



A. Tikkanen/PLA

12.12.2016

1(5)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS 6/2016

AIKA 24.11.2016 klo 13.00 – 15:30

PAIKKA Skype

LÄSNÄ

Antti Tikkanen
Timo-Pekka Veijonen
Kurt Sirén
Jukka Röppänen
Klaus Niemelä

Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Stora Enso, Pulp Competence Center, Imatra, PJ
Oy Sirra Ab, Kirkkonummi
Andritz Oy, Helsinki
VTT, Espoo

LIITE 1 ”Viherlipeäsakan syrjäytyspesu, osa 2” –loppuraportti

JAKELU:

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla

Tiedote: Hallitus, Yhdyshenkilöt, Ympäristötyöryhmä

Sihteeristö



1 POISSAOLOILMOITUKSET

Olli Dahl	Aalto-yliopisto, Espoo
Päivi Hyvärinen	UPM-Kymmene Oyj, Kymin tehdas
Jorma Torniainen	Labtium Oy, Espoo
Jarmo Mansikkasalo	Valmet Technologies Oy, Tampere
Sanna Hämäläinen	Metsä Fibre Oy, Joutsenon tehdas, Lappeenranta
Oskari Frösén	Pöyry Finland Oy, Vantaa

2 ASIALISTA

Ei muutoksia.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirjan tarkastus päätettiin siirtää seuraavaan kokoukseen.

4 AKTIIVISET PROJEKTIT

Kokouksen tarkoituksena oli kommentoida valmistunutta viherlipeäsakaprojektin loppuraporttia ennen sen lopullista hyväksymistä. Lisäksi kuultiin tilanneraportti typpiprojektin viivästyneestä loppuraportista.

4.1 Viherlipeäsakan syrjäytyspesun jatkotyö

Tavoite:

Jatkaa viherlipeäsakan syrjäytyspesua tutkinutta projektia. Selvittää alkuaineanalyysillä pesun tehokkuutta ja eri alkuainekomponenttien jakautuminen pesuliipeän ja pestyn sakan suhteen. Sakan kelpoisuus kaatopaikalle vietäväksi tulisi myös selvittää.

Toteutus:

Työ toteutetaan ottamalla näytteet pesemättömästä ja syrjäytyspestystä viherlipeäsakasta sekä suodoksesta (pesuliipeä) ja teettämällä näistä alkuaineanalyysit ulkopuolisella laboratoriolla. Lisäksi vertailun vuoksi analysoidaan happokäsitelty sakkanäyte sekä pre-coat-suodatettu sakkanäyte. Alkuaineanalyysien lisäksi kolmesta näytteestä tehdään röntgendiffraktiomääritys ja yhden näytteen liukoisuus on tarkoitus määrittää. Käytännönjärjestelyiden kannalta sovittiin, että SKY tilaa analyysit ulkopuoliselta laboratoriolta ja Oy Sirra Ab huolehtii tulosten käsittelyn sekä raportoinnin.

Tilanneraportti:

Työstä saatiin loppuraportti (Liite 1), joka annettiin työryhmälle kommentoitavaksi kokouskutsun yhteydessä noin viikkoa ennen kokousajankohtaa. Loppuraportti käytiin läpi kohta kohdalta ja tarpeelliset muutokset kirjattiin muistiin. Työryhmällä ei ollut suuria muutos- tai korjausehdotuksia työhön. Sihteeri oikolukee tekstin ja kerää 2.12. mennessä kommentit muilta työryhmän jäseniltä, jotka eivät osallistuneet kokoukseen.

4.2 Soodakattilan NO_x-päästön riippuvuus puuraaka-aineen tyypipitoisuudesta

Tausta ja tavoite:

Soodakattilan typpioksidipäästötaso riippuu mm. mustalipeän sisältämän, puuperäisen typen määrästä. Projekti selvittäisi, kuinka paljon puun mukana tulevan typen määrä vaihtelee puulajin mukaan ja paljonko se vaihtelee puunkorjuualueen mukaan (typpirikkaat turvemaat vs. typpiköyhät kangasmaat), ja miten se vaikuttaa mustalipeän tyypipitoisuuteen ja sitä kautta soodakattilan NO_x päästöön. Asiaa on sivunnut mm. ruotsalaisten NO_x yhteenveto BAT prosessiin (BAT-dokumentti sivu 312).

Kokonaisuus päätettiin jakaa pienempiin osiin, joista ensimmäisessä teetetään kirjallisuustutkimus nykytiedoista.

