusta YTR:n kokouksesta 2/2012:

- BAT-arvojen pitäisi perustua uusiin ”hyviin” tehtaisiin joiden arvoihin muita verrataan
- Jos vanha tehdas ilmoittaa hyviä arvoja -> ei ole BAT
- Teknis-taloudellisia mahdollisuuksia ja laitetoimittajien takuita saavuttaa vaaditut BAT-arvot ei ole tutkittu
- BAT-arvojen ristikkäisvaikutuksia ei ole tutkittu
- Päästöjen mittausvirheet: esim. sondin asento, keskiarvovirhe
- Kertamittaukset samalla viivalla jatkuvatoimisten mittausten kanssa
- Ominaisavukaasumäärää ei ole otettu huomioon tuloksissa
- Osa tehtaista raportoi hajapäästöt päästölukuihin, osa ei
- Päästöarvoa voi nostaa 0,1 kgNO_x/ADt jos tehdas polttaa biolietettä soodakattilassa
 - miten kohdellaan tehdasta joka polttaa biolietettä vain osan vuotta

- Päästöarvoa voi nostaa 0,1 kgNO_x/ADt jos tehdas polttaa väkevät hajukaasut soodakattilassa
 - miten kohdellaan tehdasta joka polttaa osan väkevistä hajukaasuista soodakattilassa, osan hajukaasukattilassa
- Euca-tehtaat saavat etua koska ne lasketaan lehtipuu-tehtaisiin -> suurempi saanto
- Lasketaanko lehtipuutehtaisiin (0,2 kgNO_x/ADt enemmän verrattuna havutehtaisiin) kaikki vähänkin lehtipuuta käyttävät (sekalipeä) tehtaat vai painotetaanko päästöarvo tuotannolla?
- Parhaimmat havupuu-tehtaat eivät pääse lähellekään ehdotettua päästöarvoa 0,8-1,0 kgNO_x/ADt
- Käyttäjä voi vaikuttaa vain pitoisuusarvoon mg/Nm³, tuotanto/saanto on mitä on esim. tehtaiden päästöistä löytyy pitoisuusarvolle 170 mg/Nm³ arvoja 0,9 kgNO_x/ADt ja 1,7 kgNO_x/ADt väliltä.
- Yhdistyksen mielestä EU:n suuntaan tulisi painottaa että BAT-arvojen pitäisi edistää energiaomavaraisuutta ja bioenergian käytön lisäämistä.

Aikataulu:

- 20.9.2013: IED Foorumi antaa BREFin ehdotetusta sisällöstä komissiolle lausunnon, jonka komissio asettaa julkisesti saataville.
- ?.?.2014: BREFin BAT-päätelmät hyväksytään komiteamenettelyssä, jonka jälkeen komissio julkaisee virallisesti toimialan BREFin.

6.4 Hajukaasusuosituksen päivitys

Tavoite:

Projektin tarkoituksena on päivittää hajukaasujen polttosuositus ajanmukaiseksi ja laajentaa suositus koskemaan myös hajukaasujen keräilyä. Moni viime vuosina tapahtunut hajukaasuräjähdyks on saanut alkunsa keräilystä.

Pöyryn esiselvitys julkaistu raporttina 7/2010.

http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/tutkimusrap_2010.html

Marja Heinola, Andritz Oy on kasannut työryhmän suosituksen varsinaista päivitystä varten:

- Raine Rantanen, UPM Kymi
- Lauri Mattila, UPM Pietarsaari
- Ismo Tapalinen, UPM Kaukas
- Marja Heinola, Andritz
- Kari Haaga, Metso Power

Tilanne:

Edellinen hajukaasutyöryhmän kokous pidettiin 19.6.2013, [pöytäkirja ladattavissa](#). Työ on valmis ja julkaistu jäsenistölle, englanninkielinen käännös parhaillaan tekeillä.

Työryhmällä ei tällä hetkellä ole valmiita projektitarjouksia.

8 PROJEKTI-IDEAT

8.1 Ammoniakin poistaminen talteenottokierrosta

Tausta:

Projektissa "[Ammonia Formation and Recovery in a Kraft Pulp Mill and Fate of Biosludge Nitrogen](#)" todettiin että suurin osa talteenotettavasta ammoniakista on likaislauhteessa.

Ote raportista:

The ammonia found in the dirty condensates would represent 75% of this ammonia while the other 25% of this would be found in the vent gases from recausticizing. Since the ammonia in white liquor is ultimately found in the dirty condensates from pulping and evaporation, its flow from recausticizing is not included in the potential nitrogen recoverable from recausticizing. One challenge of recovering the NH₃ from the dirty condensates would be to separate it apart from the MeOH.

Tavoite:

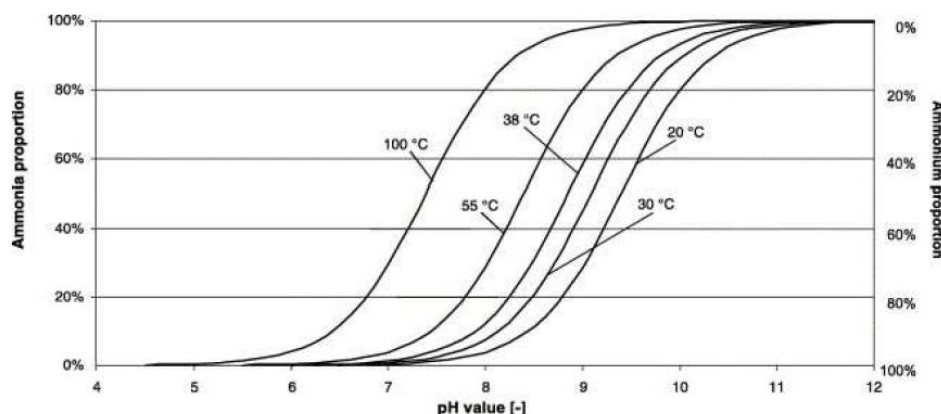
Projektin tavoitteena on löytää kustannustehokkain tapa ammoniakin talteenottamiseksi lipeäkierrosta, tällä olisi vaikutusta sellutehtaan NO_x-päästöihin. Talteenotettu ammoniakki voidaan käyttää jätevesilaitoksella.

Kokouksessa listattiin kaksi vaihtoehtoista menetelmää:

Stripperin pH-säätö happamaksi, jolloin ammoniumtyppi ei pääse höyrystymään stripperin kaasuihin, kuva 6-1.

[Menetelmä patentoitu Ruotsissa](#), patentin omistaja selvitetty, on jo eläkkeellä

- vain pH-säätö (lämpötilan funktiona), ei uusia laitteita
- testattu tehdasmittakaavassa Husumin tehtaalla -> korkea hapon kulutus -> investointi pesuriin
- stripperin materiaali, rikkihapon syöttö
- stripatun lauhteen käyttökohteet, mihin ammoniakki päättyy (vaikutus sulfiditeettiin)
- irtoaako ammoniakki käyttökohteessa esim. valkaisun pesussa takaisin kiertoon -> testi labrassa
- rikkihapon kulutus vs. lauhteen alkaliniteetti -> testi labrassa



KUVA 8-1. Lämpötilan ja pH:n vaikutus ammoniakin ja ammonium-ionin väliseen tasapainoon (Fricke ym. 2007)

Stripperin kaasujen pesu happamalla liuoksella, jolloin ammoniakki saadaan pesuliuokseen ammoniummuodossa ja ei-haihtuvaksi

- pesuliuos voidaan johtaa minne vain, esim. aktiivilietelaitos
- käytettyä tekniikkaa, muutamalla tehtaalla toiminnassa mm. Husum, MeadWestVaco North Charleston sekä biokaasun jalostuksessa
- pesuliuoksen haju? Metanoli mahdollista saada hajuttomaksi?
- pesurin tehokkuus -> vaikutukset NO_x-päästöön
- pesuri on lisälaite -> investointikustannus

Päätös:

Sihteeri kysynyt tarjousta Pöyryltä selvitystä varten, tekijä kuitenkin ollut sairaslomalla.

Rikkihapon kulutus selvitettäisiin muutaman tehtaan laboratoriossa (Harri testaa ensin Kymillä ja lähettää ohjeet -> lauhteen otto/riikkihapon väkevyys).

8.2 Hiukkaskokojakaumat ja pölyemissiöt

Tausta:

Taustalla EU:n pienhiukkaskdirektiivi, jonka myötä pienhiukkasiin sekä niiden sisältämiin raskasmetalleihin kiinnitetään entistä enemmän huomiota. Projektissa mitattaisiin hiukkaskokojakaumat ennen ja jälkeen sähkösuodattimen ja verrattaisiin aikaisempiin tutkimuksiin, yksi tutkimus on julkaistu artikkelina Environmental & Science Technology lehden numerossa 2/2006.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0503027>

Esitys pienhiukkasista pidetty vuoden 2007 Soodakattilapäivillä, linkki http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/2007/16A0913-E0090_rap%209-2007%20SKP%202007.pdf

Kommentti:

- EPA:lla kaksi mittaustapaa sähkösuodattimille, erot?

Päätös:

Hiukkaskokojakaumia selvitetään POPE-projektissa

8.3 Sellutehtaan dioksiinipäästöt

Projektin tarkoitus olisi mitata soodakattilan dioksiinipitoisuuksia. Jatkotutkimuksena selvitys dioksiinipäästöihin vaikuttavista tekijöistä, ajoparametrit, lämpötila Aikaisempia tutkimuksia on tehnyt Vic Uloth, Paprican.

Dioksiinipitoisuuden määrittelyn hinta riippuu detektiorajasta, mitä tarkempi sen kaltaimpi. Näytteet lähetettäisiin nimettöminä. Aluksi testattaisiin muutama tehdas, esim. Kotka Mills/Sunila, Kymi/Joutseno, Rauma.



Euroopassa sijaitsevien tehtaiden päästöjä voi tarkastella E-PRTR-rekisteristä.
<http://prtr.ec.europa.eu/>

Päätös:

Sihteeri tiedustelee jäsenyhdyshenkilöiltä nähdäkö tällainen projekti tarpeelliseksi ja onko mitattu, jos on, onko tuloksia saatavilla.

8.4 IE-direktiivin vaikutukset metsäteollisuuteen

- Soodakattilat/meesauunit ulkona LCP-määräyksistä
- Komissio tarkastelee kuitenkin parhaan käytettävissä olevan tekniikan pohjalta, onko tarpeen vahvistaa EU-laajuisia päästöraja-arvoja muun muassa soodakattiloille
- Komissio antaa 31 päivään joulukuuta 2013 mennessä kyseisen tarkastelun tuloksista kertomuksen parlamentille ja neuvostolle sekä tarvittaessa säädösehdotuksen
- IE-direktiivissä kiinteät päästörajat, joista ei voi poiketa
- Soodakattila erottamaton osa tehdasta, EU tuomioistuimen päätös olemassa -> ei voi olla jätteenpolttokattila
- Soodakattila päätarkoitus on kemikaalien talteenotto ei sähkön- ja lämmöntuotanto -> ei ole kattila
- LCP-laitoksille polttoaine tuodaan ulkopuolelta -> soodakattila ei ole LCP-laitos
- IE-direktiivissä on annettu tarkkailumääräykset LCP-kattiloiden päästöille -> vaikka IED ei sinänsä koske soodakattiloita, mutta onko loogista olettaa että raportoidaan soodakattilat kuten muutkin kattilat tehtaalla ts. ei erilaisia raportointitapoja eri polttoaineille.

Päätös:

Työryhmä seuraa tilannetta

8.5 NO_x päästöjen mittaaminen

Päästöjen mittaaminen oikein on haastavaa:

- mustalipeän typpipitoisuus vaikuttaa -> mittausvirhe
- jatkuvatoiminen vai kertamittaus
- näytelinjan tiiveys
- näytteenkäsittely ja laskenta (kuivat/kosteat kaasut, happikorjaus)
- savukaasumäärän mittaus
-

Mittausporukka tekisi vertailumittauksia eri tehtailla. Yhteisprojekti Ruotsin soodakattilayhdistyksen (SHK) kanssa

Päätös:

Ennen yhteistyöprojektia tehtäisiin mittauksia Suomen kattiloilla. Esim. olisi kiinnostavaa selvittää syyt miksi Pietarsaaren kattilan NO_x-taso on alhaisempi kuin muilla Suomen kattiloilla.

8.6 Soodakattilan raskasmetallipäästöt ilmaan

- LTR:n tutkimusprojektissa vuodelta 2005: tehtiin soodakattilan raskasmetallitaseet, työ kuitenkin rajautui sähkösuodattimeen
- Euroopassa sijaitsevien tehtaiden päästöjä voi tarkastella E-PRTR-rekisteristä: <http://prtr.ec.europa.eu/>

9 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET JA SKYREC

Sihteeri kertoi muiden työryhmien projekteista, LIITE 2.

10 MUUT ASIAT

Ei muita asioita.

11 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokousaika sovitaan erikseen, mahdollisesti automaatiotyöryhmän kanssa yhteisesti.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

LIITE I

Oy Sirra Ab
Sähkösuodintuhkan hyötykäyttö loppuraportti

Soodakattilan sähkösuodintuhkan
hyötykäyttömahdollisuudet

Osahanke V: Sähkökemiallinen käsittely



Kurt Sirén
20.11.2013

Tilaaja: Suomen Soodakattilayhdistys ry

OSAHANKE V: SÄHKÖKEMIALLINEN KÄSITTELY

TIIVISTELMÄ

Tarkasteltiin mahdollisuuksia käyttää sähkökemiallista käsittelyä soodakattilan lentotuhkan muuttamiseksi hyötykemikaaleiksi. Tarkasteluun otettiin mukaan klooridioksidilaitoksen hapan jätesuola. Sähkökemiallista käsittelyä voidaan käyttää yksin tai yhdistelmänä muiden osaprosessien kanssa. Muut osaprosessit olisivat esim. nykyiset kaupalliset tekniikat kuten lentotuhkan kiteytys tai uutto. Vaikutuksia ympäristöpäästöihin, lipeäkiertoon ja kemikaalisäästöihin ja -kuluihin laskettiin natrium-, rikki-, kalium- ja klooritaseen kautta. Todettiin että on mahdollista hyödyntää molempia suoloja kokonaisuudessaan ja siten lopettaa niiden liuottamisen. Hyödyntäminen olisi taloudellisesti tuottava, mutta investointien takaisinmaksuaika olisi yli kaksi vuotta.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	TAVOITE	5
3	YHTEENVETO AIKAISEMPIEN HANKKEIDEN TULOKSISTA	5
4	NATRIUMSULFAATIN MARKKINATILANTEEN KEHITYS	7
5	SÄHKÖKEMIALLINEN KÄSITTELY	7
5.1	Membraanien rajallisuudet	10
5.2	Virtahyötysuhde ja syöttövirran happamoituminen	11
6	TEKNIikka SOVELLETTUNA LENTOTUHKALLE	11
7	KLOORIDIOKSIDILAITOKSEN HAPAN SUOLA LÄHTÖAINEENA	12
8	MAHDOLLISIA YHDISTETTÄVIÄ TEKNIIKOITA.....	13
8.1	R8 - R10 -päivitys	13
8.2	GLSS -rikinhallintaprosessi	13
8.3	Kaupalliset kaliumin ja kloorin hallintaprosessit	16
9	TASELASKELMAT	16
9.1	Käytetyt hinnat	17
9.2	Keskiarvotehdas	17
9.3	Eri prosessitapauksia	18
9.3.1	Tapaus 1. BME-prosessi sovellettuna pelkästään lentotuhkalle	18
9.3.2	Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle.....	19
9.3.3	Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen.....	20
9.3.4	Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä	21
9.3.5	Tapaus 5. Lentotuhka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin	22
9.3.6	Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin.....	23
9.3.7	Tapaus 7. Lentotuhka kiteytysprosessiin, GLSS, R10-suodin.....	24
9.3.8	Tapaus 8. Natriumsulfaatin myynti.....	24
9.3.9	Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 -suodin	26
9.4	Yhteenvetotaulukot	27
10	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	27
11	KIRJALLISUUSVIITTEET.....	29

LIITTEET:

- Liite 1a. Tapaus 1. BME-prosessi sovellettuna pelkästään lentotuhkalle - taselaskelma
- Liite 1b. Tapaus 1. BME-prosessi sovellettuna pelkästään lentotuhkalle - ympäristövaikutus
- Liite 2a. Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle - taselaskelma
- Liite 2b. Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle - ympäristövaikutus
- Liite 2c. Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle, hapon konsentrointi
- Liite 3a. Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen - taselaskelma

- Liite 3b. Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen - ympäristövaikutus
- Liite 4a. Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä - taselaskelma
- Liite 4b. Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä - ympäristövaikutus
- Liite 5a. Tapaus 5. Lentotuhka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin - taselaskelma
- Liite 5b. Tapaus 5. Lentotuhka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutus
- Liite 6a. Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin - taselaskelma
- Liite 6b. Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutus
- Liite 7a. Tapaus 7. Lentotuhka kiteytysprosessiin, GLSS, R10-suodin - taselaskelma
- Liite 7b. Tapaus 7. Lentotuhka kiteytysprosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutus
- Liite 8a. Tapaus 8. Natriumsulfaatin myynti - taselaskelma
- Liite 8b. Tapaus 8. Natriumsulfaatin myynti - ympäristövaikutus
- Liite 9a. Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 –suodin - taselaskelma
- Liite 9b. Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 –suodin - ympäristövaikutus
- Liite 10a. Yhteenveto: lähtöaineet ja tuotteet
- Liite 10b. Yhteenveto: ympäristövaikutukset ja kalium ja kloori talteenottokierrossa
- Liite 10c. Yhteenveto: Taloudellisuus

1 JOHDANTO

Pohjoisissa sellutehtaissa rikkitase on yleensä ylijäämäinen johtuen mäntyöljykeittoon tuotavasta rikkihaposta. Ylijäämä poistetaan liuottamalla soodakattilan lentotuhkaa jäteveteen. Samalla poistetaan tehtaan kemikaalikerrosta kalium ja kloori. Lentotuhkan lisäksi liuotetaan klooridioksidilaitoksen hapanta jätesuolaa, jonka määrä on vielä suurempi. Lentotuhkan ja jätesuolan liuottaminen on yli vuosikymmenen ollut ympäristölupaviranomaisten huomion kohteena. Sulfaatin haittavaikutuksiin kuuluu mm. se, että hapettomissa oloissa anaerobiset bakteerit pelkistävät sen sulfidiksi, josta kehittyy rikkivetykaasua, joka on myrkyllistä ja pahanhajuista. Yhdysvaltojen etelä-osavaltioissa ja Kanadan British Columbiassa on jo asetettu kieltoja lentotuhkan liuottamiselle joihinkin jokiin (1).

Ratkaisuja ympäristövaikutuksien vähentämiseen on haettu tuhkan puhdistamisesta natriumsulfaatiksi, joka kelpaisi raaka-aineeksi muulle teollisuudelle, ja sen muuttamisesta uudelleen käytettäväksi kemikaaleiksi, kuten rikkihapoksi ja natriumhydroksidiksi. Muutama sellutehdas, kuten Visy Australiassa, tuottaa natriumsulfaattia myyntiin. Maailmanmarkkinahinta on kuitenkin hyvin alhainen.