Toteutus:

Kirjallisuustutkimuksen tekijäksi valittiin VTT:ltä Klaus Niemelä, joka tarjoutui päivittämään julkaisematonta raporttia sekä lisäämään siihen relevantteja tietoja koko hankkeen kannalta. Klausin kirjallisuustyö selvittää:

- eri puulajien tyypipitoisuudet iän, kasvupaikan, kasvuympäristön, puun eri osien ym. tekijöiden suhteen (pääpaino eurooppalaisissa metsäteollisuuden käyttämissä puulajeissa)
- typen esiintymistä puussa eri yhdistemuodoissa ja näiden käyttäytyminen puun sulfaattikeitossa
- typen kiertokulkua/käyttäytymistä talteenotossa ja sitä kautta NO_x-päästöjen muodostumista

Tilanneraportti:

Raportin viimeistely on kesken: työn tekijä hioo raportin viimeisiä asioita kohdalleen, mutta piti kokouksessa esitelmän työn tärkeimmistä tuloksista. Lisäksi hän pahoitteli työn myöhästymistä. Työryhmä päätyi ratkaisuun, jossa kommentit kerätään sähköpostitse joulukuun aikana työn valmistuttua. Sihteeri koostaa kommentteista yhteenvedon Klausille, joka päivittää raportin sen mukaan.

5 PROJEKTIEHDOTUKSET

5.1 Selvitys tyypillisistä savukaasuvirroista [m³/ADt] eri puulajeilla

Tavoite:

Projektin tarkoituksena on selvittää tyypilliset savukaasumäärät eri puulajeille. Savukaasumäärä vaikuttaa päästömittauksiin, joten seuraavaa BREF:n valmistelua varten tulisi asia olla tiedossa.

Toteutus:

Tutkimuksesta on saatu tarjous Esa Vakkilaiselta. Työ toteutettaisiin kandidaattityönä keväällä 2017. SKY:n vastuulle jää hankkia esitietoa projektia varten. Sihteeri on koostanut alustavan kyselypohjan tehtaille, LIITE 2, jota kommentoitiin kokouksessa.

Päätös/tilanne:

Hallitukselta on saatu ehdollinen toteutuspäätös projektille ja tehtaille lähetettiin kyselyt esitietojen hankkimista varten. Hallituksen kokouksessa oli noussut esille huoli kyselyn laajuudesta ja ulottumisesta kuitulinjan ajoparametreihin, minkä epäiltiin laskevan vastaushalukkuutta. Työryhmä oli aiemmassa kokouksessaan pohtinut asiaa ja päättänyt merkitsemään osan kysymyksistä vapaaehtoisiksi, minkä toivottiin laskevan kynnystä osallistumiselle. Viimeinen vastauspäivämäärä on 15.12., jonka jälkeen pyydetään hallitukselta lupa työn toteutukselle, mikäli vastauksia on riittävästi.

5.2 Soodakattilan päästömittausten menetelmät

Projekti olisi automaatiotyöryhmän ja ympäristötyöryhmän yhteisprojekti. ATR on aloittanut projektin työstämisen ja pyytänyt alustavasti tarjousta Pöyryltä. Ympäristötyöryhmältä kaivataan apua työn sisällön tarkastelussa tarjouksen tekemistä varten.

Tavoite:

Työn tarkoituksena päivittää vuonna 2007 julkaistu raportti, jossa selvitettiin käytössä olevia päästömittauslaitteita sekä niiden käyttökokemuksia, kunnossapitoa ja huoltoa. Ehdotus laajentaa raportin aihepiiriä siten että projektissa käytäisiin läpi päästömittausasioita päästötiedon tuottamisesta aina päästöjen raportointiin asti. Alla alustava ehdotus työn sisällöksi:

1. Lainsäädäntö ja standardointi:
 - päästömittalaitteiden asennuspaikat määrittelyt, toteutus, tulosten laskenta, epävarmuuksien arviointi jne. perustuvat CENin ja ISON teknisissä komiteoissa valmisteltuihin standardeihin
 - standardien tavoitteena saada vertailukelpoisia ja luotettavia mittaustuloksia sekä EUssa että maailmanlaajuisesti -> yhtenäinen päästövalvonta EU-alueella
2. Laskentaperiaatteet, laskennan ongelmakohdat esim. kuivat/kosteat kaasut, redusoinnit, normitus, vertailumittausten kalibrointiyhtälöt
3. Mitattavat päästökomponentit, mitkä tarvitsee mitata ja milloin, uuden BATin vaikutus
4. Mittausepävarmuus: laskennan perusteet, miten määritellään, miten sovelletaan ja tulkitaan raja-arvojen noudattamista arvioitaessa
5. Mittalaitteet ja niiden käyttökokemukset, ongelmakohdat esim. pienet pitoisuudet, määrät kaasut pesurien tai lauhduttimien jälkeen, hiukkasmittaukset
6. Raportointi (VAHTI-järjestelmä, E-PRTR, yritysten omat ympäristöjärjestelmät)



Tehtävä:

Ympäristötyöryhmää pyydettiin kommentoimaan työn alustavaa sisällystä. Työryhmä teki seuraavia huomioita, sisältötoiveita ja kommentteja sisällykseen:

- Mittausten luotettavuus (ts. kalibroinnin tarkkuus) tavallisessa ajossa sekä häiriötilanteessa tulisi käsitellä. Pystytäänkö häiriötilanteen päästöt mittaamaan luotettavasti, jos mittalaite on kalibroitu tavallisille, pienille pitoisuuksille?
 - Mittausluotettavuus etenkin kun kyseessä on SO₂- ja TRS-mittaukset sekä pölymittaukset (etenkin jos käytössä on pesuri tai kun pitoisuudet ovat pieniä)
- Kaasumaisten kloridien mittausta soodakattilalla olisi hyvä käsitellä:
 - Onko tällaista teknologiaa tarjolla ja millaista kokemusta siitä on?

Sihteeri kerää kommentit sähköpostilla niiltä työryhmäläisiltä, jotka eivät osallistuneet kokoukseen.

6 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Kuulumisten käsittely siirrettiin seuraavaan kokoukseen.

7 MUUT ASIAT

Ei muita käsiteltyjä asioita.

8 SEURAAVA KOKOUS

Sihteeri tekee seuraavan kokouksen ajankohdasta Doodle-kyselyn.

Vakuudeksi

Antti Tikkanen

LIITE 1

”Viherlipeäsakan syrjäytyspesu, osa 2” –loppuraportti

VIHERLIPEÄSAKAN SYRJÄYTYSPESU

Osa 2: alkuaineet

Kurt Sirén

Oy Sirra Ab

31.10.2016

Oy Sirra Ab

Bondarbyntie 177

02420 Jorvas

YHTEENVETO TULOKSISTA

Viherlipeäsakka voidaan erottaa ja pestä viherlipeästä syrjäytyspesulla. Pesumenetelmässä lipeä syrjäytetään vedellä vastavirtaperiaatteella pystysuorissa putkissa. Erotus ja pesu voidaan suorittaa ilman meesän käyttöä apuaineena. Kaatopaikalle läjitettävän sakkajätteen määrää voidaan siten vähentää noin puolella verrattuna perinteiseen pre-coat-suodatukseen.

Syrjäytyspesua tekniikkana tutkittiin aikaisemmassa Soodakattilayhdistyksen hankkeessa "Viherlipeäsakan syrjäytyspesu". Esillä olevassa hankkeessa tutkittiin raskasmetallien ja hivenaineiden pitoisuuksia ja kulkeutumista käyttäen ensimmäisestä osahankkeista saatuja näytteitä. Lisäksi työssä selvitettiin syntyvän jätteen kaatopaikkakelpoisuus, ja tutkittiin mineraalien kuten pirssoniitin käyttäytymistä.

Alkalisuolojen eli lipeäkomponenttien osalta pesutehokkuus oli käytetyillä putkistoilla ja pesuvesimäärillä suunnilleen sama kuin pre-coat-suodatuksessa. On kuitenkin selvää, että näitä säättämällä on mahdollista päästä hyvinkin paljon parempaan pesutulokseen.

Kaatopaikkakelpoisuustestissä jäte luokiteltaisiin "tavanomaiseksi jätteeksi", joskin suurin osa aineista täytti "pysyvän jätteen" edellytyksiä.

Mineraalitutkimus osoitti, että pirssoniitti hajosi kokeessa liuenneeksi natriumkarbonaatiksi ja kiinteäksi kalsiumkarbonaatiksi. Sama tulos saatiin myös samalta tehtaalta hankitulla pre-coat-suodatetulla sakalla.

Viherlipeäsakan määrää voidaan syrjäytyspesulla vähentää 50–60 % pre-coat-suodatukseen verrattuna.

Syrjäytyspestyn sakan kuiva-ainepitoisuus on alhainen. Mikäli sakka viedään kaatopaikalle lopullista sijoitusta varten, on siitä poistettava vettä. Ajatuksena on kuitenkin, että sakka prosessoidaan edelleen hyödykkeiksi, ja siten eliminoidaan jäte kokonaan. Siihen tarkoitukseen pesty sakkaliete on hyvä lähtökohta.