2 TAVOITE

Työn tavoitteena oli aikaisempien suodintuhkan hyötykäyttöhankkeiden tuloksien päivittäminen nykyiseen markkina- ja hintatilanteeseen sekä sähkökemiallisen käsittelymenetelmän käyttökelpoisuuden arviointi.

Natriumsulfaatin saatavuutta ja nykyistä hintatasoa tutkittiin internethauilla. Sähkökemiallisen menetelmän soveltuvuutta ja potentiaalia suolojen hyötykäytössä tutkittiin laskemalla sen vaikutuksia sellutehtaan natrium-, kalium- rikki- ja klooritaseeseen. Taseen kautta laskettiin ympäristöpäästöjä, kemikaalisäästöjä ja käyttökustannuksia. Käyttökustannuksissa huomioitiin kemikaalien lisäksi sähkön kulutus ja membraanikustannus. Käytännön kokeita tässä hankkeessa ei tehty.

3 YHTEENVETO AIKAISEMPIEN HANKKEIDEN TULOKSISTA

Aikaisemmissa osahankkeissa tutkittiin lentotuhkan puhdistamista, natriumsulfaatin käyttäjien puhtausvaatimuksia, markkinatilannetta ja kuljetustapaa. Kokeiden perusteella saatiin esille tarkoitukseen sopiva prosessi. Tehtiin myös pilot-kokeita kehitetyllä prosessilla. Aikaisempien osahankkeiden keskeisimmät tulokset on kuvattu alla.

Tutkimushankkeissa I ja II tutkittiin puhdistuskeinoja (2, 3). Todettiin että liuottamalla tuhka ja selkeyttämällä liuos saadaan niukkaliukoiset aineet pois. Vesiliukoiset aineet, kalium ja kloori, jäävät kuitenkin liuokseen. Haihdutuskiteyttämällä saadaan kiteinen natriumsulfaatti, joka erotetaan suodattamalla emäliuoksesta, ja pestään vedellä. Suurin osa liukoisista aineista voidaan konsentroida emäliuokseen, ja poistaa sen mukana. Natriumsulfaattituote on puhtaudeltaan verrattavissa kaupallisiin laatuihin. Kaliumia jää kuitenkin tuotteeseen haihdutusasteesta riippuen, mutta se ei välttämättä ole haitaksi, sillä useissa käyttökohteissa sitäkin tarvitaan. Tällaisia ovat lasin sulatus ja lannoitteet. Puhdistuskokeiden tuloksena päädyttiin prosessi-ehdotukseen, joka on tarkemmin kuvattu kohdassa 9.3.8.

Lentotuhka on hyvin kevyttä, ja sen kuljettaminen sellaisenaan on epätaloudellista. Autokuorman kokoa ei rajoita paino, vaan tilavuus. Osahankkeissa II ja III tutkittiin erilaisia keinoja saada tuhka tiiviimpään muotoon (3, 4). Selvityksen tuloksena oli se, että kompaktointi eli briketointi on edullisin tapa. Briketoinnissa lisätään pieni määrä vettä, ja puristetaan tuhka kahden telan väliin kompaktiksi levyksi, joka murenee paloiksi. Laite ei vaadi aktiivista operaattoria, ja on siksi edullisempi kuin esim. granulointi. Lentotuhkan ottotapa on myös merkityksellinen. Suppilotuhkaa ei saisi olla mukana, sillä tämä sisältää enemmän epäpuhtauksia kuin suodintuhka.

Yhtenä huolenaiheena lentotuhkan hyödyntämisessä on radioaktiivisuus. Tšernobylistä peräisin oleva cesiumisotooppi Cs-137 tulee puun mukana sellutehtaaseen, ja rikastuu lentotuhkaan. Sen puoliintumisaika on 30 vuotta, ja sen poishuuhtoutuminen luonnossa valumavesien mukana on hyvin vähäistä (5). Siksi hyvin suuri osa laskeumasta, suuruusluokka puolet, on edelleen jäljellä. Koetuhkassa Cs-137 aktiivisuus oli 2000 Bq/kg (4). Tason merkitystä voidaan havainnollistaa sillä, että toimenpiderajat elintarvikkeissa ovat alueella 400 – 1250 Bq/kg. Puhdistusprosessilla saatiin pois 93 % aktiivisuudesta, eli päädyttiin tasolle 136 Bq/kg, eli selkeästi alle jopa elintarvikerajoja. Elintarvikkeisiin tuote ei tietenkään kuitenkaan ole tarkoitettu. Työsuojeluongelmia tuhkan käsittelyssä tuskin myöskään synny, joskin puuraaka-ainevaihtelujen takia voi olla syytä kiinnittää huomiota tähänkin asiaan.

Natriumsulfaatin markkinatilannetutkimuksessa selvitettiin käyttökohteita, etsittiin potentiaalisia asiakkaita Suomessa, hahmotettiin hintatasoa ja selvitettiin käyttömääriä. Todettiin että maailmanlaajuisesti suurin käyttäjä on pesuaineteollisuus. Seuraavaksi suurimmat käyttäjät ovat lasiteollisuus ja metsäteollisuus. Myös lannoiteteollisuus käyttää natriumsulfaattia tietyissä tuotteissa, vaikka kaliumsulfaatti on sillä alalla merkittävämpi. Todettiin kuitenkin että käyttömäärät Suomessa eivät ole niin suuria että kaikki liuotettava lentotuhka mahtuisi sen markkinoille. On myös otettava huomioon että lentotuhkan lisäksi myös klooridioksidilaitoksen jätesuola olisi sijoitettava johonkin. Kuitenkin natriumsulfaatin tuottaminen voisi olla ratkaisu joillekin tehtaille, esim. niille jotka sijaitsevat sisävesistöjen äärellä, ja ovat suurimmassa riskissä joutua liuotuskiellon kohteeksi.

Osassa IV tutkittiin puhdistusprosessia pilot-mittakaavassa (6). Kiteytyskokeita tehtiin laitteistolla, joka oli rakennettu kaupallisen ARC-prosessin ollessa esikuvana (Andritz'in Ash Recrystallization). Erityisenä tutkimuksen kohteena oli saannon ja puhtauden suhde. Kun vettä haihdutetaan, saadaan aluksi melko puhdas natriumsulfaattituote. Kun haihdutus viedään pidemmälle, liuokseen konsentroituu yhä enemmän epäpuhtauksia, ja niitä jää yhä enemmän kidemassaan. Toisaalta saanto paranee. Puhtaus ja saanto ovat siten jossain määrin vastakkaisia asioita. Kidemassa voidaan liuottaa uudestaan ja kiteyttää toisen kerran, jolloin puhtaus paranee. Kalium saostuu kidemassaan, ja on siten vaikea poistaa täydellisesti, mutta toisaalta siitä ei monissa käyttökohteissa ole haittaa. On myös ajateltavissa että tuotetaan kahta laatua, puhdas- ja lannoitelatu.

Osahankkeessa IV tutkittiin myös lentotuhkaliuoksen selkeytymisnopeutta, mikä on tärkeää tehdasselkeyttimen mitoitus ajatellen. Pyrittiin myös havainnoimaan mahdollisia vaikeuksia prosessissa. Todettiin että sakka on varsin flokkimainen, ja että se laskeutuu melko hitaasti, ja on konvektiovirroille herkkä. Vuorokauden kuluttua saatiin kuitenkin melko selkeä liuos. Asiaan voidaan mahdollisesti vaikuttaa flokkaisaineilla, edellyttäen että ne tuotteen käytössä ovat hyväksyttävissä.

Pilotkokeiden perusteella prosessi todettiin toimivan ja olevan melko valmis. Merkittäviä vaikeuksia ei todettu. Kiteytyksessä syntyi kerrostumia lämpöpinnoille, mutta tämältyyppisessä prosessissa sitä ei voi välttää. Tuotteen raekoko oli hyvä.

4 NATRIUMSULFAATIN MARKKINATILANTEEN KEHITYS

Suomessa natriumsulfaatin ainoa tuottaja, Valkeakosken viskoositehdas (entinen Säteri Oy), on lopettanut tuotantonsa. Toiminta on muutamaaan otteeseen käynnistynyt ja lopetettu uudestaan. Tuotantomäärä oli noin 30 000 tonnia vuodessa, josta suurin osa meni ulkomaille (7). Tuote oli hyvin puhdasta ja siksi varsin kallista. Sulfaattia hankitaan nykyään ulkomailta.

Maailmanlaajuisesti ylivoimaisesti suurin tuottaja on Kiina, joka tuottaa 65 – 70 % kaikesta natriumsulfaatista (8). Maassa on suuri joukko luonnonesiintymiä, ja vienti kasvaa 2 -3 % vuosittain (8). Tuotantokustannukset ovat alhaisia, mistä syystä Kiina on jo pitkään dominoinut maailmanmarkkinoita. Halvimmat laadut ovat hintaluokassa 45 – 50 \$/t suurina erinä, yleisen hintatason ollessa 70 – 90 \$/t (9). Elintarvikelaadut voivat nousta tasolle 480 \$/t. Lentotuhkasta tuotettua natriumsulfaattia ei voida ajatella käytettäväksi sellaisissa puhtausvaatimuksissa, minkä vuoksi realistisempi tuotteen hintataso lieene alueella 85 – 120 \$/t, eli 64 – 93 €/t. Natriumsulfaattia on teollisissa maissa usein pidetty jätteenä, josta halutaan päästä eroon. Hinta on nyt jopa alhaisempi kuin se oli osahankkeen II selvityksen aikana (2005).

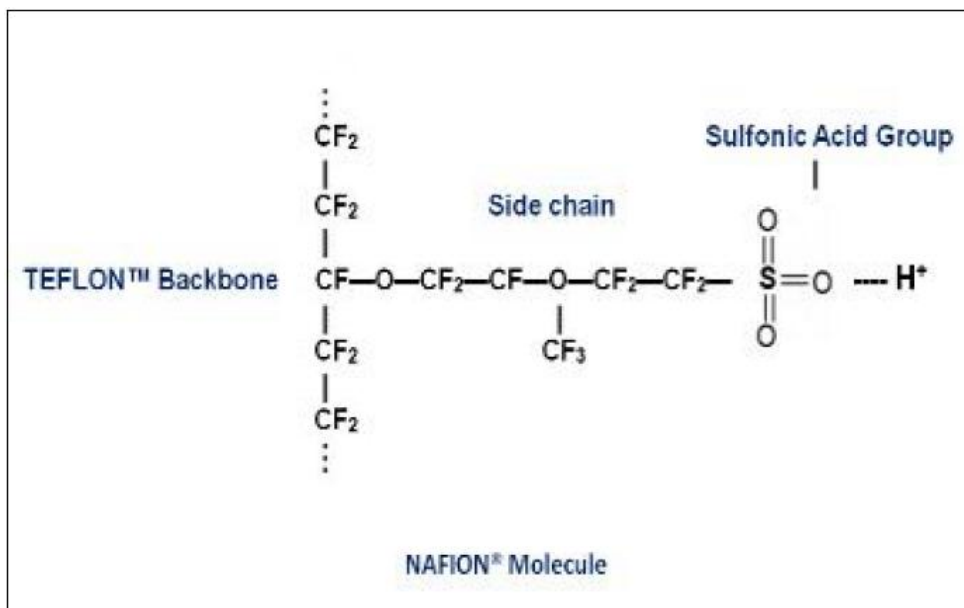
Vaikka natriumsulfaatin hinta on alhainen, kulutus on kasvusuunnassa, lähinnä johtuen siitä, että sen käyttö pesuaineissa kasvaa. Kasvu on luokkaa 2-3 % vuodessa (8). Yhtenä syynä tähän on se, että fosfaatin käyttö pesuaineissa vähennetään ympäristösuojelun takia. Metsä-teollisuudessa sen sijaan käyttö vähenee tehtaiden sulkemisasteen noustessa ja ympäristövaatimuksien kasvaessa.

Kun osahankkeessa II kartoitettiin natriumsulfaatin käyttäjiä ja käyttömääriä Suomessa, löytyi vain noin 6000 t/v määrä (3). Uusia suuria käyttäjiä ei ole sen jälkeen tullut, mutta huomioiden pienempien käyttäjien yhteenlaskettu määrä, käytön suuruusluokka Suomessa lieene 10 000 t/v.

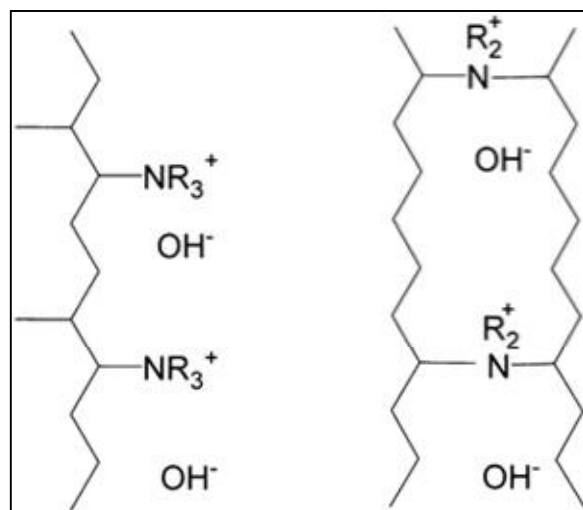
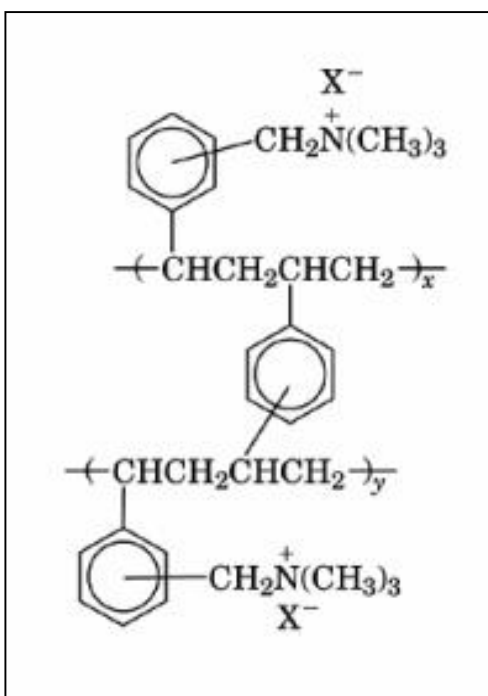
5 SÄHKÖKEMIALLINEN KÄSITTELY

Sähkökemiallisessa käsittelyssä hyödynnetään sähkökenttää ja ioniselektiivisiä membraaneja. Membraanien rooli on se, että ne pitävät muodostuneet tuotteet erillään toisistaan. Sellutehtaan suolojen käsittelyssä tuotteet ovat ensisijaisesti rikkihappo ja natrium- ja kaliumhydroksidi.

Membraani koostuu runkopolymeeristä, johon on liitetty varauksellisia ryhmiä. Runkopolymeeri voi olla teflonia, styreeni-divinyylibentseeniä tai muita materiaaleja. Kationivaihtomembraanissa on negatiivisia varauksia, yleensä sulfonaatti- tai karboksyyli-ryhmiä. Anionivaihtomembraanit perustuvat kvaternäärisiin tai sekundäärisiin amiiniryhmiin. Kuvissa 5-1 ja 5-2 on esitetty kationi- ja anionivaihtomembraanien tavallisimpia rakenteita.



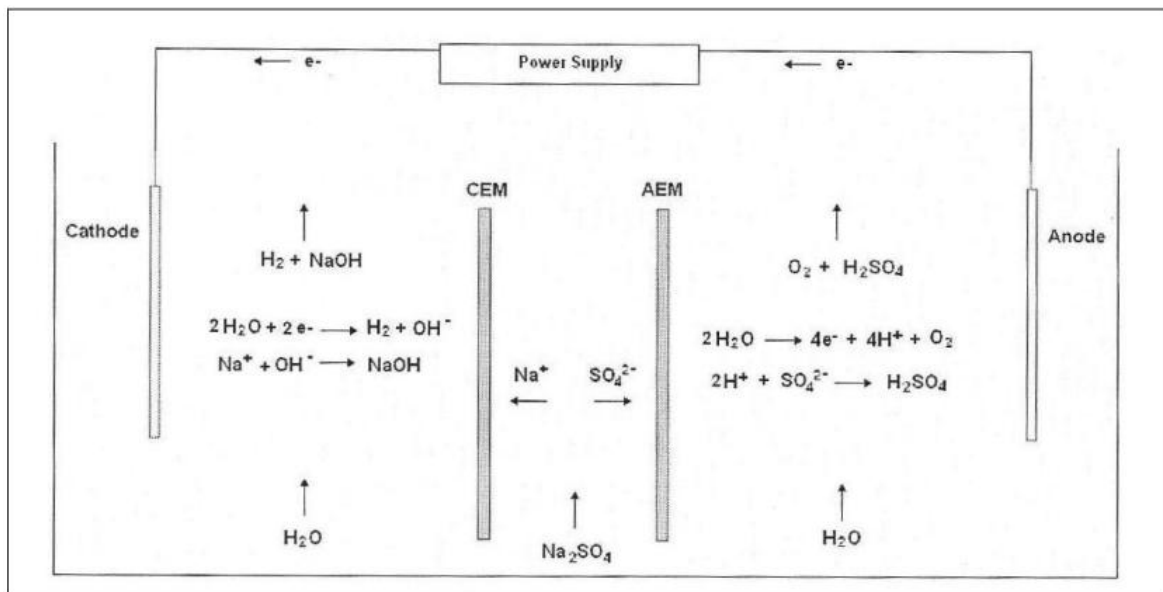
Kuva 5-1. Kationivaihtomembraanin rakenne (10)



Kuva 5-2. Anionivaihtomembraanin rakenne. R on orgaaninen ketju (1, 11)

Membraani on periaatteessa ionivaihdin kalvomuodossa. Varauksellinen ryhmä hylkii samanmerkkisiä ioneja, mutta sitoo vastaioneja. Vastaioni voi liikkua membraanin läpi siirtymällä varauksellisesta ryhmästä toiseen. Sähkökemiallisessa käsittelyssä liikkuminen saadaan aikaan ulkoisen sähkökentän avulla.

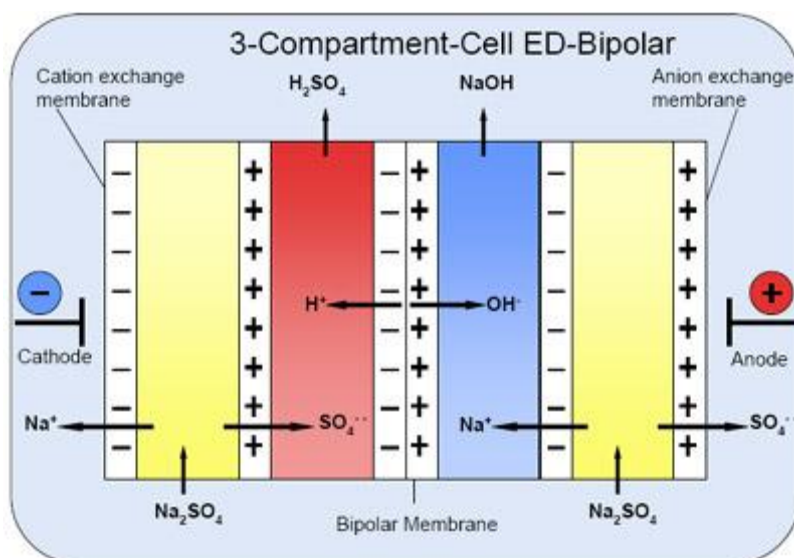
Membraaneja voidaan yhdistää lukuisilla eri tavoilla eri tarkoituksiin. Kun tarkoituksena on tuottaa happoa ja hydroksidia sulfaattisuoloista, kyseeseen tulevat käsittelytekniikat ovat ensisijaisesti suora elektrolyysi ja ns. bipoläärimembraani-elektrodialyysi. Suoran elektrolyysin periaate on esitetty kuvassa 5-3.