Yksi mahdollisuus hyötykäyttöön olisi metsälannoite, jolloin metsästä tuodut ravinteet palautuisivat takaisin metsään. Yhdistettynä lentotuhkan kaliumin kanssa jätesakan ravinnekoostumus olisi hyvä tähän käyttötarkoitukseen. Lannoitekäyttöä on rajoittanut kadmiumin ja eräiden muiden metallien pitoisuudet. Todettiin että lievällä happokäsittelyllä voidaan hallita raskasmetallipitoisuuksia.

Uusissa potentiaalisissa sakan käyttökohteissa on syytä kiinnittää huomiota rikkivetyvaaraan. Vaikka alkalisulfidit on melko hyvin pesty pois, jäännökset ovat silti riittävän suuria aiheuttamaan vaaraa, jos sakka joutuu happamaan ympäristöön. Tämä koskee muita pesumenetelmiä yhtä paljon kuin syrjäytyspesua. Sulfidi olisi siksi poistettava täydellisesti tavalla tai toisella.

Sisällys

1	PROJEKTIN TAVOITE JA TAUSTA	3
1.1	Tausta	3
1.2	Tavoite	3
1.3	Syrjäytyspesu	3
2	TULOKSET	4
2.1	Koemateriaali	4
2.2	Analyysit	5
2.3	Tulokset, alkuaineet	5
2.4	Kaatopaikkakelpoisuus	8
2.5	Mineraalimääritykset	9
3	TASEET	10
3.1	Vesi- ja materiaalitase	10
3.2	Alkuainetase	11
4	JÄTTEEN MÄÄRÄ.....	13
5	TEKNINEN TOTEUTUS	13
6	VERTAILU MUIHIN TEKNIIKOIHIN	14
7	HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET	15
7.1	Metsälannoite	16
7.2	Jatkokäsittelyprosessi.....	17
8	JOHTOPÄÄTÖKSET	17

1 PROJEKTIN TAVOITE JA TAUSTA

1.1 Tausta

Syrjäytyspesun tarkoituksena on pestä viherlipeä, eli liukoiset alkalisuolat, pois viherlipeäsakasta ilman meesaa, ja siten vähentää kaatopaikalle menevän sakan määrää. Perinteisellä pre-coat-suotimella noin puolet lavalle menevästä sakasta on meesaa, ja tämän jäädessä pois jätteen määrä vähenee vastaavasti. Arvioiden mukaan Suomessa syntyy noin 80 000 tonnia viherlipeäsakkaa vuodessa (1). Määrän vähentämiseen liittyy siten merkittäviä kaatopaikkakustannusten säästöjä. Pitkällä tähtäimellä pyrkimyksenä on käyttää sakka hyödyksi kokonaisuudessaan, esim. metsälannoitteena, maarakennusaineena tai muuna hyödykkeenä, kiertotalousajattelun mukaisesti.

Syrjäytyspesussa sakka pestään vedellä pystysuorassa putkijärjestelmässä vastavirtaperiaatteella. Vuonna 2015 toteutetussa SKY:n hankkeessa ”Viherlipeän syrjäytyspesu” kokeiltiin menetelmän toimivuutta (2). Työn raportissa todettiin menetelmän toimivan, ja että sakasta voidaan pestä natrium ym. vesiliukoiset aineet kyseisellä tavalla. Hankkeen päätarkoituksena oli menetelmän toimivuuden selvittäminen eikä kattavia analyysejä tehty. Tässä hankkeessa työtä jatkettiin selvittämällä raskas- ym. metallien kulkua, tutkimalla kaatopaikkakelpoisuus ja vertailemalla menetelmä muihin tekniikoihin.

1.2 Tavoite

Hankkeen tavoitteena oli selvittää viherlipeäsakan raskasmetallipitoisuudet syrjäytyspesun jälkeen, ja se mitkä haitalliset aineet mahdollisesti kulkeutuvat takaisin kemikaalikiertoon tuotelipeän mukana. Työssä verrattiin myös pestyn sakan pitoisuuksia pre-coat-suodatetun sakan pitoisuuksien kanssa.

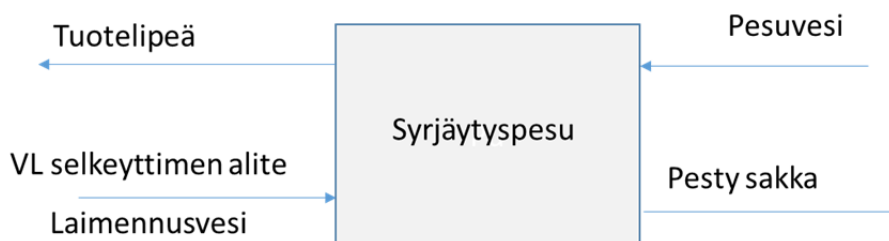
Mielenkiinnon kohteena olivat tässä työssä haitalliset raskasmetallit, erityisesti kadmium ja lyijy, sekä hyödylliset hivenaineet lannoitekäyttöä ajatellen. Kokonaispitoisuuksien määrityksien lisäksi työssä toteutettiin ns. kaatopaikkaselvitys. Kaatopaikkatestauksessa aineelle tehdään liukoisuustesti ravistelulla ja määritetään testiin kuuluva ainejoukko.