Kuva 5-3. Suora elektrolyysi (1).

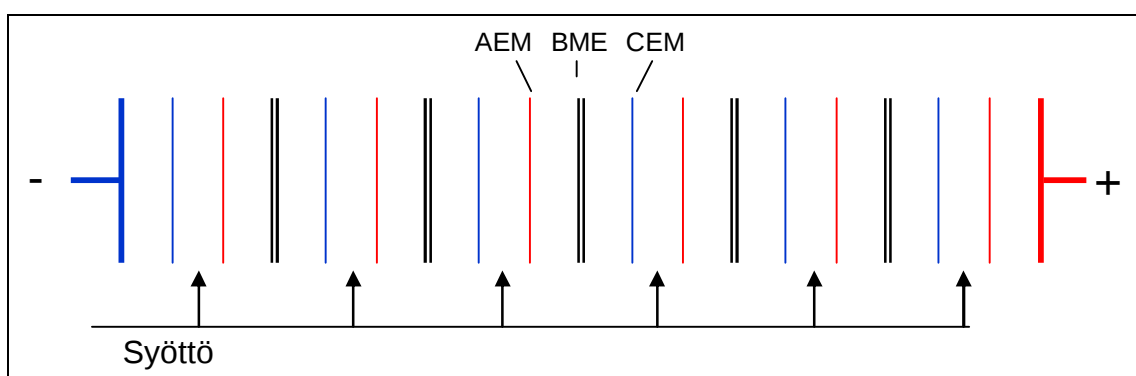
Hydroksidi- ja vetyioni muodostuvat katodissa ja anodissa hapetus-pelkistysreaktioiden avulla. Katodilla vesi hajoaa vetykaasuksi ja hydroksidiksi, anodilla hapeksi ja vetyioniksi. Suolan syöttö tapahtuu keskimmäiseen osastoon. Anodin puolella on anionivaihtomembraani ja katodin puolella kationivaihtomembraani. Kun anodilla syntyy positiivinen varaus, anionivaihtomembraanin läpi liikkuu sähköneutraalisuuden takia sisään sulfaatti-ioni, jolloin tuloksena on rikkihappo. Vastaavasti kun katodilla syntyy negatiivinen ioni, sisään liikkuu kationi, ja saadaan natriumhydroksidia. Suorassa elektrolyysissä solun jännite on 5,5 – 6 V.

Bipoläärimembraanielektrodialyysi on hieman kehittyneempi versio kalvotekniikasta. Periaate on esitetty kuvassa 5-4. Keskellä on yhdistetty kationi- ja anionimembraani. Membraanin sisällä veden luonnollisessa dissosiaatiossa syntyy vety- ja hydroksyyli-ioneja. Sähkökenttä vetää ne erilleen, ja bipoläärimembraani estää niiden uudelleen yhdistymisen. Tällä tavalla anodin suuntaan syntyy hydroksidiliuos ja katodin suuntaan happoliuos. Hydroksidiliuoksen toisella puolella on kationivaihtomembraani, joka erottaa sen syöttö- eli suolaliuoksesta. Hydroksyli-ionin muodostuessa membraanin läpi liikkuu sisään positiivinen vastaioni, niin että liuoksen sähköneutraalisuus säilyy. Happoliuosta erottaa vastaavasti anionivaihtomembraani, joka läpi liikkuu sisään anioni.



Kuva 5-4. Bipoläärimembraanielektrodialyysi (12).

Tekniikan etuja ovat että jännite on pienempi kuin suorassa elektrolyysissä, sillä hydroksyyli- ja vetyioni eivät synny hapetus-pelkistysreaktioiden kautta, vaan luonnollisesta dissosiaatiosta. Jännite on nykyaikaisilla kalvoilla 2,1 – 2,4 V (13). Tästä syystä sähkön kulutus on huomattavasti pienempi kuin suorassa elektrolyysissä. Lisäksi ei synny vety- ja happikaasua, jotka ovat räjähdysalttiita. Soluja voidaan liittää yhteen esim. 25 kpl nipuiksi, joissa on vain yksi anodi ja yksi katodi, kuva 5-5.



Kuva 5-5. Yhteenliitettyjä BME-soluja.

Yllä kuvatuista tekniikoista BME-tekniikka on selvästi edistyneempi, ja päähuomio on siksi tässä työssä kohdistettu siihen.

5.1 Membraanien rajallisuudet

Kun tuotepitoisuudet kasvavat suuriksi, membraanit eivät lopulta pysty enää pitättelemään ioneja konsentraatiogradienttia vastaan, ja ne alkavat vuotaa. Vetyioni on pieni ja vaikeasti hallittavissa, ja siksi vuoto-ongelma tulee vastaan aikaisemmin anionivaihtomembraaneilla kuin kationivaihtomembraaneilla. Tiedustelujen mukaan suurin saavutettava rikkihappokonsentraatio on 8 – 10 % (13). Kationivaihtomembraaneilla vuodot ovat pienempiä, ja voidaan saavuttaa suurempia pitoisuuksia. Niiden kohdalla suurempi ongelma on 2+ ja 3+ -arvoiset ionit, kuten Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} ja Fe^{2+} sekä muita. Kun nämä ionit liikkuvat membraanin läpi ja lähestyvät alkalisuutta, ne saostuvat hydroksideina. Kiteet kasvavat membraanin sisällä, ja tukkivat tai jopa rikkovat sen (14). Tämä rajoittaa membraanien elinikää. Syöttöliuos

on siksi puhdistettava erittäin hyvin tällaisista ioneista. Tähän käytetään ionivaihtoa, suodatusta ym. menetelmiä.

5.2 Virtahyötysuhde ja syöttövirran happamoituminen

BME-solun virtahyötysuhde on noin 70 % (13). Syynä siihen, ettei se ole täydellinen, ovat membraanien vuodot. Suurin vuoto tapahtuu anionivaihtomembraanin läpi syöttöliuoksen suuntaan (13). Hapon ja alkalin muodostuminen ovat siksi hieman epätasapainossa, eli saadaan enemmän lipeätuotetta kuin happotuotetta. Suhde on ekvivalentteina ilmaistuna noin 2/3 lipeän eduksi (13).

Puuttuva happo löytyy syöttöosaston puolella. Vuodon seurauksena kiertävä suolaliuos siis happamoituu. Suolaliuos pidetään tavallisesti säiliössä, jonka kautta se kiertää BME-paketin läpi. Jos happo-osaston pitoisuus nousee tasolle 8 – 10 %, vuoto on luokkaa 40 – 45 %, ja happamoituminen on siten varsin merkittävä. Koska vetyioni on kationi, se alkaa siirtyä kationivaihtomembraanin läpi alkaliselle puolelle, ja tuhoaa siten muodostuneen lipeän. Tämän välttämiseksi syöttöliuoksen pH on pidettävä riittävän korkeana.

Hapon ja emäksen epätasapainon vuoksi syntyy hapan jäteliuos, ellei syöttöliuoksen pH:ta nosteta ja suolaa ei pystytä hyödyntämään kokonaisuudessaan. Tämän välttämiseksi voidaan kierrättää osa tuotetusta alkalista syöttöliuokseen. Tämä luonnollisesti verottaa tuotantoa, mutta mahdollistaa sen, että kaikki suola tulee hyödynnetyksi, eikä jätettä jää lainkaan.

Natriumsulfaatista tuotettu rikkihappo on liian laimeaa käytettäväksi sellaisenaan mäntyöljykeitossa (8 – 10 %). Se voidaan sekoittaa väkevämmän ostohapon kanssa haluttuun noin 30 %:iin, tai periaatteessa konsentroida haihduttamalla. Tämä ei kuitenkaan vaikuta järkevältä, sillä se voidaan yhtä hyvin käyttää sellaisenaan valkaisussa. Sellutehtaalle ei ole taloudellisesta näkökulmasta eroa säästetäänkö happoa mäntyöljykeitossa vai valkaisussa.

On myös mahdollista valmistaa NaHSO_4 rikkihapon sijaan. Silloin vetyionit ovat pääasiassa HSO_4^- -muodossa, eli anioneina, ja vain pieni osa on vapaassa H^+ -muodossa, eli kationeina. Silloin vuodot anionimembraanin läpi ovat pienemmät, ja sähköhyötysuhde on parempi. Sulfaatti puskuroi liuosta, ja pH pysyy korkeampana kuin jos tuotetaan rikkihappoa. Haittapuolena on se, ettei happoa tässä muodossa kannata käyttää valkaisussa, sillä silloin sen natriumsisältö menee suodoksien mukana ulos, ja menee hukkaan.

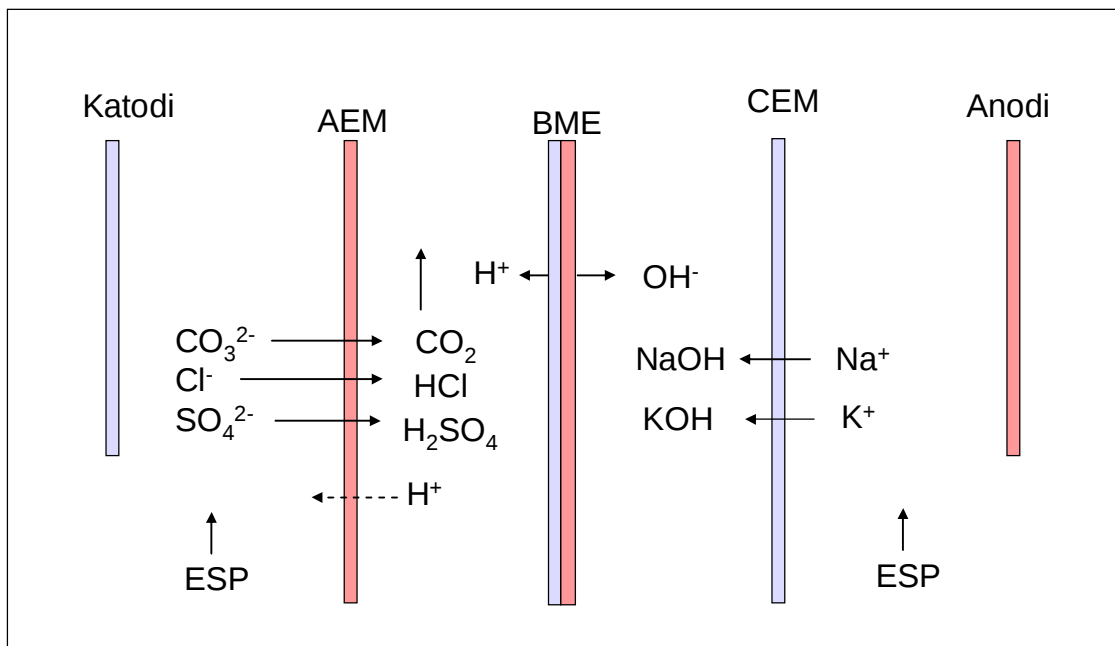
6 TEKNIikka SOVELLETTUNA LENTOTUHKALLE

Useimmat aikaisemmat tutkimukset on tehty joko klooridioksidilaitoksen happamalla suolalla tai malliaineena käytetyllä puhtaalla natriumsulfaatilla. Lentotuhka sisältää kuitenkin myös muita aineita. Nämä ovat ensisijaisesti kalium, kloori ja karbonaatti. Seuraavassa tarkastellaan näiden aineiden kohtaloa.

Kuvassa 6-1 on esitetty eri ionien kulkureittiä BME-prosessissa. Lentotuhkaliuoksessa oleva kalium liikkuu kationivaihtomembraanin läpi kuten natrium. Koska kaliumioni on hieman suurempi kuin natriumioni, se liikkuu hieman huonommin, ja voi tapahtua lievä rikastuminen syöttöpuolella (13). Pääsääntöisesti se siirtyy kuitenkin tuotettuun alkaliin. Näin ollen saadaan NaOH :n lisäksi myös KOH .

BME-solun matalan jännitteen ansiosta kloridi ei hapetu alkuaineklooriksi, vaan pysyy kloridina. Se siirtyy muiden anionien tapaan anionimembraanin läpi, ja muodostaa tuotetun vetyionin kanssa suolahappoa.

Karbonaatti tuhoutuu kohdatessaan tuotettua happoa. Se poistuu CO_2 :na. On tärkeää että liuoksia pidetään liikkeessä, niin että muodostunut kaasu poistuu membraanien pinnoilta. Karbonaatti verottaa luonnollisesti hapon saantoa. Samalla siitä voi olla hyötyä, sillä se neutraloi ainakin osittain happopuolelta syöttöpuolelle vuotavaa happoa.



Kuva 6-1. Lentotuhkan eri ionien kohtalo BME-prosessissa.

Jos tuotettua lipeää käytetään valkaisuissa, saadaan tällä tavalla kaliumin poisto tehtaan lipeäkierrosta. Vastaavasti saadaan, jos tuotettua happoa käytetään valkaisuissa, myös kloorin poistoa. BME-tekniikkaa voidaan siten käyttää kaliumin ja kloorin poistomenetelmänä. Se voi siten korvata nykyisin käytössä olevaa lentotuhkan liuotusta.

KLOORIDIOKSIDILAITOKSEN HAPAN SUOLA LÄHTÖAINEENA

Hapan suola on helpompi lähtömateriaali sähkökemiallisessa käsittelyssä siksi, että se sisältää vähemmän epäpuhtauksia. Koska se on alusta alkaen hapanta, se vaatii myös vähemmän sähköä muodostaakseen rikkihappoa. Sen ympäristövaikutus on myös määrän takia suurempi. Jos sitä käytetään yksinään, se ei vaikuta talteenoton tasemuodostukseen, eikä lentotuhkan liuotusta voida lopettaa, sillä tätä tarvitaan edelleen kaliumin ja kloorin poistoon.

Yhdistämällä lentotuhka ja hapan suola voidaan vähentää suolapäästöjä kaikkein parhaiten. Kuten yllä todettiin, lentotuhkaa käsiteltäessä BME-tekniikkaa voi hyödyntää myös kaliumin ja kloorin poistossa. Yhdellä ja samalla tekniikalla saadaan siis sekä kalium ja kloori poistettua että rikkihappo hoidettua.

8

MAHDOLLISIA YHDISTETTÄVIÄ TEKNIIKOITA

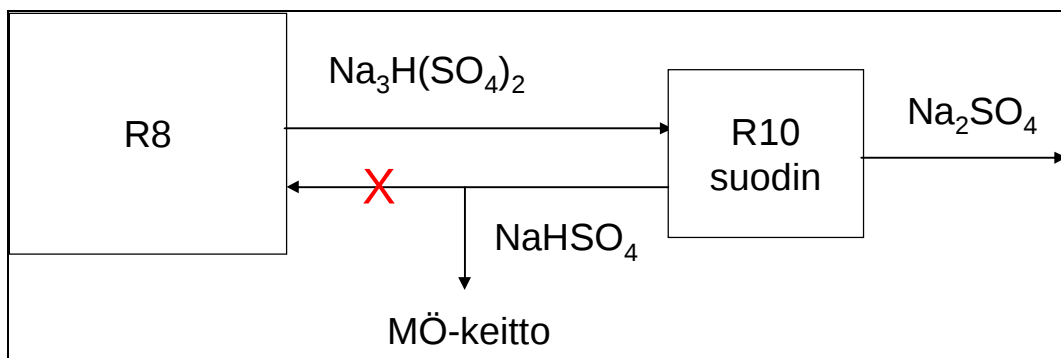
BME-tekniikka voidaan myös yhdistää muiden tekniikoiden kanssa. Tällaisia ovat mm. R8-klooridioksidiprosessin päivittäminen R10 -prosessiksi, Green Liquor Simplified Stripping-prosessi (GLSS) sekä perinteiset kaliumin ja kloorinpoistotekniikat, eli lentotuhkan kiteytys ja uutto. Seuraavassa tarkastellaan miten nämä prosessit toimivat ja miten niitä voi hyödyntää.

8.1

R8 - R10 -päivitys

Yleisin klooridioksidiprosessi on R8, ja tämän työn laskelmat perustuvat sen jätesuolaan. Suola on natriumseskvisulfaattia, koostumukseltaan $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Suola on tavallaan natriumsulfaatin ja rikkihapon seos. Happamuuden hyötykäyttöä varten R8-prosessi voidaan päivittää R10-prosessiksi, mikä tarkoittaa sitä, että siihen lisätään suodin. Suolaan lisätään pieni määrä vettä, joka liuottaa siitä vain osan. Kiinteäksi jää neutraali Na_2SO_4 ja liuokseen jää pääsiallisesti hapan NaHSO_4 . Happamuus saadaan siten konsentroitua liuokseen. NaHSO_4 -liuos palautetaan normaalissa R10-päivityksessä R8-prosessiin sen happamuuden uudelleenkäyttöä varten.

R10 -päivitystä on sanottu vähentävän R8-laitoksen kapasiteettia. Tässä ajateltu vaihtoehto on kuitenkin se, ettei NaHSO_4 -liuosta palauteta R8-prosessiin, vaan käytetään sen sijaan mäntyöljykeitossa. Tämä parantaa suolan hyödyntämistä mäntyöljyn valmistuksessa. Jos käytetään R8-suolaa sellaisenaan HDS-keittimessä, sitä voi käyttää vain vähän, sillä liiallinen sulfaatin tuominen aiheuttaa kiteytymistä ja puuroutumista laitteessa. NaHSO_4 -liuos sen sijaan sisältää vähemmän sulfaattia suhteessa happoon, minkä vuoksi sen happamuutta voi hyödyntää paremmin pienemmällä kiteytymisriskillä.



Kuva 8-1. R8-suolan käyttö mäntyöljykeitossa R10-päivityksen avulla.

NaHSO_4 -liuoksen käyttö tuo kuitenkin enemmän rikkiä happoa kohden kuin rikkihappo, minkä vuoksi talteenoton rikkitase on hallittava jollakin muulla keinolla. Lentotuhkan liuotuksen lisääminen ei ole ympäristötavoitteiden mukaista, ja siitä syystä on otettava käyttöön jokin muu vaihtoehto. Ehdokkaina ovat mm. BME-käsittely ja alla kuvattu GLSS.

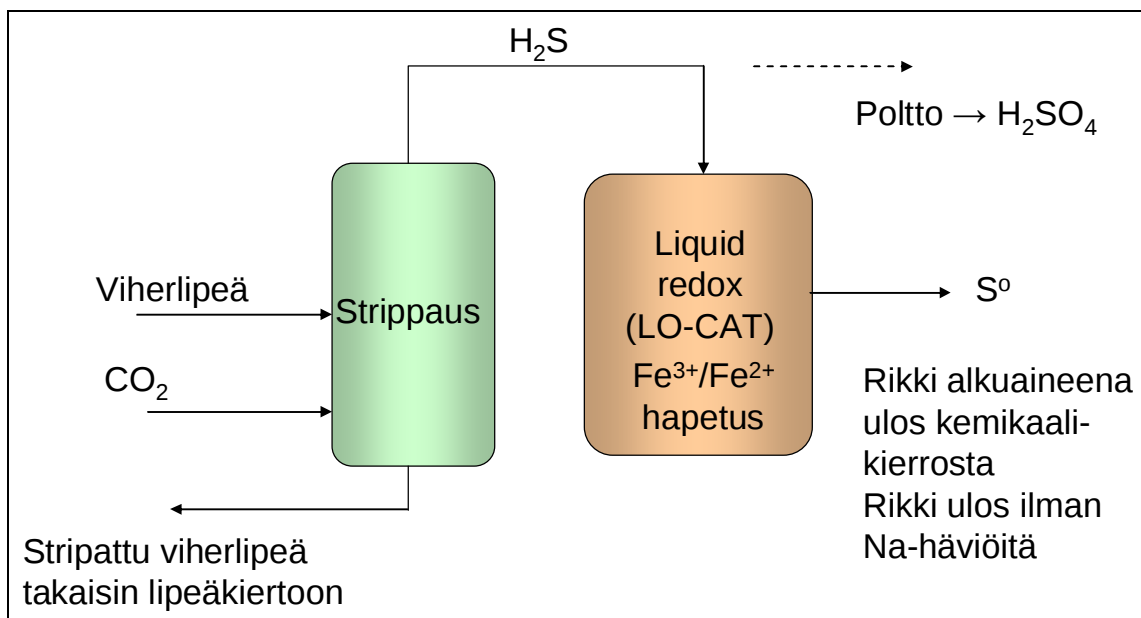
8.2

GLSS -rikinhallintaprosessi

Green Liquor Simplified Stripping -prosessi sai alkunsa KCL-projektissa ”Management of sulphur balance”. Metson ja Oy Sirra Ab:n yhteistyönä prosessia kehitettiin edelleen, ja vietiin pilot-asteelle (15). Prosessissa stripataan rikkivetyä viherlipeästä hiilidioksidilla, ensisijaisesti savukaasuilla. Hiilidioksidilla lipeän pH

lasketaan tasolle 9 – 9,5, jolloin hydroksidi muuttuu karbonaatiksi, ja karbonaatti osittain bikarbonaatiksi. Bikarbonaatti muodostaa sulfidin kanssa rikkivetyä, joka erottuu kaasumuodossa ja viedään jatkokäsittelyyn. Prosessi on kemiallisesti hyvin samankaltainen kuin vanhempi SCP-prosessi, mutta teknisesti yksinkertaisempi.

Rikkivety voidaan joko polttaa tai viedä liquid redox-prosessiin. Poltosta saadaan rikkidioksidia, josta voidaan tehdä rikkihappoa tai bisulfiittia. Rikkihapon valmistus vaatii kuitenkin melko kalliita laitteita, minkä vuoksi liquid redox-prosessi useimmissa tapauksissa lienee parempi vaihtoehto. Liquid redox-prosessissa rikkivety käsitellään liuoksella, joka sisältää kolme arvoista rautaa. Rauta hapettaa liuenneen sulfidin alkuainerikiksi, muuttuen itse kaksiarvoiseksi. Se pidetään liukoisena kompleksinmuodostajan avulla, sillä se muuten saostuisi sulfidina. Rauta regeneroidaan eli hapetetaan takaisin kolme arvoiseksi ilmahapella. Ilmaa puhalletaan liuoksen läpi erillisessä astiassa. Rauta siten toimii katalysaattorina, eikä kulu itse. Muodostunut alkuainerikki erotetaan suodattamalla. Prosessikokonaisuus on esitetty kuvassa 8-2.



Kuva 8-2. GLSS-prosessi liquid redox:lla.

GLSS-prosessin merkittävin etu on se, että rikki saadaan ulos sellutehtaan talteenottokierrosta ilman samanaikaisia natriumhäviöitä. Sen lisäksi että rikkitase voidaan hallita, tämä parantaa klooridioksidilaitoksen jätesuolan hyödyntämismahdollisuuksia. Jätesuola voidaan ottaa sisään talteenottokiertoa ja sen natrium ottaa talteen ilman että rikistä muodostuu ongelma. GLSS-prosessista ulos tuleva stripattu sulfidivapaa viherlipeä ei ole mitenkään menetetty, vaan se viedään takaisin lipeäkiertoon.

Kuvassa 8-3 on pilot-laitos koeajossa. Kuvassa 8-4 on prosessissa muodostunutta rikkiä. Alkuainerikki syntyy varsin helposti ilman tarkempia säätöjä, ja prosessi sietää kaasun pitoisuusvaihteluja erittäin hyvin.



Kuva 8-3. GLSS -pilot-laitos koeajossa.



Kuva 8-4. Prosessissa muodostunutta alkuainerikkiä.

8.3

Kaupalliset kaliumin ja kloorin hallintaprosessit

Kaupallisesti saatavat kaliumin- ja kloorinpoistoprosessit ovat kiteytys (CRP, ARC), uutto (AshLeach, Leaching), jäähdytyskiteytys (MPR) ja ionivaihto. Kaikilla näillä prosesseilla on yhteistä se, että sen lisäksi että ne ottavat talteen natriumin, ne myös palauttavat rikin talteenottokiertoon. Pohjoisissa tehtaissa, joissa on mäntyöljyn keitto, niiden käyttöönottoa vaikeuttaa rikkiä. Jos niihin yhdistetään esim. GLSS-prosessi rikkiäseen hallitsemiseksi, niitä voidaan kuitenkin käyttää. Kiteytys ja uutto on siksi otettu mukaan tarkasteltuihin yhdistelmävaihtoehtoihin.

9

TASELASKELMAT

BME-prosessin vaikutuksia sellutehtaan suolapäästöihin ja lipeäkiertoon laskettiin kokonaisvaltaisesti sellutehtaan taseen kautta. Laskettiin myös yhdistelmiä muiden prosessien kanssa. Tarkasteltiin vaikutuksia natriumin, kaliumin, rikin ja kloorin taseisiin. Näitä aineita on tarkasteltava yhdessä, sillä jos jokin toimenpide kohdistuu vain yhteen niistä, voi syntyä ongelmia toisen kanssa. Arvioitiin myös eri vaihtoehtojen taloudellisuutta. Laskentatyökaluna käytettiin aikaisemmissa hankkeissa kehitettyä ohjelmaa, johon lisättiin membraaniprosessi.

Vertailukohtana oli pohjoismainen keskiarvotehdas. Ensisijaisena sähkökemiallisena käsittelytekniikkana oli bipoläärimembraanielektrodialyysi. Tähän yhdistettiin R10-suotimen lisääminen R8- prosessiin, rikinpoistoon kehitetty GLSS-prosessi ja kaupalliset lentotuhkan kiteytys- ja uuttomenetelmät. Taselaskelmat on esitetty liitteissä (liitetaulukot a). Taulukkojen vasemmalla puolella on keskiarvotehdas, ja oikealla puolella on uusi tilanne, kun uusi prosessi tai -yhdistelmä on otettu käyttöön. Liitteissä 10a - c on yhteenvetotaulukko kaikista lasketuista vaihtoehtoista.

Liitetaulukoissa b on esitetty ympäristövaikutukset. Huomioitiin suodintuhtan ja jätesuolan liuotus, mahdolliset muutokset valkaisu läpi poistuvissa suoloissa sekä joissakin tapauksissa syntyvä uusi jätevirta. Suolapäästöjen muutos on ilmoitettu kiloina per sellutonni ja prosentteina lentotuhkan ja jätesuolan yhteenlasketusta määrästä referenssitehtaassa. Normaaleja valkaisusta tulevia suolapäästöjä ei otettu huomioon, eli aivan kaikki sellutehtaan suolat eivät ole mukana, ainoastaan ne jotka tasapainottamissyistä liuotetaan suoraan jäteveeten.

Taulukoissa b on myös kaliumin ja kloorin pitoisuustason muutos talteenottokierrossa. Pääsääntöisesti pyrittiin pitämään nämä aineet suunnilleen entisellä tasolla, eli ei varsinaisesti pyritty alentamaan niitä, vaikka se tietenkin myös on mahdollista.

BME-prosessilla taselaskelmat on tehty siten, että osa tuotetusta lipeästä kierrätetään takaisin suolansyöttöosastoon pH-säätöä varten, niin että voidaan välttää happaman jätevirran syntyminen.

Vaihtoehtojen taloudellisuutta arvioitaessa huomioitiin taseen kautta syntyviä kemikaalisäästöjä ja -kulutuksia, BME-prosessin sähkönkulutus, membraanikustannus arvioituna yhden vuoden elinajan mukaan, sekä yleisiä laitteiden käyttökuluja noin 15 % investointihinnasta. Investointia ei tämän työn puitteissa ollut mahdollista arvioida muuta kuin hyvin ylimalkaisesti, mutta toisaalta epätarkkuudet käyttökuluissa eivät vaikuta kovinkaan ratkaisevasti kokonaiskuvaan.

Liitteiden b alaosassa on taseen perusteella lasketut kemikaalisäästöt ja kulutukset. Lipeäsäästöjä laskettaessa tuotettu kaliumhydroksidi on laskettu natriumhydroksidiksi. Membraanilipeä ja -happo on ajateltu käytettäväksi pääasiallisesti valkaisussa kaliumin- ja kloorin poiston takia. Otettiin myös huomioon säästöjä happaman jäteveden neutraloinnissa. Säästöt syntyvät siitä, että lähtötilanteessa liuotetaan hapanta suolaa, joka vaatii neutralointia ennen ulosmenoa, ja jos tätä suolaa käytetään hyödyksi lipeäkierrossa, tämä kustannus jää pois.

9.1 Kustannukset

Taloudellisessa arvioinnissa käytettiin taulukossa 9-1 esitettyjä kemikaalikustannuksia. Lipeä- ja rikkihappohintaan sisältyy rahti, joka arvioitiin olevan keskimäärin Suomessa 50 €/t.

Taulukko 9-1. Kemikaalien hinnat.

	Yksikkö	Hinta
NaOH	€/t	390
H ₂ SO ₄	€/t	115
CaO	€/t	130
Na ₂ SO ₄	€/t	90
GLSS-kemikaalit (16)	€/rikkitonni	120

Sähkön hintana käytettiin Nord Poolin spot-hintaa tammi-elokuun keskiarvona 2013.

Membraaneille käytetyt hinnat perustuvat tiedusteluun FuMA-Tech GmbH:lta Saksassa (13). Hintoihin vaikuttavat merkittävästi toimituksen määrä. Olettamuksena on suuri toimitus, jossa neliömetrihintaa on merkittävästi edullisempi kuin pienemmässä toimituksessa. Huomioitavaa on, että membraanin hinta vaikuttaa erityisen paljon prosessin taloudellisuuteen. Lopullinen hinta muodostuu luonnollisesti vasta neuvotteluissa, ja siksi tähän sisältyy merkittävä epätarkkuuden mahdollisuus. Hinnat on koottu taulukkoon 9-2.

Taulukko 9-2. Sähkön ja membraanien hinnat. CEM = kationivaihtomembraani, AEM = anionivaihtomembraani, BME = bipoläärimembraani

	Yksikkö	Hinta
Sähkö	€/MWh	41,60
CEM	€/m ²	130
AEM	€/m ²	130
BME	€/m ²	310

9.2 Keskiarvotehdas

Laskelmien lähtökohtana käytettiin keskiarvotehdasta, joka oli koottu pohjoismaisten tehtaiden tasetiedoista. Tietoja oli noin 13 tehtaasta. Tässä työssä uusia tasetutkimuksia ei tehty, vaan tiedot perustuvat julkaisuihin ja aikaisempiin töihin.

Yksittäinen tehdas voi luonnollisesti poiketa melko paljon keskiarvotehtaasta. Esimerkiksi natriumhydroksidi otetaan sisään hyvin vaihtelevalla tavalla. Jos esim. tehtaalla on hajukaasukattila, sisäänotto tapahtuu suurelta osin sen pesurin kautta. Monet tehtaot ottavat myös sisään osa happamasta suolasta suoraan talteenottoon. Tutkituista tehtaista enemmistö ei tehnyt sitä, minkä vuoksi se ei ole mukana keskiarvotehtaassa. Tällaiset erot eivät kuitenkaan muuta kokonaiskuvaa taseesta kovin paljon, sillä sisään otettavat kokonaisnatriumhydroksidimäärät ovat kuitenkin melko samankaltaisia.

Lentotuhkan koostumuksena käytettiin Soodakattilayhdistykselle aikaisemmin suomalaisista tehtaista koottua keskiarvoa (17). Koska uusien soodakattiloiden myötä karbonaattipitoisuus on kohonnut, tehtiin koostumuskorjaus tämän osalta. Lentotuhkan liuotusmäärä oli keskiarvotehtaassa 8,4 kg/ADt ja happaman suolan määrä 26 kg/ADt.

9.3 Eri prosessitapauksia

Osaprosesseja, tekniikoita ja lähtöaineita voidaan yhdistää hyvin monella tavalla. Alla on kuvattu vaihtoehtoja, jotka tuntuvat ensisijaisilta ja luontevilta. Ne antavat myös melko laajan kuvan suolaliuotusproblematiikasta ja eri suuntauksista sen ratkaisemiseksi. Yksittäisiä osaprosesseja voidaan monissa tapauksissa vaihtaa täysin muihin tekniikoihin ilman että kokonaiskuva muuttuu kovin paljon. Esimerkiksi kalium- ja klooriprosessi, tässä uutto ja kiteytys, voidaan vaihtaa jäähdytys-kiteytykseen tai ionivaihtoon lähes samalla lopputuloksella.

9.3.1 Tapaus 1. BME-prosessi sovellettuna pelkästään lentotuhkalle

Ensimmäisessä vaihtoehdossa nykyinen lentotuhkan liuotus korvataan BME-prosessilla. Tase on esitetty liitteessä 1a.

Koska lentotuhkan liuotus yksinkertaisesti vaihdetaan BME-prosessiin, ja tuotteita ei käytetä talteenottokierrossa, tämän tase ei muutu lainkaan. Ympäristön osalta tilanne paranee, sillä kuten tietenkin on tarkoitus, suolat eivät mene suoraan vesistöön, vaan hyötykemikaaleina valkaisuun kautta ulos. Kun suolat on muutettu hyötykemikaaleiksi, ne korvaavat valkaisuissa ostohappoa ja -lipeää, ja vähentävät siten tehtaan kokonaispäästöjä. Vaikutukset keskiarvotehtaaseen ovat seuraavat, taulukko 9-3:

Taulukko 9-3. Tapaus 1: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	Kg/ADt	-2,675	-1,646
	%	-28	-21
Lipeäkierto	Kaliumtason muutos	0 %	
	Klooritason muutos	0 %	
Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	1920
		BME sähkönkäyttö	-456
		Membraanikuluja	-936

Käyttökuluja (15 %)	<u>-375</u>
Tuotto	153

Lentotuhkan liuotus voidaan tällä ratkaisulla lopettaa, mutta kun huomioidaan myös hapan suola, kokonaisrikkipäästöt vähenevät vain runsaat 20 %, ks. liite 1b. Tämä vaikuttaa pitkällä aikavälillä riittämättömältä, happaman suolan ollessa paljon suurempi päästölähde.

Vaikka kemikaalisäästöjä syntyy lähes 2 M€, prosessin tuotto ei ole kovin suuri, sillä suurin osa säästöistä kuluu sähköön ja membraaneihin. Ylivoimaisesti suurin kulu on membraanit. Tämä on myös eniten riskialtis tekijä, sillä jos membraanit eivät kestä kokonaista vuotta, niin kuin on ollut laskelman peruste, kulut muuttuvat olennaisesti. Toinen syy kehnonpuoleiseen tuottoon on se, että lentotuhka sisältää karbonaattia, joka kuluttaa osan tuotetusta haposta. Tavallaan käytetään sähköä karbonaatin hajottamiseen. Perusteet prosessin käyttöönottoon ovat kuitenkin muut kuin tuotot, eli vastaaminen todennäköisiin tuleviin ympäristönsuojeluvaatimuksiin.

Prosessia voidaan myös käyttää kaliumin ja kloorin hallintaan, ja lentotuhkan määrää voidaan lisätä. Tämä ei kuitenkaan laskelmien mukaan paranna taloudellisuutta juurikaan, mutta alentaa tietenkin kalium- ja klooritasoja lipeäkierrrossa.

9.3.2 Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle

BME-prosessin soveltaminen pelkästään happamalle suolalle on eniten aikaisemmin tutkittu vaihtoehto (18, 19). Sen vaikuttavuus ympäristöön on suurempi kuin lentotuhkan. Tosin lentotuhkassa on myös raskasmetalleja, joita ei tässä työssä ole huomioitu.

Tämän vaihtoehdon huonona puolena on se, että lentotuhkan liuotus on jatkettava kuten aikaisemminkin. Tase ja vaikutukset on esitetty liitteessä 2a ja 2b. Vaikutukset ovat seuraavat, taulukko 9-4:

Taulukko 9-4. Tapaus 2: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	kg/ADt	-6,841	-6,361
	%	-72	-79
Lipeäkierto	Kaliumtason muutos	0 %	
	Klooritason muutos	0 %	
Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	5421
		BME sähkönkäyttö	-1074
		Membraanikuluja	-2208
		Käyttökuluja (15 %)	<u>-600</u>
		Tuotto	1549

BME-prosessilla olisi tällä ratkaisulla mahdollista vähentää sulfaattipäästöjä lähes 80 %. Kuten edellisessä tapauksessa lipeäkierron tase ei muutu. Tuotto on parempi kuin pelkällä lentotuhkalla, johtuen mm. siitä, ettei suola sisällä karbonaattia, ja siitä, että se on jo alusta alkaen hapanta. Siksi sähkönkulutus on pienempi.

Voidaan tuottaa huomattava määrä lipeää ja happoa. Happomäärä on niin suuri, ettei sitä todennäköisesti tarvita valkaisuissa, vaan sitä olisi käytettävä jossakin muualla, mahdollisesti esim. klooridioksidilaitoksella. Tässä tapauksessa ei ole varsinaista estettä käyttää happoa mäntyöljykeitossa, sillä kloori poistetaan lipeäkierrosta kuten aikaisemminkin liuottamalla lentotuhkaa. Klooripitoisuus lipeäkierrossa nousee hieman, referenssitehtaassa 12 %, ks. liite 2c. Membraanihappo on kuitenkin liian laimeata, ja on joko sekoitettava ostohapon kanssa tai konsentroitava. Hapolla on joka tapauksessa arvoa, eikä taloudellisesti ole eroa missä sitä käytetään. Taloudellisuus pysyy muuten samana kuin yllä olevassa tapauksessa, mutta konsentrintilaitos on uusi investointi, ja se aiheuttaa jonkin verran lisää käyttökuluja.

Kun klooridioksidilaitoksen jätesuolaa käytetään lähtöaineena, säästetään myös happaman jäteveden neutralointikuluja.

9.3.3 Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen

Lentotuhkaa ja hapanta suolaa olisi ilmeisen järkevää käsitellä yhdessä. Silloin saadaan sekä kaliumin ja kloorin poisto että happaman suolan täydellinen hyödyntäminen. Suolapäästöt voidaan näiden suolojen osalta lopettaa kokonaan. Jos happo- ja lipeä tuotteita ei käytetä talteenotossa, tämän tase ei muutu lainkaan. Rikkitase, kaliumin ja kloorin poisto, natriumin talteenottaminen ja suolaliuotuksen lopettaminen hoidetaan yhdellä ja samalla prosessilla, taulukko 9-5. Taselaskelma on liitteessä 3a.

Taulukko 9-5. Tapaus 3: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	kg/ADt	-9,517	-8,007
	%	-100	-100
Lipeäkierto		Kaliumtason muutos	0 %
		Klooritason muutos	0 %
Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	7351
		BME sähkönkäyttö	-1530
		Membraanikuluja	-3154
		Käyttökuluja (15 %)	<u>-675</u>
		Tuotto	2001

Happoa ja lipeää syntyy tässä vaihtoehdossa niin paljon, että valkaisuissa tuskin on käyttöä koko määrälle. Hapon määrä olisi 24,5 kg/ADt ja lipeän määrä (NaOH + KOH) 25,6 kg/ADt. Happoa voitaisiin mahdollisesti hyödyntää klooridioksidilaitoksella.

Tämä vaihtoehto toisi kaikkein suurimmat kemikaalisäästöt, jopa yli 7 M€ keskiarvotehtaassa, ks liite 3b. Tämä johtuu pääasiallisesti siitä, että syntyy lipeän lisäksi hyvin huomattava määrä rikkihappoa. Samalla myös käyttökustannukset ovat suuret. Suurin epävarmuus taloudellisesta näkökulmasta on membraanikustannus, joka on suurin yksittäinen tekijä. Jos membraanit eivät kestäkään kokonaista vuotta, vaan hajoavat etuajassa, tuotto käy nopeasti negatiiviseksi. Toisaalta on myös mahdollista että se kestää kauemmin kuin vuoden. Kaikki riippuu siitä, miten hyvin 2+ ja 3+-arvoisia kationeja pystytään poistamaan syöttöliuoksesta. Tätä asiaa on lähes mahdotonta arvioida ilman pitkäaikaista kokeilua. Taloudellisuuteen vaikuttaa myös se, riittääkö että vaihdetaan vain kationimembraanit, vai onko kaikki membraanit vaihdettava. Yleisenä arviona voitaneen pitää sitä, ettei ole järkevää mennä suoraan näin suureen laitokseen, vaan että olisi hankittava lisää kokeellista kokemusta esim. muutaman vuoden kestoisella kokeella pienemmällä laitoksella. Prosessi voi pitkän päällä olla tuottava, mutta on selvää että sen takaisinmaksuaika joka tapauksessa ulottuu useampaan vuoteen.

9.3.4 Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä

Yhtenä mahdollisuutena voidaan nähdä sitä, että BME-tekniikalla käistellään pelkästään lentotuhkaa kaliumin ja kloorin poistamiseksi, otetaan R8-suola sellaisenaan sisään lipeäkiertoon, ja hallitaan rikkitase GLSS:llä. Laskelmat on esitetty liitteessä 4a ja b. Tällä ratkaisulla olisi parempi taloudellisuus ja pienemmät membraaniriskit kuin edellisellä vaihtoehdolla. Myös tällä ratkaisulla päästään nollapäästöihin kyseisten suolojen osalta, taulukko 9-6.

Taulukko 9-6. Tapaus 4: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	kg/ADt	-9,517	-8,007
	%	-100	-100
Lipeäkierto	Kaliumtason muutos	0 %	
	Klooritason muutos	0 %	
Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	5100
		BME sähkönkäyttö	-458
		Membraanikuluja	-940
		Käyttökuluja (15 %)	<u>-990</u>
		Tuotto	2712

Lipeäkierron syntyisi pieni klooritason nousu. Muutos ei kuitenkaan ole kovin hälyttävä, sillä kun pitoisuus on lentotuhkassa lähtötilanteessa 6,6 g/kg, se olisi nyt 8,7 g/kg. Kohoaminen johtuu happaman suolan kloorisisällöstä.

Taloudellisesta näkökulmasta tämä vaihtoehto on aikaisempia tuottavampi, ja riskit ovat pienemmät kuin vaihtoehdossa 3. Yksi syy parempaan tuottoon on se, että suurin osa lipeästä tehdään tässä tapauksessa kaustisoinnissa eikä sähköllä. Kaustisointi on selvästi halvempi tapa tuottaa lipeä kuin membraanitekniikka. Kuitenkin saadaan

lentotuhkan elektrodialyysikäsitteilyllä kalium ja kloori ulos lipeäkierrosta, ja saadaan samalla karbonaattivapaata lipeää valkaisimoon, jolla voidaan välttää mahdollisia kerrostumia alkalisissa vaiheissa. GLSS-prosessi käsittelee melko suuren osan viherlipeävirrasta, suuruusluokkaa 8 %, mutta tätä täytyy punnita suolojen täydellistä hyötykäyttöä vastaan. Stripattu lipeä palautetaan lipeäkiertoon.

Karkean arvion mukaan tällaisen prosessin takaisinmaksuaika liikkuisi noin 2,4 vuoden paikkeilla.

9.3.5 Tapaus 5. Lentotuhka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin

Lisäämällä R8-klooridioksidilaitokseen R10-suodin voidaan hyödyntää suolan happamuutta paremmin. Silloin voidaan korvata osa mäntyöljykeiton rikkihaposta natriumvetysulfaattiliuoksella. Noin 2/3 rikkihaposta voidaan referenssitehtaassa korvata, taulukko 9-7. Laskelmat ovat liitteissä 5a ja b.

Taulukko 9-7. Tapaus 5: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	kg/ADt	-9,517	-8,007
	%	-100	-100
Lipeäkierto	Kaliumtason muutos	0 %	
	Klooritason muutos	32 %	
Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	5664
		BME sähkönkäyttö	-458
		Membraanikuluja	-940
		Käyttökuluja (15 %)	<u>-1080</u>
		Tuotto	3186

BME-prosessi mahdollistaa suolojen täydellisen hyötykäytön ja päästöjen nollaamisen. Kuten muissa tapauksissa missä otetaan lipeäkiertoon jätesuolaa, klooritaso nousee lipeäkierrossa hieman, muttei hälyttävästi. Yhtenä etuna tässä ratkaisussa verrattuna edelliseen on se, että GLSS-prosessiin vietävä viherlipeävirta on pienempi.

Lisätty R10-suodin hieman nostaa investointia, ja käyttökulut (15 %) kasvavat siksi hieman. Nettotuotto on kuitenkin suurempi kuin edellisillä vaihtoehdoilla. Karkean arvion mukaan takaisinmaksuaika olisi luokkaa 2,3 vuotta. Yllä olevista kaikista vaihtoehdoista tämä olisi taloudellisin, tuottaen takaisinmaksun jälkeen pysyvästi yli 3 M€ vuodessa.

Tätä ratkaisua olisi mahdollista ottaa käyttöön askeleittain tietyillä rajoituksilla. R10-suodosta ei voida viedä mäntyöljykeittoon ilman samanaikaista rikin hallintaa. GLSS-prosessi olisi siksi hankittava ensin. GLSS-prosessi avaa mahdollisuuden hyödyntää jätesuolaa jo ilman muita osaprosesseja. Lisäämällä tämän jälkeen R10-suodinta saadaan suolan happamuus hyödynnetyksi, mutta ilman kalium- ja klooriprosessia ei vielä voida lopettaa lentotuhkan liuotusta. Tässä vaiheessa olisi siksi lisättävä joko

BME-prosessi, tai jokin perinteisistä kalium- ja klooriprosessia, kuten seuraavissa vaihtoehtoissa kuvataan tarkemmin.

9.3.6 Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin

Tarkasteltiin tapausta, jossa ei ole BME-prosessia, vaan kaliumin ja kloorin poisto tehdään uuttomenetelmällä. Tällä ratkaisulla voidaan välttää membraanien tuomia riskejä kokonaan. Toisaalta ei saada karbonaattivapaata lipeää valkaisua varten, kuten BME-prosessilla. Uuttomenetelmä vaatii että karbonaattipitoisuus lentotuhkaliuoksessa on alhainen, sillä muuten nesteen erottaminen kiintoaineesta on vaikeaa. Karbonaatti poistetaan lisäämällä rikkihappoa. Tämä tuo jonkin verran lisää rikkiä lipeäkiertoon. Kun käytössä on GLSS, tämä ei ole ongelma, se ainoastaan kasvattaa jonkin verran ulos otettavan rikin määrää, taulukko 9-8. Tase on esitetty liitteessä 6a.

Taulukko 9-8. Tapaus 6: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	kg/ADt	-9,517	-8,007
	%	-87	-91
Lipeäkierto	Kaliumtason muutos	-6 %	
	Klooritason muutos	6 %	
Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	4236
		BME sähkönkäyttö	0
		Membraanikuluja	0
		Käyttökuluja (15 %)	<u>-885</u>
		Tuotto	3351

Suolapäästöt vesistöön eivät täysin nollaudu, sillä uuttoprosessista menee ulos poistovirta. Saavutetaan kuitenkin noin 90 % rikkipäästöjen väheneminen, mikä on varsin tyydyttävä tulos. Tase laskettiin sillä tarkoituksella että kalium- ja klooritaso lipeäkiertossa eivät muuttuisi kovin paljon, mutta toki on mahdollista käsitellä suurempi lentotuhkamäärä, ja alentaa siten tasot. Silloin poistovirta kasvaa, eikä päästä aivan samaan suolapäästöjen vähenemiseen.

Tasetta tarkasteltaessa nähdään että tuleva rikkimäärä hieman kasvaa. Kun nyt otetaan sisään lipeäkiertoon kaikki hapan suola, ja samalla uuttoprosessi ottaa talteen natriumin, tämä muuttuu ylijäämäiseksi. Toisin sanoen, vaikka natriumhydroksidia ei tuoda lainkaan lipeäkiertoon, natriumia on liikaa, ja se on vähennettävä jollakin tavalla. Voidaan käyttää pientä määrää hapetettua valkolipeää valkaisussa, vähentää Na_2SO_4 :n sisäänottoa tai lisätä uuttoprosessiin menevä lentotuhkamäärä.

Tämä ratkaisu olisi varsin taloudellinen ja melko riskitön, ks. liite b. Takaisinmaksu-aika olisi laskelmien mukaan kaikkein lyhyin, 1,8 vuotta. Suorituskyvyltään se ei ole aivan yhtä hyvä kuin tapaus 5, sillä suoloja menee edelleen vesistöön. Voidaan tietenkin pohtia, kannattaisiko uuttoprosessin poistovirta ottaa talteen ja jalostaa, sillä siihen on konsentroitua kaliumia. Kaliumsulfatti on arvokkaampi kuin

natriumsulfaatti, ja olisi erityisesti lannoiteteollisuudelle tai lasiteollisuudelle käyttökelpoinen.

9.3.7 Tapaus 7. Lentotuhka kiteytysprosessiin, GLSS, R10-suodin

Lentotuhkan kiteyttäminen kaliumin ja kloorin poistoprosessina johtaa hyvin samankaltaiseen tilanteeseen kuin uutto. Kiteytyksellä on edelliseen tapauksen verrattuna se etu, ettei se välttämättä vaadi rikkihapon lisäämistä, joskin sitä kyllä joskus tehdään. Jos rikkihappoa ei lisätä, se vähentää jonkin verran GLSS-prosessin kautta ulos otettavaa rikkiylijäämää edelliseen tapaukseen verrattuna, taulukko 9-9. Tase on liitteessä 7a.

Taulukko 9-9. Tapaus 7: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	kg/ADt	-9,517	-8,007
	%	-88	-91
Lipeäkierto		Kaliumtason muutos	-88 %
		Klooritason muutos	-91 %
Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	4287
		BME sähkönkäyttö	0
		Membraanikuluja	0
		Käyttökuluja (15 %)	<u>-1005</u>
		Tuotto	3282

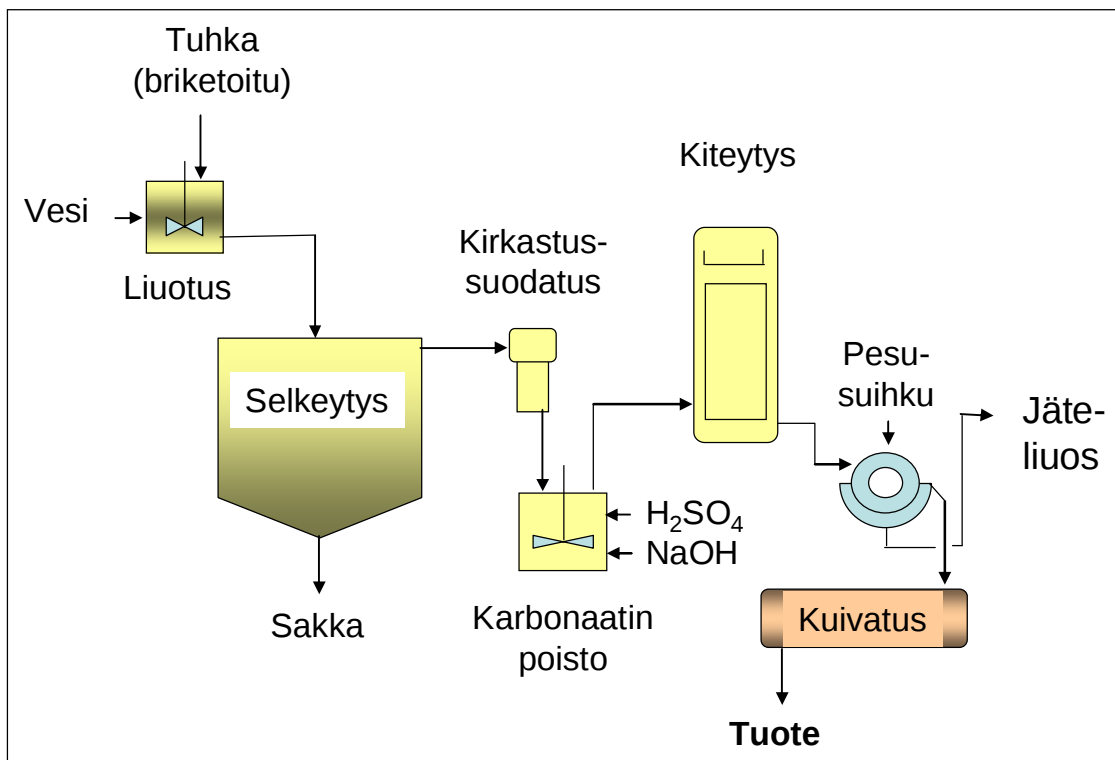
Kiteytys säästää kemikaaleja hieman paremmin kuin uutto, mutta laitteisto on hieman kalliimpi, ja jos lasketaan että käyttökulut ovat 15 % investoinnista, kulut ovat hieman suuremmat. Erot ovat kuitenkin niin pienet, ettei niiden perusteella voi sanoa että jompikumpi olisi edullisempi. Laskelmissa saatu takaisinmaksuaika oli noin 2,0 vuotta.

Kuten uutossa, happaman suolan sisäänotto kokonaisuudessaan aiheuttaa jopa natriumylimäärän. Natrium voidaan tasapainottaa useilla vaihtoehtoisilla keinoilla, kuten pienen hapetetun valkolipeämäärän käyttö valkaisussa, suuremman tuhkamäärän vieminen kaliumin- ja kloorinpoistoprosessiin tai jättämällä pieni osa neutraalista Na₂SO₄-määrästä ottamatta sisään lipeäkiertoon. Tehdaskohtainen tase voi myös poiketa keskiarvotehtaasta niin paljon, ettei ylijäämää edes synny.

9.3.8 Tapaus 8. Natriumsulfaatin myynti

Aikaisemmissa Soodakattilayhdistyksen hankkeissa tutkittiin mahdollisuuksia puhdistaa lentotuhka niin, että se kelpaisi raaka-aineeksi muuhun teollisuuteen. Puhdistus toteutettaisiin perinteisellä kaliumin- ja kloorinpoistoprosessilla, tässä tapauksessa kiteytyksellä, varustettuna erinäisillä lisävaiheilla. Ehdotettu prosessi on esitetty kuvassa 11.

Suurin puhdistusvaikutus saadaan selkeytysvaiheella (3). Selkeytys poistaa erityisesti niukkaliukoisia oksideja, karbonaatteja, silikaatteja, nokea ym. Karbonaatti on poistettava lisäämällä rikkihappoa tai klooridioksidilaitoksen hapanta suolaa. Kiteytys voidaan tehdä yhdessä tai, paremman puhdistuksen aikaansaamiseksi, kahdessa vaiheessa. Toinen vaihe voidaan tehdä jaksoittain samalla laitteistolla. Joissakin merkittävässä käyttökohteissa, kuten lasisulatuksessa tai lannoitteissa, kalium ei ole haitaksi, eikä sitä tarvitse poistaa.



Kuva 9-1. Ehdotettu prosessi myytävän natriumsulfaatin tuottamiseen.

Olisi ilmeisen järkevää tehdä puhdistus yhteisessä laitoksessa, joka puhdistaisi useamman tehtaan tuhkaa. Taloudellisuus riippuisi luonnollisesti siitä, montako tehdasta olisi mukana, miten suuret kuljetusmatkat olisivat, millaisella omistuspohjalla ja millaisilla kaupallisilla periaatteilla laitos toimisi. Laitos voisi toimia omakustannus-periaatteella metsäyhtiöiden omistuksessa tai erillisenä puhtaasti voittoa tavoittelevana yrityksenä. Lentotuhkan tiivistämiseen kuljetusta varten kunkin tehtaan olisi hankittava briketointilaitte. Laitoksen pitäisi sijaita yhden tehtaan alueella jotta voitaisiin hyödyntää olemassa olevaa infrastruktuuria.

Selvityksessä saatujen hintojen perusteella laskettu tuotto on esitetty alla sille tapaukselle, että pelkästään lentotuhkan liuotus korvataan puhdistuksella. Natriumsulfaatin saanto arvioitiin olevan 85 %. Loppuosa, kaliumia ja klooria sisältävä jätevirta, päästetään ulos, taulukko 9-10. Tase on esitetty liitteessä 8a.

Taulukko 9-10. Tapaus 8: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	kg/ADt	-2,289	-1,339
	%	-24	-17

Liipeäkierto

Kaliumtason muutos 0 %

Klooritason muutos 0 %

Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	418
		Käyttökuluja	?
		Tuotto	

Käyttökuluja on tässä tapauksessa vaikea arvioida, sillä ne riippuvat niin monista seikoista, kuten yllä on todettu.

Tämän ratkaisun taloudellinen tuotto olisi muihin vaihtoehtoihin pienehkö, mutta ensisijaisena tavoitteena on tietenkin ympäristövaatimuksiin vastaaminen. Yllä olevassa laskelmassa lähdettiin siitä, että kaliumin ja kloorin taso lipeäkierrossa säilyisi entisellään. Luonnollisesti voidaan myös lisätä käsiteltävän lentotuhkan määrää. Silloin saadaan tasot laskemaan, ja sitä kautta hyötyä soodakattilassa.

9.3.9 Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 -suodin

Lentotuhkan osuus liuotettavista suoloista on vain noin 20 %. Klooridioksidilaitoksen jätesuolaa käsittelemällä on helpompaa saavuttaa ympäristösuojeluvaikutusta. Jätesuolan happamuutta voidaan käyttää hyväksi karbonaatin poistamisessa lentotuhkaliuoksesta. Samalla sen kloori- ja kloraattijäännöksiä voidaan poistaa, sillä lentotuhka sisältää pieniä määriä sulfiittia, joka reagoi niiden kanssa, muodostaen sulfaattia. Lisäksi jätesuolan neutraali sulfaattiosa saadaan myytävään tuotteeseen.

R10-suotimesta saatua hapanta NaHSO_4 -liuosta voidaan käyttää mäntyöljykeitossa, jossa se riittää korvaamaan noin 2/3 ostorikkihaposta, taulukko 9-11. Tase on esitetty liitteessä 9a.

Taulukko 9-11. Tapaus 9: vaikutukset keskiarvotehtaaseen

		Na	S
Ympäristöpäästöt	kg/ADt	-8,700	-7,486
	%	-91	-93
Lipeäkierto		Kaliumtason muutos	-31 %
		Klooritason muutos	5 %
Taloudellisuus	k€	Kemikaalisäästöt	2274
		Käyttökuluja	?
		Tuotto	

R10-suodos tuo noin 3,4 kg/ADt rikkiä, ja sen tasapainottamiseen lentotuhkaa pitää ottaa ulos hieman enemmän kuin edellisessä tapauksessa. Taloudellisuus paranee merkittävästi edelliseen tapaukseen verrattuna. Pääasialliset syyt ovat että myytävän sulfaatin määrä kasvaa, ostorikkihapon määrä laskee ja jäteveden neutralointikustannukset vähenevät. Pieni kustannus syntyy siitä, että ostolipeää pitää lisätä hivenen.

Tällä ratkaisulla päästään yli 90 % suolapäästöjen vähentämiseen. Ainoastaan kiteytysprosessin jätevirta jäisi edelleen jäljelle. Jätevirralle ei ole laskettu arvoa, mutta kaliumsulfaatti on hieman arvokkaampi kuin natriumsulfaatti, ja olisi periaatteessa mahdollista jalostaa myytäväksi tuotteeksi. Silloin olisi mahdollista lopettaa suolojen liuotus kokonaan.

Tässä ratkaisussa tuotettava sulfaattimäärä on niin suuri, että yhden ainoan sellutehtaan tuotanto ylittäisi Suomen markkinat. Suurehkoissa referenssitehtaassa syntyisi 19600 tonnia vuodessa.

9.4 Yhteenvetotaulukot

Tärkeimmät luvut kaikista taselaskelmista on koottu taulukkoon liitteet 10a-c

Taulukossa 10a ovat prosessiyhdistelmien lähtöaineet, eli lentotuhka tai R8-jätesuola tai molempia, ja tuotteet. Natriumhydroksidia syntyy joko membraaniprosessilla tai kaustisoinnissa. BME-prosessilla saadaan rikkihappoa, mutta R10-suodinta käytettäessä saadaan liuos, joka sisältää pääasiallisesti natriumvetysulfaattia. Taulukossa natriumvetysulfaatti on laskettu ekvivalenttiseksi rikkihapoksi. Tässä on myös huomioitu että R10-suodos ei ole aivan puhdasta NaHSO_4 , vaan se sisältää myös vähän Na_2SO_4 . Tämä seikka on otettu huomioon kaikissa taselaskelmissa.

Taulukossa 10b on prosessien vaikutus ympäristöpäästöihin. On kuitenkin huomioitava että kyseessä ovat pelkästään suoraan jäteveteen liuotettavat suolat, eli lentotuhka ja klooridioksidilaitoksen hapan suola. Valkaisusuodoksien sisältämät suolat eivät ole mukana, ainoastaan niiden mahdolliset muutokset. Lipeä- ym. vastaavat mahdolliset päästöt eivät myöskään ole mukana.

Suolapäästöjen muutokset on ilmoitettu kiloina per sellutonni ja prosentteina yhteenlasketusta määrästä. Talteenotossa tärkeitä muutoksia ovat kalium- ja klooritason muutokset. Niitä ei suoranaisesti pyritty muuttamaan, mutta R8-suolan tuominen nostaa klooripitoisuutta hieman, ja suuri lentotuhkan ulosotto alentaa sekä kalium- että klooripitoisuutta.

Taloudellisuutta arvioitaessa on pidettävä mielessä että membraanien elinikä, joka vuorostaan riippuu epäpuhtauksista, on epävarmin tekijä. Eräs tärkeä seikka taloudellisuuslaskelmissa on eri ratkaisussa tarvittavien laitteiden investointikustannus. Tämän työn puitteissa on voitu tehdä vain karkea arvio tästä. Arvio perustuu aikaisempiin KCL-tutkimuksiin, diplomityöhön (20) ja muihin julkaisuihin (18). Karkeudesta huolimatta arvio antaa käsityksen investoinnin suuruusluokasta, ja sitä kautta käyttökuluihin, jotka on arvioitu olevan 15 % investoinnista. Laskelmista käy ilmi, erityisesti BME-prosessin kohdalla, etteivät mahdolliset virheet käyttökuluissa vaikuta kovin ratkaisevasti kokonaiskuvaan. Kaikki prosessit on myös arvioitu samoilla perusteilla, ja ovat siten jokseenkin vertailukelpoisia.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Suolojen liuotusta on mahdollista lopettaa kokonaan, ja myös taloudellisesti kannattavalla tavalla. Investoinnit ovat kuitenkin sen verran merkittäviä, ettei tavanomaisesti vaadittua yhden vuoden takaisinmaksuaikaa ole saavutettavissa. Edullisimmilla ratkaisuilla saavutettava takaisinmaksuaika lienee 1,8 – 2,6 vuotta.

Sähkökemiallista käsittelyä voidaan yhdistää muiden tekniikoiden kanssa kokonaisratkaisuksi, jolla voidaan eliminoida suolaliuotuksen ympäristövaikutuksia, tasapainottaa rikki, poistaa kalium ja kloori lipeäkierrosta sekä säästää ostokemikaaleja.

Yksinään käytettynä sähkökemiallinen käsittely vaikuttaa riskialttiilta, sillä tarvitaan hyvin suurta membraanipinta-alaa, ja membraanit voivat tuhoutua epäpuhtauksien takia. Syöttöliuoksen puhtausvaatimukset ovat suuret erityisesti kaksi- ja kolmearvoisten ionien osalta. Membraanien kestävyyttä on vaikeaa arvioida ilman pitkäaikaista kokeilua, ja prosessin mahdollista käyttöönottoa kannattaisi siksi tehdä askeleittain riskejä pienentäen. Sähkökemiallisen käsittelyn etuna on se, että suoloja voidaan muuttaa suoraan hyötykemikaaleiksi. Erityisesti rikkihappoa ei voi tuottaa millään muulla tässä tutkitulla vaihtoehdolla. Saadaan myös karbonaattivapaa lipeä valkaisua varten.

Eri sähkökemiallisen käsittelyn versioista bipoläärimembraanielektrodialyysi (BME) vaikuttaa edullisimmalta, sillä sähköön käyttö ja haitallisten kaasujen kehitys on pienin. Tekniikkaa voidaan, jos lähtöaineena käytetään suodintuhkaa, käyttää kaliumin ja kloorin poistoon. Tässä tapauksessa tuotettu happo ja lipeä pitää käyttää valkaisussa, eikä palauttaa sellutehtaan lipeäkiertoon.

Sellutehtaan taseita laskettiin eri ratkaisulla, joissa yhdistettiin osaprosesseja eri tavoilla. Taseen kautta saatiin kokonaiskuva ratkaisujen ympäristövaikutuksista, vaikutuksista lipeäkiertoon sekä taloudellisuudesta. Vahvimmat ratkaisut olivat laskelmien perusteella yhdistelmät BME (lentotuhkalle) + GLSS + R10-suodin ja uutto/kiteytys + GLSS + R10-suodin. Näillä yhdistelmillä saadaan yli 3 M€ vuotuista tuottoa, kaliumin ja kloorin hallinta sekä suolojen liuottamisen lopettaminen täysin tai suurimmalta osalta.

Lentotuhkan käsitteleminen yksinään ei vaikuta tarkoituksenmukaiselta, sillä klooridioksidilaitoksen jätesuola aiheuttaa huomattavasti enemmän sulfaattipäästöjä, ja on myös ympäristöviranomaisten huomion kohteena. Jos halutaan tuottaa natriumsulfaattia myyntiin, se on helpointa tehdä R10-suotimella, jolla saadaan neutraalia ja verraten puhdasta Na_2SO_4 suoraan. Silloin saadaan suurempi ympäristövaikutus ainakin sulfaatin osalta kuin lentotuhkaa käsittelemällä. Jos tehdään myyntisulfaattia molemmista suoloista, ongelmana on lähinnä se, että yhden ainoan sellutehtaan tuotanto riittäisi täyttämään Suomen markkinat (ks. esim. liite 9b). Vienti on vaikeaa, sillä tuote on halpa ja monet muutkin haluavat päästä eroon ylijäämäsulfaatista. Kuitenkin tällainen ratkaisu voisi olla mahdollinen ainakin yhdelle tehtaalle, etenkin sellaiselle, joka sijaitsee Kaakkois Suomessa sisävesistön äärellä, missä on myös muita sellutehtaita, ja ympäristöpaineet ovat suurimmat.

Yleisesti ottaen vaikuttaa siltä, että suolojen hyödyntäminen sellutehtaan sisällä on tehokkain tapa ratkaista suolanliuotusongelma maanlaajuisesti. Se käy myös kaikille tehtaalle. Sellutehtaalla on oma prosessi, jolla se voi tuottaa natriumhydroksidia suoloista, eli soodakattila ja kaustisointi. Se tapahtuu silloin myös halvimmalla mahdollisella tavalla. Solmukohtana on rikkitase. Kuten laskelmista käy ilmi, jos ratkaistaan rikkitaseongelma, ratkaistaan myös suolanliuotusongelma. Rikkitase voidaan hallita monilla eri prosesseilla, kuten BME:llä, tekemällä rikkihappoa hajukaasukattilan savukaasuista ym., tai GLSS:llä. Useimmiten ratkaisua jarruttaa investoinnin hinta. GLSS lienee ratkaisuista halvin ja yksinkertaisin. Lipeäkierrosta ulos otettu rikki on sijoitettava johonkin, ja luonteva paikka olisi ulkopuolinen

riikkihapon tuottaja, joka tekisi siitä uudestaan rikkihappoa. Alkuainerikki on vaaratonta kuljettaa, ja rikki on mahdollisimman konsentroidussa muodossa. Tällä tavalla saataisiin kiertävä rikin kulku, joka rasittaisi ympäristöä kaikkein vähiten.

11

KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Davis, S. et al. Candidate membranes for the electrochemical salt-splitting of sodium sulfate, J. Appl. Electrochem (2008) 38:777-783.
2. Sirén, K. Sähkösuodintuhtan puhdistus ja käsittely, Suomen Soodakattilayhdistys ry, raportti (2003).
3. Sirén, K. Sähkösuodintuhtan puhdistus ja käsittely, Osa II, Suomen Soodakattilayhdistys ry, raportti (2005).
4. Sirén, K. Sirén, K. Sähkösuodintuhtan puhdistus ja käsittely - Osa III – Kuljetusmuoto ja radioaktiivisuus, Suomen Soodakattilayhdistys ry, raportti (2006).
5. Rantavaara A. Puutavaran radioaktiivisuus, seloste STUK-A133, Säteilyturvakeskus (1996).
6. Sirén, K. Sähkösuodintuhtan puhdistus – Osa IV- Prosessin koeajo tehdaskaltaisella laitteistolla, Suomen Soodakattilayhdistys ry, raportti (2009).
7. Niemelä, K. Soodakattilan lentotuhtan hyötykäyttö - Esiselvitys Suomen Soodakattilayhdistykselle, KCL Reports 2659 (2003).
8. www.ihs.com/products/chemicalplanning/ceh/sodium-sulfate.aspx
8.11.2013
9. www.alibaba.com/showroom/sodium-sulfate-price.html, 7.11.2007
10. www.ion-power.com/index.html, 25.9.2013.
11. www.rsc.org, 21.11.2013
12. www.fumatech.com/EN/Membrane-technology/Membrane-processes ,
11.9.2013
13. Bauer, B. FuMa-Tech, st. Ingbert, Saksa, henkilökohtainen tiedonanto, (2013)
14. Du Pont Nafion Product Information Bulletin 97-01 (2013).
15. Välimäki, E. Samanaikainen korroosio-olosuhteiden ja tehtaan sulfiditeetin hallinta, Soodakattilapäivä 2012.
16. www.merichem.com/resources/technical_papers/optimization.php,
30.9.2013.

17. Sirén, K. SOTU-hanke, osatehtävä 2: Polttolipeän ja sähkösuodintuhkan analysointi, Suomen Soodakattilayhdistys ry (2004).
18. Thompson, R. et al, Caustic soda and sulfuric acid production from sodium sulfate by-product of chlorine dioxide generation – economics, Tappi J. (78) 6 (1995).
19. Törönen, M. Sulfaattiselutehtaan rikkitaseen säätö bipolaaritekniikalla, diplomityö, Lappeenrannan Teknillinen Korkeakoulu, Kemianteeniikan osasto (1990).
20. Johansson, U. Different Methods for the Purge of Chlorides and Potassium from Electrostatic Precipitator Dust in the Kraft Mill, diplomityö, Lund Institute of Technology, Dept. of Chemical Engineering (2005).

LIITTEET

- Liite 1a. Tapaus 1. BME-prosessi sovellettuna pelkästään lentotuhkalle - taselaskelma
- Liite 1b. Tapaus 1. BME-prosessi sovellettuna pelkästään lentotuhkalle - ympäristövaikutus
- Liite 2a. Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle - taselaskelma
- Liite 2b. Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle - ympäristövaikutus
- Liite 2c. Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle, hapon konsentrointi
- Liite 3a. Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen - taselaskelma
- Liite 3b. Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen - ympäristövaikutus
- Liite 4a. Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä - taselaskelma
- Liite 4b. Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä - ympäristövaikutus
- Liite 5a. Tapaus 5. Lentotuhka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin - taselaskelma
- Liite 5b. Tapaus 5. Lentotuhka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutus
- Liite 6a. Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin - taselaskelma
- Liite 6b. Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutus
- Liite 7a. Tapaus 7. Lentotuhka kiteytysprosessiin, GLSS, R10-suodin - taselaskelma
- Liite 7b. Tapaus 7. Lentotuhka kiteytysprosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutus
- Liite 8a. Tapaus 8. Natriumsulfaatin myynti - taselaskelma
- Liite 8b. Tapaus 8. Natriumsulfaatin myynti - ympäristövaikutus
- Liite 9a. Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 –suodin - taselaskelma
- Liite 9b. Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 – suodin - ympäristövaikutus
- Liite 10a. Yhteenveto: lähtöaineet ja tuotteet
- Liite 10 b. Yhteenveto: ympäristövaikutukset ja kalium ja kloori talteenottokierrossa
- Liite 10c. Yhteenveto: Taloudellisuus

[illegible]

Tapaus 1. BME-prosessi sovellettuna pelkästään lentotuhkalle – ympäristövaikutukset

Method:	1											
Environmental impact:								Change in recovery cycle:				
		Old		New		Change:						
	Sewered:	Na	S	Na	S			Na	S		K	Cl
	ESP	2,676	1,646	0,000	0,000	kg	-2,676	-1,645			%	%
	R8	6,842	6,361	6,842	6,361	%	-28	-21			0,0	0,0
	Bleachchange	0,000	0,000	0,000	0,000							
	Rest stream	0,000	0,000	0,000	0,001			Na	S			
	Sum	9,518	8,007	6,842	6,362	Used R8, %:	0	0				

Tapaus 1. BME-prosessi sovellettuna pelkästään lentotuhkalle – taloudellisuus

	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	O2	2013 €/kg	(750000 ADt €/ADt k€/year	
Chemical savings and costs									
Saved NaOH in recovery	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved NaOH in bleaching	2,920		5,081				0,390	1,98	1486
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved H2SO4 in TO		0,000		0,000			0,115	0,00	0
Saved H2SO4 in bleaching		1,645		5,031			0,115	0,58	434
Saved CaO (neutr.)		0,000			0,000		0,130	0,000	0
O2 consumed						0,000	0,120	0,000	0
Increase of make-up CaO					0,000		0,130	0,000	0
GLSS chemicals		0,000					0,120	0,000	0
Sold Na2SO4	0,000	0,000				0,000	0,130	0,000	0
				5,032			Chemical savings		2,560 1920
Power and membrane costs									
Power to membrane process						Power costs	€/kWh	0,0416	-0,607 -456
Membrane cost estimate	Area,m2:	1642,5				Membrane cost	€/m2	570	-1,248 -936
							Sum	0,704	528

Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle – taselaskelma

[illegible]

Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle - ympäristövaikutukset

Method:	2											
Environmental impact:										Change in recovery cycle:		
		Old		New		Change:						
	Sewered:	Na	S	Na	S		Na	S		K	Cl	
	ESP	2,676	1,646	2,676	1,646	kg	-6,841	-6,361		%	%	
	R8	6,842	6,361	0,000	0,000	%	-72	-79		0,0	0,0	
	Bleachchange	0,000	0,000	0,000	0,000							
	Rest stream	0,000	0,000	0,000	0,000		Na	S				
	Sum	9,518	8,007	2,677	1,646	Used R8, %:		100	100			

Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle - taloudellisuus

	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	O2	2013 €/kg	(750000 ADt/y) €/ADt	k€/year	
Chemical savings and costs										
Saved NaOH in recovery	-0,001		-0,002				0,390	0,00	-1	
Saved NaOH in bleaching	6,841		11,903				0,390	4,64	3482	
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0	
Saved H2SO4 in TO		0,000		0,000			0,115	0,00	0	
Saved H2SO4 in bleaching		6,361		19,457			0,115	2,24	1678	
Saved CaO (neutr.)		6,361			2,781		0,130	0,362	271	
O2 consumed						0,000	0,120	0,000	0	
Increase of make-up CaO					0,000		0,130	0,000	0	
GLSS chemicals		0,000					0,120	0,000	0	
Sold Na2SO4	0,000	0,000				0,000	0,130	0,000	0	
				19,457		Chemical savings		7,241	5431	
Power and membrane costs										
Power to membrane process					Power costs		€/kWh	0,0416	-1,432	-1074
Membrane cost estimate	Area,m2:	3873,825			Membrane cost		€/m2	570	-2,944	-2208
						Sum		2,864	2148	

Tapaus 2. BME-prosessi sovellettuna pelkästään happamalle suolalle, hapon konsentrointi

2c	Start:	ESP		Product:	H2SO4	X				
R8		R8	X		NaHSO4					
Acid concentrating equipment										
	Initial					New				
In:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	Remark
Wood and water	0,114	0,266	0,898	0,155		0,114	0,266	0,898	0,155	
NaOH make-up to liquor	3,076	0	0	0,003		3,077	0	0	0,003	
NaOH to O2-stage	4,536	0	0	0,004		4,536	0	0	0,004	
NaOH to NCG incinerator scrubbers	0	0	0	0		0	0	0	0	
H2SO4 to TO acidulation	0,000	2,479	0	0		0,000	0,000	0	0	Saved
Others	2,208	2,419	0,140	0,081		2,208	2,419	0,140	0,081	
Membrane H2SO4 to TO						0,000	2,479	0,000	0,030	Concentrated
Membrane process rest stream						0,000	0,000	0,000	0,000	
R8 intake						0,000	0,000	0,000	0,000	
R10 filtrate to TO						0,000	0,000	0,000	0,000	
R10 cake						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,935	5,164	1,038	0,273	
Out:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	
Wash loss	4,052	0,965	0,231	0,056		4,052	0,965	0,231	0,063	
Wastewaters	1,043	1,017	0,044	0,026		1,043	1,017	0,044	0,029	
Solid wastes	0,331	0,165	0,027	0,036		0,331	0,165	0,027	0,040	
Emissions to atmosphere	0,238	0,876	0,008	0,019		0,238	0,876	0,008	0,021	
Other exits	1,594	0,495	0,314	0,051		1,594	0,495	0,314	0,057	
RB dust purge	2,676	1,646	0,414	0,055		2,676	1,646	0,414	0,062	Continued
RB dust to membrane process						0,000	0,000	0,000	0,000	
OxWL to bleaching						0,000	0,000	0,000	0,000	
GLSS sulphur removal process						0,000	0,000	0,000	0,000	
K & Cl removal process						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,934	5,164	1,038	0,273	
Imbalance	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	

Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen - taselaskelma

[illegible]

Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen - ympäristövaikutukset

Method:	3											
Environmental impact:										Change in recovery cycle:		
		Old		New		Change:						
	Sewered:	Na	S	Na	S			Na	S		K	Cl
	ESP	2,676	1,646	0,000	0,000	kg	-9,517	-8,007		%	%	
	R8	6,842	6,361	0,000	0,000	%	-100	-100		0,0	0,0	
	Bleachchange	0,000	0,000	0,000	0,000							
	Rest stream	0,000	0,000	0,000	0,000			Na	S			
	Sum	9,518	8,007	0,000	0,001	Used R8, %:	100	100				

Tapaus 3. Suolojen yhdistäminen - taloudellisuus

							2013	(750000 ADt/y)	
Chemical savings and costs	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	O2	€/kg	€/ADt	k€/year
Saved NaOH in recovery	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved NaOH in bleaching	9,761		16,984				0,390	6,62	4968
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved H2SO4 in TO		0,000		0,000			0,115	0,00	0
Saved H2SO4 in bleaching		8,007		24,492			0,115	2,82	2112
Saved CaO (neutr.)		6,361			2,781		0,130	0,362	271
O2 consumed						0,000	0,120	0,000	0
Increase of make-up CaO					0,000		0,130	0,000	0
GLSS chemicals		0,000					0,120	0,000	0
Sold Na2SO4	0,000	0,000				0,000	0,130	0,000	0
				24,492		Chemical savings		9,802	7351
Power and membrane costs									
Power to membrane process					Power costs	€/kWh	0,0416	-2,040	-1530
Membrane cost estimate	Area,m2:	5517		Membrane cost		€/m2	570	-4,193	-3145
							Sum	3,569	2677

Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä - taselaskelma

4	Start:	ESP	X	Product:	H2SO4	X				
ESP + R8		R8			NaHSO4					
GLSS sulphur removal process										
BME for K & Cl	Initial					New				
In:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	Remark
Wood and water	0,114	0,266	0,898	0,155		0,114	0,266	0,898	0,155	
NaOH make-up to liquor	3,076	0	0	0,003		0,000	0	0	0,003	Saved
NaOH to O2-stage	4,536	0	0	0,004		0,771	0	0	0,004	Saved
NaOH to NCG incinerator scrubbers	0	0	0	0		0	0	0	0	
H2SO4 to TO acidulation	0,000	2,479	0	0		0,000	2,479	0	0	
Others	2,208	2,419	0,140	0,081		2,208	2,419	0,140	0,081	
Membrane H2SO4 to TO						0,000	0,000	0,000	0,000	No membrane acid
Membrane process rest stream						0,000	0,000	0,000	0,000	
R8 intake						6,841	6,361	0,000	0,078	Intake of R8
R10 filtrate to TO						0,000	0,000	0,000	0,000	
R10 cake						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,934	11,525	1,038	0,321	
Out:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	
Wash loss	4,052	0,965	0,231	0,056		4,052	0,965	0,231	0,074	
Wastewaters	1,043	1,017	0,044	0,026		1,043	1,017	0,044	0,034	
Solid wastes	0,331	0,165	0,027	0,036		0,331	0,165	0,027	0,048	
Emissions to atmosphere	0,238	0,876	0,008	0,019		0,238	0,876	0,008	0,025	
Other exits	1,594	0,495	0,314	0,051		1,594	0,495	0,314	0,067	
RB dust purge	2,676	1,646	0,414	0,055		0,000	0,000	0,000	0,000	Stopped
RB dust to membrane process						2,676	1,646	0,414	0,073	To membrane process
OxWL to bleaching						0,000	0,000	0,000	0,000	
GLSS sulphur removal process						0,000	6,361	0,000	0,000	GLSS
K & Cl removal process						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,934	11,525	1,038	0,321	
Imbalance	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	

Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä - ympäristövaikutukset

Method:	4											
Environmental impact:										Change in recovery cycle:		
		Old		New		Change:						
Sewered:		Na	S	Na	S			Na	S		K	Cl
ESP		2,676	1,646	0,000	0,000	kg	-9,517	-8,007			%	%
R8		6,842	6,361	0,000	0,000	%	-100	-100			0,0	32,0
Bleachchange		0,000	0,000	0,000	0,000							
Rest stream		0,000	0,000	0,000	0,000			Na	S			
Sum		9,518	8,007	0,000	0,001	Used R8, %:	100	100				

Tapaus 4. Lentotuhka BME-prosessiin, rikkitase GLSS:llä - taloudellisuus

	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	O2	2013 €/kg	(750000 ADt/y) €/ADt	k€/year
Chemical savings and costs									
Saved NaOH in recovery	6,841		11,903				0,390	4,64	3482
Saved NaOH in bleaching	2,920		5,080				0,390	1,98	1486
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved H2SO4 in TO		0,000		0,000			0,115	0,00	0
Saved H2SO4 in bleaching		1,646		5,035			0,115	0,58	434
Saved CaO (neutr.)		6,361			2,781		0,130	0,362	271
O2 consumed						0,000	0,120	0,000	0
Increase of make-up CaO					0,000		0,130	0,000	0
GLSS chemicals		6,361					0,120	-0,763	-572
Sold Na2SO4	0,000	0,000				0,000	0,130	0,000	0
				5,035			Chemical savings		6,801
									5100
Power and membrane costs									
Power to membrane process						€/kWh	0,0416	-0,610	-458
Membrane cost estimate	Area,m2:	1649,7				€/m2	570	-1,254	-940
							Sum	4,937	3703

Tapaus 5. Lentotuhtka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin - taselaskelma

5	Start:	ESP	X	Product:	H2SO4	X				
ESP + R8		R8			NaHSO4					
GLSS, R10										
BME for K & Cl	Initial					New				
In:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	Remark
Wood and water	0,114	0,266	0,898	0,155		0,114	0,266	0,898	0,155	
NaOH make-up to liquor	3,076	0	0	0,003		0,000	0	0	0,003	Saved
NaOH to O2-stage	4,536	0	0	0,004		0,770	0	0	0,004	Saved
NaOH to NCG incinerator scrubbers	0	0	0	0		0	0	0	0	
H2SO4 to TO acidulation	0,000	2,479	0	0		0,000	0,888	0	0	2/3 replaced by R10 filtr.
Others	2,208	2,419	0,140	0,081		2,208	2,419	0,140	0,081	
Membrane H2SO4 to TO						0,000	0,000	0,000	0,000	
Membrane process rest stream						0,000	0,000	0,000	0,000	
R8 intake						0,000	0,000	0,000	0,000	
R10 filtrate to TO						2,626	3,422	0,000	0,078	Intake of filtrate
R10 cake						4,216	2,940	0,000	0,000	Intake of Na2SO4-cake
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,934	9,936	1,038	0,321	
Out:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	
Wash loss	4,052	0,965	0,231	0,056		4,052	0,965	0,231	0,074	
Wastewaters	1,043	1,017	0,044	0,026		1,043	1,017	0,044	0,034	
Solid wastes	0,331	0,165	0,027	0,036		0,331	0,165	0,027	0,048	
Emissions to atmosphere	0,238	0,876	0,008	0,019		0,238	0,876	0,008	0,025	
Other exits	1,594	0,495	0,314	0,051		1,594	0,495	0,314	0,067	
RB dust purge	2,676	1,646	0,414	0,055		0,000	0,000	0,000	0,000	Stopped
RB dust to membrane process						2,676	1,646	0,414	0,073	To membrane process
OxWL to bleaching						0,000	0,000	0,000	0,000	
GLSS sulphur removal process						0,000	4,772	0,000	0,000	GLSS
K & Cl removal process						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,934	9,936	1,038	0,321	
Imbalance	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	

Tapaus 5. Lentotuhka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutukset

Method:	5											
Environmental impact:								Change in recovery cycle:				
		Old		New		Change:						
	Sewered:	Na	S	Na	S			Na	S		K	Cl
	ESP	2,676	1,646	0,000	0,000	kg	-9,518	-8,008			%	%
	R8	6,842	6,361	-0,001	-0,001	%	-100	-100			0,0	32,0
	Bleachchange	0,000	0,000	0,000	0,000							
	Rest stream	0,000	0,000	0,000	0,000			Na	S			
	Sum	9,518	8,007	-0,001	0,000	Used R8, %:	100	100				

Tapaus 5. Lentotuhka BME-prosessiin, GLSS, R10-suodin - taloudellisuus

							2013	(750000 ADt/y)	
Chemical savings and costs	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	O2	€/kg	€/ADt	k€/year
Saved NaOH in recovery	6,842		11,904				0,390	4,64	3482
Saved NaOH in bleaching	2,920		5,080				0,390	1,98	1486
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved H2SO4 in TO		1,591		4,865			0,115	0,56	420
Saved H2SO4 in bleaching		1,646		5,035			0,115	0,58	434
Saved CaO (neutr.)		6,362			2,782		0,130	0,362	271
O2 consumed						0,000	0,120	0,000	0
Increase of make-up CaO					0,000		0,130	0,000	0
GLSS chemicals		4,772					0,120	-0,573	-429
Sold Na2SO4	0,000	0,000				0,000	0,130	0,000	0
				9,900		Chemical savings		7,552	5664
Power and membrane costs									
Power to membrane process				Power costs		€/kWh	0,0416	-0,610	-458
Membrane cost estimate	Area,m2:	1649,7		Membrane cost		€/m2	570	-1,254	-940
							Sum	5,688	4266

Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin - taselaskelma

6	Start:	ESP	X	Product:	H2SO4					
ESP + R8		R8			NaHSO4					
GLSS, R10										
Leaching for K & Cl	Initial					New				
In:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	Remark
Wood and water	0,114	0,266	0,898	0,155		0,114	0,266	0,898	0,155	
NaOH make-up to liquor	3,076	0	0	0,003		0,000	0	0	0,003	Saved
NaOH to O2-stage	4,536	0	0	0,004		0,000	0	0	0,004	Saved
NaOH to NCG incinerator scrubbers	0	0	0	0		0	0	0	0	
H2SO4 to TO acidulation	0,000	2,479	0	0		0,000	0,888	0	0	2/3 replaced by R10 filtr.
Others	2,208	2,419	0,140	0,081		2,208	2,879	0,140	0,081	0,46 kg S from H2SO4
Membrane H2SO4 to TO						0,000	0,000	0,000	0,000	
Membrane process rest stream						0,000	0,000	0,000	0,000	
R8 intake						0,000	0,000	0,000	0,000	
R10 filtrate to TO						2,626	3,422	0,000	0,078	Intake of filtrate
R10 cake						4,216	2,940	0,000	0,000	Intake of Na2SO4-cake
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,164	10,396	1,038	0,321	
Out:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	
Wash loss	4,052	0,965	0,231	0,056		4,052	0,965	0,217	0,069	
Wastewaters	1,043	1,017	0,044	0,026		1,043	1,017	0,041	0,032	
Solid wastes	0,331	0,165	0,027	0,036		0,331	0,165	0,025	0,044	
Emissions to atmosphere	0,238	0,876	0,008	0,019		0,238	0,876	0,008	0,023	
Other exits	1,594	0,495	0,314	0,051		1,594	0,495	0,295	0,063	
RB dust purge	2,676	1,646	0,414	0,055		0,000	0,000	0,000	0,000	Stopped
RB dust to membrane process						0,000	0,000	0,000	0,000	No membran process
OxWL to bleaching						0,701	0,191	0,068	0,008	Na-surplus removal
GLSS sulphur removal process						0,000	5,937	0,000	0,000	GLSS
K & Cl removal process						1,205	0,750	0,383	0,082	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,164	10,396	1,038	0,321	
Imbalance	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	

Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutukset

Method:	6											
	Environmental impact:									Change in recovery cycle:		
		Old		New			Change:					
	Sewered:	Na	S	Na	S			Na	S		K	Cl
	ESP	2,676	1,646	0,000	0,000		kg	-8,314	-7,258		%	%
	R8	6,842	6,361	-0,001	-0,001		%	-87	-91		-6,0	22,8
	Bleachchange	0,000	0,000	0,000	0,000							
	Rest stream	0,000	0,000	1,205	0,750			Na	S			
	Sum	9,518	8,007	1,204	0,750		Used R8, %:	100	100			

Tapaus 6. Lentotuhka uuttoprosessiin, GLSS, R10-suodin - taloudellisuus

							2013	(750000 ADt/y)	
Chemical savings and costs	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	O2	€/kg	€/ADt	k€/year
Saved NaOH in recovery	7,612		13,244				0,390	5,17	3874
Saved NaOH in bleaching	0,436		0,758				0,390	0,30	222
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved H2SO4 in TO		1,591		4,865			0,115	0,56	420
Saved H2SO4 in bleaching		0,000		0,000			0,115	0,00	0
Saved CaO (neutr.)		6,362			2,782		0,130	0,362	271
O2 consumed						0,159	0,120	-0,019	-14
Increase of make-up CaO					0,018		0,130	-0,002	-2
GLSS chemicals		5,937					0,120	-0,712	-534
Sold Na2SO4	0,000	0,000				0,000	0,130	0,000	0
				4,865		Chemical savings		5,648	4236
Power and membrane costs									
Power to membrane process					Power costs	€/kWh	0,0416	0,000	0
Membrane cost estimate	Area,m2:	0,0225			Membrane cost	€/m2	570	0,000	0
							Sum	5,648	4236

[illegible]

Tapaus 7. Lentotuhka kiteytysprosessiin, GLSS, R10-suodin - ympäristövaikutukset

Method:	7											
Environmental impact:										Change in recovery cycle:		
		Old		New		Change:						
	Sewered:	Na	S	Na	S		Na	S		K	CI	
	ESP	2,676	1,646	0,000	0,000	kg	-8,342	-7,258		%	%	
	R8	6,842	6,361	-0,001	-0,001	%	-88	-91		-6,1	5,7	
	Bleachchange	0,000	0,000	0,000	0,000							
	Rest stream	0,000	0,000	1,176	0,750		Na	S				
	Sum	9,518	8,007	1,175	0,750	Used R8, %:	100	100				

Tapaus 7. Lentotuhka kiteytysprosessiin, GLSS, R10-suodin - taloudellisuus

	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	O2	2013 €/kg	(750000 ADt/y) €/ADt k€/year	
Chemical savings and costs									
Saved NaOH in recovery	7,612		13,244				0,390	5,17	3874
Saved NaOH in bleaching	0,454		0,789				0,390	0,31	231
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved H2SO4 in TO		1,591		4,865			0,115	0,56	420
Saved H2SO4 in bleaching		0,000		0,000			0,115	0,00	0
Saved CaO (neutr.)		6,362			2,782		0,130	0,362	271
O2 consumed						0,166	0,120	-0,020	-15
Increase of make-up CaO					0,019		0,130	-0,002	-2
GLSS chemicals		5,469					0,120	-0,656	-492
Sold Na2SO4	0,000	0,000				0,000	0,130	0,000	0
				4,865			Chemical savings		5,716 4287
Power and membrane costs									
Power to membrane process					Power costs	€/kWh	0,0416	0,000	0
Membrane cost estimate	Area,m2:	0,0225			Membrane cost	€/m2	570	0,000	0
							Sum	5,715	4287
			Theor.						

8 ESP	Start:	ESP R8	X	Product:	H2SO4 NaHSO4		Concentr. eq.			
Purification & sales										
Only ESP	Initial					New				
In:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	Remark
Wood and water	0,114	0,266	0,898	0,155		0,114	0,266	0,898	0,155	
NaOH make-up to liquor	3,076	0	0	0,003		3,076	0	0	0,003	
NaOH to O2-stage	4,536	0	0	0,004		4,536	0	0	0,004	
NaOH to NCG incinerator scrubbers	0	0	0	0		0	0	0	0	
H2SO4 to TO acidulation	0,000	2,479	0	0		0,000	2,479	0	0	
Others	2,208	2,419	0,140	0,081		2,208	2,419	0,140	0,081	
Membrane H2SO4 to TO						0,000	0,000	0,000	0,000	
Membrane process rest stream						0,000	0,000	0,000	0,000	
R8 intake						0,000	0,000	0,000	0,000	
R10 filtrate to TO						0,000	0,000	0,000	0,000	
R10 cake						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,934	5,164	1,038	0,243	
Out:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	
Wash loss	4,052	0,965	0,231	0,056		4,052	0,965	0,231	0,056	
Wastewaters	1,043	1,017	0,044	0,026		1,043	1,017	0,044	0,026	
Solid wastes	0,331	0,165	0,027	0,036		0,331	0,165	0,027	0,036	
Emissions to atmosphere	0,238	0,876	0,008	0,019		0,238	0,876	0,008	0,019	
Other exits	1,594	0,495	0,314	0,051		1,594	0,495	0,314	0,051	
RB dust to K & Cl -process	2,676	1,646	0,414	0,055		2,676	1,646	0,414	0,055	To purification
RB dust to membrane process						0,000	0,000	0,000	0,000	
OxWL to bleaching						0,000	0,000	0,000	0,000	
GLSS sulphur removal process						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		9,934	5,164	1,038	0,243	
Imbalance	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	
K & Cl purification process waste						0,387	0,247	0,134	0,036	At 85 % yield
Na2SO4 from ESP to sales						2,289	1,399	0,280	0,020	Sold
Na2SO4 from R10-filter to sales						0,000	0,000	0,000	0,000	

Tapaus 8. Natriumsulfaatin myynti - ympäristövaikutukset

Method:	8											
Environmental impact:						Change in recovery cycle:						
		Old		New		Change:						
	Sewered:	Na	S	Na	S		Na	S		K	Cl	
	ESP	2,676	1,646	0,000	0,000	kg	-2,289	-1,399		%	%	
	R8	6,842	6,361	6,842	6,361	%	-24	-17		0,0	0,0	
	Bleachchange	0,000	0,000	0,000	0,000							
	Rest stream	0,000	0,000	0,387	0,247		Na	S				
	Sum	9,518	8,007	7,229	6,608	Used R8, %:	0	0				

Tapaus 8. Natriumsulfaatin myynti - taloudellisuus

	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	Na2SO4	2013	(750000 ADt/y)	
Chemical savings and costs							€/kg	€/ADt	k€/year
Saved NaOH in recovery	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved NaOH in bleaching	0,000		0,000				0,390	0,00	0
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved H2SO4 in TO		0,000		0,000			0,115	0,00	0
Saved H2SO4 in bleaching		0,000		0,000			0,115	0,00	0
Saved CaO (neutr.)		0,000			0,000		0,130	0,000	0
O2 consumed						0,000	0,120	0,000	0
Increase of make-up CaO					0,000		0,130	0,000	0
GLSS chemicals		0,000					0,120	0,000	0
Sold Na2SO4, 85 % yield	0,000	1,399				6,198	0,090	0,558	418
				0,000		Chemical savings		0,558	418
Power and membrane costs									
Power to membrane process					Power costs	€/kWh	0,0416	0,000	0
Membrane cost estimate	Area,m2:	0,0225			Membrane cost	€/m2	570	0,000	0
						Sum		0,558	418

Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 -suodin - taselaskelma

9	Start:	ESP	X	Product:	H2SO4		Concentr. eq.			
ESP		R8			NaHSO4					
Purification & sales										
Increased amount + R10 in	Initial					New				
In:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	Remark
Wood and water	0,114	0,266	0,898	0,155		0,114	0,266	0,898	0,155	
NaOH make-up to liquor	3,076	0	0	0,003		3,428	0	0	0,003	Slight increase
NaOH to O2-stage	4,536	0	0	0,004		4,536	0	0	0,004	
NaOH to NCG incinerator scrubbers	0	0	0	0		0	0	0	0	
H2SO4 to TO acidulation	0,000	2,479	0	0		0,000	0,888	0	0	2/3 replaced by R10
Others	2,208	2,419	0,140	0,081		2,208	2,419	0,140	0,081	
Membrane H2SO4 to TO						0,000	0,000	0,000	0,000	
Membrane process rest stream						0,000	0,000	0,000	0,000	
R8 intake						0,000	0,000	0,000	0,000	
R10 filtrate to TO						2,626	3,422	0,000	0,078	All filtrate in to TO
R10 cake						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		12,912	6,996	1,038	0,321	
Out:	Na	S	K	Cl		Na	S	K	Cl	
Wash loss	4,052	0,965	0,231	0,056		4,052	0,965	0,160	0,059	
Wastewaters	1,043	1,017	0,044	0,026		1,043	1,017	0,030	0,027	
Solid wastes	0,331	0,165	0,027	0,036		0,331	0,165	0,019	0,038	
Emissions to atmosphere	0,238	0,876	0,008	0,019		0,238	0,876	0,006	0,020	
Other exits	1,594	0,495	0,314	0,051		1,594	0,495	0,217	0,054	
RB dust to K & Cl -process	2,676	1,646	0,414	0,055		5,654	3,477	0,606	0,123	To purification
RB dust to membrane process						0,000	0,000	0,000	0,000	
OxWL to bleaching						0,000	0,000	0,000	0,000	
GLSS sulphur removal process						0,000	0,000	0,000	0,000	
Sum	9,934	5,164	1,038	0,243		12,912	6,995	1,038	0,321	
Imbalance	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	
K & Cl purification process waste						0,818	0,522	0,283	0,075	At 85 % yield
Na2SO4 from ESP to sales						4,836	2,955	0,323	0,048	Sold
Na2SO4 from R10-filter to sales						4,216	2,940	0,000	0,000	Sold

Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 – suodin - ympäristövaikutukset

Method:	9											
	Environmental impact:									Change in recovery cycle:		
		Old		New		Change:						
	Sewered:	Na	S	Na	S		Na	S		K	Cl	
	ESP	2,676	1,646	0,000	0,000	kg	-8,700	-7,486		%	%	
	R8	6,842	6,361	0,000	0,000	%	-91	-93		-30,8	5,1	
	Bleachchange	0,000	0,000	0,000	0,000							
	Rest stream	0,000	0,000	0,818	0,522		Na	S				
	Sum	9,518	8,007	0,818	0,521	Used R8, %:	100	100				
	Varannan S ger en NaHSO4.											

Tapaus 9. Natriumsulfaatin myynti, R10 –suodin - taloudellisuus

							2013	(750000 ADt/y)	
Chemical savings and costs	Na	S	NaOH	H2SO4	CaO	Na2SO4	€/kg	€/ADt	k€/year
Saved NaOH in recovery	-0,352		-0,612				0,390	-0,24	-179
Saved NaOH in bleaching	0,000		0,000				0,390	0,00	0
NaOH to membrane process	0,000		0,000				0,390	0,00	0
Saved H2SO4 in TO		1,591		4,865			0,115	0,56	420
Saved H2SO4 in bleaching		0,000		0,000			0,115	0,00	0
Saved CaO (neutr.)		6,362			2,782		0,130	0,362	271
O2 consumed						0,000	0,120	0,000	0
Increase of make-up CaO					0,000		0,130	0,000	0
GLSS chemicals		0,000					0,120	0,000	0
Sold Na2SO4, 85 % yield	0,000	5,895				26,115	0,090	2,350	1763
				4,865		Chemical savings		3,033	2274
Power and membrane costs									
Power to membrane process					Power costs	€/kWh	0,0416	0,000	0
Membrane cost estimate	Area,m2:	0,0225			Membrane cost	€/m2	570	0,000	0
							Sum	3,033	2274

Yhteenvetotaulukko: lähtöaineet ja tuotteet

Lähtöaineet ja tuotteet									
		Lähtömateriaali		Tuotteet					
Mene- telmä	Prosessit	8,44 kg/ADt ESP	26 kg/ADt R8	NaOH	NaOH	H2SO4	NaHSO4 lask.	Na2SO4	S
				BME kg/ADt	Kaust. kg/ADt	kg/ADt	H2SO4 kg/ADt	Myynti kg/ADt	kg/ADt
1	BME	X		5,081	0	5,031	0	0	0
2	BME		X	11,901	0	19,457	0	0	0
3	BME	X	X	16,984	0	24,492	0	0	0
4	BME + GLSS	X	X	5,080	11,903	5,035	0	0	6,361
5	BME + GLSS + R10	X	X	5,080	11,904	5,035	4,865	0	4,772
6	Uutto + GLSS + R10	X	X	0	14,002	0	4,865	0	5,937
7	Kiteytys + GLSS + R10	X	X	0	14,033	0	4,865	0	5,469
8	Na2SO4-myynti	X		0	0	0	0	6,198	0
9	Na2SO4-myynti + R10	X	X	0	-0,612	0	4,865	26,115	0

Yhteenveto: ympäristövaikutukset ja kalium ja kloori talteenottokierrossa

Vaikutukset ympäristöpäästöihin (suolojen liuotukseen) ja talteenottokiertoon							
		Suolojen liuotus				Talteenotto, muutos	
Mene- telmä	Prosessit	Na	S	Na	S	K	Cl
		kg/ADt	kg/ADt	%	%	%	%
1	BME	-2,676	-1,645	-28	-21	0,0	0,0
2	BME	-6,841	-6,361	-72	-79	0,0	0,0
3	BME	-9,517	-8,007	-100	-100	0,0	0,0
4	BME + GLSS	-9,517	-8,007	-100	-100	0,0	32,0
5	BME + GLSS + R10	-9,518	-8,008	-100	-100	0,0	32,0
6	Uutto + GLSS + R10	-8,314	-7,258	-87	-91	-6,0	22,8
7	Kiteytys + GLSS + R10	-8,342	-7,258	-88	-91	-6,1	5,7
8	Na2SO4-myynti	-2,289	-1,399	-24	-17	0,0	0,0
9	Na2SO4-myynti + R10	-8,700	-7,486	-91	-93	-30,8	5,1

Yhteenveto: Taloudellisuus

Taloudellisuus													
		Käyttö					Investointi (karkea arvio)						Takaisin-
Mene- telmä	Prosessit	Kemikaali- säästöt k€/year	BME-sähkön- kulutus k€/year	Membraani- kustannus k€/year	Käyttö- kust.(15 %) k€/year	Yhteensä k€/year	BME M€	GLSS M€	R10 M€	Leach M€	Cryst M€	Summa M€	maksuaika arvio, vuotta
1	BME	1920	-456	-936	-375	153	2,5					2,5	16,3
2	BME	5431	-1074	-2208	-600	1549	4					4	2,6
3	BME	7351	-1530	-3145	-675	2001	4,5					4,5	2,2
4	BME + GLSS	5100	-458	-940	-990	2712	2,5	4,1				6,6	2,4
5	BME + GLSS + R10	5664	-458	-940	-1080	3186	2,5	4,1	0,6			7,2	2,3
6	Uutto + GLSS + R10	4236	0	0	-885	3351		4,1	0,6	1,2		5,9	1,8
7	Kiteytys + GLSS + R10	4287	0	0	-1005	3282		4,1	0,6		2	6,7	2,0
8	Na2SO4-myynti	418	0	0	?	418 + ?					?	?	?
9	Na2SO4-myynti + R10	2274	0	0	?	2274 + ?			0,6		?	0,6 + ?	?

LIITE II

Muiden työryhmien kuulumiset



Projekti-ideoita

- Kattilan käynnistys/pysäytys/häiriö määrittely ja päästöt
- LCP-direktiivin vaikutukset
- Fosfori -> jätevesipäästöraja
- Varautuminen seuraavaan BAT-dokumentin tekoon
 - CO-päästö / hiilivedyt / raskasmetallit
 - Miksi ei ammoniakkiruiskutus / pussisuodatin



YTR kokous 5.2.2014 Muut työryhmät



Opinnäytetyöpalkinto

- Opinnäytetyön tulee olla valmistunut 1. kesäkuuta 2013 ja 31. toukokuuta 2014 välisenä aikana.
- Sulfaattisellutehtaan talteenotonalueelta
- Yksi hakemus tähän mennessä:
 - Fanni Mylläri, TTY: Gas-particle equilibrium of alkali metal compounds studied in an aerosol test reactor



SKY 50-vuotta ja ICRC 2014



SKY 50-vuotta ja ICRC 2014

- Yhdistys järjestää 50-vuotisjuhlien yhteydessä ICRC-seminaarin kesäkuussa 2014 (9.-13.6.2014) Tampereella.
- Juhlatoimikunta vastaa keskiviikon 11.6 ohjelmasta
- Muiden päivien (ma,ti, to) ohjelmasta vastaa ICRC:n työryhmät
- Konferenssin nettisivut
http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ICRC/ICRC_index.html



SKY Historiikki

- Tekijä Julkaisutuotanto Risto Valkeapää:
 - kirjoittanut useita historiikkeja mm. ETY, Porvoon osuuspankki ja Porvoon Energia, julkaisee lisäksi Enertec-lehteä
 - jäämässä eläkkeelle maaliskuussa
- Alustava sisältösuunnitelma:
 - Työryhmien esittely; keitä niissä on nyt ja on ollut, mitä ne tekevät ja mitä ovat saaneet vuosien saatossa aikaan. Aineisto tulisi puheenjohtajahaastatteluista ja pöytäkirjoista.
 - Kun työryhmät on käyty läpi, tarkempi kirjan sisältösuunnitelma on saanut substanssipohjaa.
 - Toinen työryhmäesittelyn rinnalla kulkeva strategia on haastatella viirimiehet vanhimmasta päästä alkaen



Konemestaripäivät 2014

7



Konemestaripäivät 2014

- Scandic Vierumäki 12-13.2.2013
- Tehdasvierailu SE Heinola
- Ohjelma (5 kpl, 30 min)
 - Suomen vauriot ja hajukaasusuositus: Markus Nieminen
 - Ruotsin vauriot: Sven Lahti, SBL Engineering
 - Maailman suurimman soodakattilan pohjan tyhjennys suolasulasta: Timo Karjunen, Varo Oy
 - Valmet Precipitators for P&P and PG: Juha Tolvanen, Valmet Power Oy
 - Korroosio soodakattilan lämpöpinnoilla, Keijo Salmenoja, Andritz Oy

8

Työryhmien toiminta

Valmistuneet projektit

9

KTR: Vauriot

- 1/2013, MF Joutseno, sulavuoto primääri-ilmakanavistoon
- 2/2013 MF Äänekoski, tulistinkorroosio
- 3/2013 MF Äänekoski, konvektio-osa,
- 4/2013 SE Oulu, ekonomaiseri
- 5/2013 UPM Kaukas, ekonomaiseri
- 6/2013 UPM Kaukas, ekonomaiseri
- 7/2013 UPM Kaukas, ekonomaiseri
- 8/2013 Kotka Mills, tulipesä/takaseinä
- 9/2013 SE Sunila, tulistin
- 10/2013 SE Sunila, tulipesä, pohja

10

KTR: Aktiivihiilen mitoituksen varmistus ja optimointi sekä TOC-reduktion varmistaminen, JPAnalysis / Oulun Yliopisto

- Tarkoitus varmistaa suodattimen mitoitus koeajoilla eri virtaamilla ja selvitetään aktiivihiilisuodattimen kustannukset ja toimittajat. Lisäksi vertaillaan kahden TOC-laitteiston antamia tuloksia
- Raportti saatu -> Reijo Hukkanen kommentoi ennen julkaisua
- Oulun tehtaalla suunnitellaan teollisuusmittakaavan aktiivihiilisuodatinta ioninpoistosarjaan anionivaihtimen jälkeen ennen sekavaihdinta. Vesi-Pauli Oy:n hinta-arvio on noin 200 000 euroa. Hiilen määrä noin 10 m³.

11

KTR: TOC-mittaukset MF Kemi

- Tavoite:
 - Selvittää MF Kemin tehtaan soodakattilan ioninvaihtosarjan yhteydessä olevan UV-laitteiston TOC-reduktiotehoa
- Tulokset
 - UV-laitteen päällä ollessa sekavaihtimen jälkeen TOC-pitoisuus oli noin 30% (154 ppm -> 110 ppm) alempi kuin ilman UV:ta mikä vastaa suunnilleen aikaisempia tutkimuksia.
 - Näytteidenotto hetkellä UV-laitteiston kaikki lamput oli toiminnassa ja juuri vaihdettu.
 - Lisäksi orgaanisen hiilen määrä lisääntyy höyrykierrossa eli konsentroituu, mittausten keskiarvo 405 ppm

12

KTR: Suojaussuosituksen päivitys

- Kappale 1 Soodakattila materiaalit ja hitsaukset (KTR):
 - Sihteeri päivittänyt vanhan materiaalin ja teksti käyty läpi KTR:n kokouksessa 14.11.2013, puuttuu teksti päällehitsauksesta
- Kappale 2 Soodakattilapinnoitukset (VTT)
 - VTT päivittänyt pinnoiteosuuden. Osuus hyväksytty 23.1.2013
- Kappale 3 Paineastian korjaukset (KTR)
 - Sihteeri on päivittänyt kappaleen 3 vastaamaan tämän hetken tilannetta. Käytiin läpi ja hyväksyttiin kokouksessa 8.9.2011
- Kappale 4 Soodakattilatarkastukset (Inspecta)
 - Inspecta on päivittänyt suosituksen tarkastusosuuden. Käytiin läpi ja hyväksyttiin kokouksessa 8.9.2011.
- Kappale 5. Soodakattilan vauriot (KTR)
 - Sihteeri kerää viimeisen kymmenen vuoden ajalta tyypillisiä vauriota tietokannasta. Kommentoidaan KTR:n kokouksissa.

13

LTR: Syöttövesipumppujen säätö, LUT

- Työssä tehdään esiselvitys kolmen SKY:n valitseman soodakattilan syöttövesipumppauksen mahdollisuuksista säästää sähköä toteuttamalla pumppauksen säätö uudella tavalla
 - Taustalla on ABB:n rahoittama väitöskirja jossa on tutkittu taajuusmuuttajapumppujen energiataloudellista ajotapaa
 - Samalla mietitään miten suurella syöttövesisäiliöllä kukin soodakattila pärjäisi.
 - Lisäksi mietitään mikä olisi energiataloudellisen syöttövesipumppu konfiguraatio
- Raportti saatu
- Tutkittavat kattilat: ~~Veraacel, Fray-Bentos~~, Joutseno, Imatra, Kymi

14

LTR: Syöttövesipumppujen säätö, LUT

- TULOKSET:

- Näyttää siltä että **kolme pumppua ja turbopumppu** on kaikissa tapauksissa edullisin tai ainakaan eroa neljä pumppua ja turbopumppu on pieni.
- Kaksi pumppua ja turbopumppu on aina kallis vaihtoehto
- Yksi pumppu ja turbopumppu on aina kallein vaihtoehto
- Syöttövesipumppujen teho on ylimitoitettu osittain standardin vaatimuksesta

15

LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen, Aalto/Labtium

- TAVOITE:

- Projektin tuloksena saadaan kattava tietokanta erilaisten lipeiden ei-Newtonilaisesta käyttäytymisestä sekä vaikutuksesta soodakattilan toimintaan, erityisesti mustalipeän ruiskutukseen. Samalla arvioidaan myös vaikutusta putkivirtauksiin, pumppuihin sekä haihduttamoon
- Lisäksi yhdellä tehtaalla on tarkoitus tehdä painehäviöön perustuva viskositeettimittaus (on-line mittaus tehtaalla) ja verrata sen tuloksia laboratoriossa saatuun viskositeettitulokseen

16

LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen, Aalto/Labtium

- TOTEUTUS:

- Tutkimus toteutetaan neljällä erilaisella lipeällä; lehtipuu-, havupuu-, seka- ja eukalyptuslipeällä. Kussakin tapauksessa viskositeettimittaus tehdään viidessä eri lämpötilassa:
 1. Tehtaan ruiskutuslämpötilassa
 2. Lämpötiloissa 120 °C, 135 °C, 140 °C ja 150 °C. (135°C on vertailulämpötila, josta on jo olemassa dataa Soodakattilayhdistyksen edellisestä viskositeettityöstä)
- Kustakin lipeästä määritetään: Kuiva-aine, Jäännösalkali, epäorgaanisen/orgaanisen aineen suhde, polysakkaridit, rikki
- Ehdotetut tehtaat: Rauma (havu), Kymi (seka), Veitsiluoto (lehti), Andritz (euca)

17

LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen, Aalto/Labtium

- TILANNE:

- Rakennettu näytteenotin, joka on kahdentuuman putki supistuksineen ja palloventtiileineen.
- Rakennettu myös on-line kapillaariviskometrin, jossa vaipan lämpötilaa voi säätää ja jonka läpi ajetaan tuoretta mustalipeää tehtaan lipeärenkaalta. Ensimmäinen mittaus ei onnistunut Raumalla -> uusi yritys tällä viikolla
- Aikataulun puolesta tähtäämme näytteidenottoon tammi-helmikuussa ja kenties Andritz saa eucan haettua maaliskuussa. Näytteenottimia on yksi ja tarvittaessa muokataan aikataulua Anditzin tarpeiden mukaan.

18



Projektiehdotuksia

- Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus
- Kustannustehokkain tapa poistaa ammoniakkia talteenottokierrosta
- IE-direktiivin vaikutukset soodakattilan päästörajoihin
- Suolallisen mustalipeän kuivaaineen määrittäminen ja tuloksen ilmaisu
- Lipeäkierron kemiallisten parametrien optimointi
- Lipeäkierron tyyppi
- Ääninuohouksen mahdollisuudet soodakattilassa

19



Projektitarjoukset

- Projektitietokanta yhdistyksen sivuilla:
 - LTR: Economizer corrosion, part 2
 - LTR: Feeding and Combustion of Black Liquor Pellets
 - LTR: Smelt Dissolution Kinetics

20