Etukäteen heränneitä tutkimuskysymyksiä olivat mm. kulkeutuuko takaisin tehtaan kemikaalikiertoon palautettavien virtojen mukana haitallisia aineita, ja vapautuuko pirssoniittiin sidottu natrium pesun aikana. Pirssoniitti aiheuttaa natriumhäviöitä ja kasvattaa tarpeettomasti jätteen määrää.

1.3 Syrjäytyspesu

Syrjäytyspesua on kuvattu tarkemmin raportissa ”Viherlipeän syrjäytyspesu”. Pesu tehdään laitteistossa, joka koostuu rivistä yhteen kytkettyjä pystysuorassa olevia putkia. Ensimmäiseen putkeen syötetään sakkalietettä, jolloin samalla viimeisen putken pohjasta poistuu ulos valmiiksi pestyä sakkaa. Sakan annetaan laskeutua,

minkä jälkeen päällä oleva kirkas lipeä syrjäytetään ulos syöttämällä putkirivin toiseen päähän pesuvettä. Näin saadaan sakka kulkemaan järjestelmän läpi toiseen suuntaan, ja pesuvesi vastakkaiseen suuntaan. Kuvassa 1 on esitetty syrjäytyspesun periaate kaaviona.



Kuva 1. Syrjäytyspesun tase.

Tuotelipeä on tarkoitettu palautettavaksi tehtaan kemikaalikiertoon, lähinnä sulaliuottajaan. Se on hieman laimeampaa kuin normaali viherlipeä, sillä osahankkeessa 1 todettiin, että selkeytys on tehtävä alhaisessa sakeudessa, jotta selkeytyminen tapahtuisi kohtuullisessa ajassa. Kokeissa käytettiin laimennussuhdetta: yksi osa viherlipeäselkeyttimen alitetta ja neljä osaa vettä. Tämän lisäksi prosessiin tuodaan pieni määrä pesuvettä. Jos veden käyttöä halutaan vähentää, on mahdollista kierrättää ja samalla väkevöittää tuotelipeää ja korvata tällä puhdasta pesuvettä.

2 TULOKSET

2.1 Koemateriaali

Osahankkeesta 1 saatuja näytteitä analysoitiin tässä työssä. Näytteet olivat:

- 1) lähtöaineena ollut sellutehtaan viherlipeäselkeyttimen alite,
- 2) syrjäytyspesulla pesty sakka,
- 3) tuotelipeä ja
- 4) tehtaan pre-coat-suotimesta otettu tavanomainen sakka.

Näiden lisäksi analysoitiin:

- 5) syrjäytyspesulla pesty sakka, joka oli käsitelty laimealla rikkihapolla.

Happokäsittelyn tarkoituksena oli selvittää, voidaanko sen avulla olennaisesti vähentää raskasmetallipitoisuuksia, erityisesti kadmium- ja lyijypitoisuuksia. Etua happokäsittelyllä pyritään saamaan, mikäli sakassa olevasta kadmiumista ja lyijystä muodostuu ongelma lannoitekelpoisuuden tai muun käytön kannalta. Tarkoituksena oli myös saada viitteitä siitä, millainen mahdollinen jatkokäsittelyprosessi voisi olla.

2.2 Analyysit

Näytteistä määritettiin alkuaineiden kokonaispitoisuudet ja kaatopaikkakelpoisuus standardin SFS-EN 12457-2 mukaan. Määritykset tehtiin Labtiumissa ICP-OES:llä ja ICP-MS:llä.

Pirssoniitin esiintymisen selvittämiseksi tehtiin röntgendiffraktiomääritys lähtöaineesta, eli selkeyttimen alitteesta, syrjäytyspesulla pestystä sakasta sekä vertailun vuoksi pre-coat suodatetusta tehdasnäytteestä.

2.3 Tulokset, alkuaineet

Alkuaineanalyysien tulokset on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1. Alkuainemäärityksien tulokset.

Aine	Viherlipoä-sakkaselk. Alite k.a.ssa [mg/kg]	Syrjäytys-pesty sakka k.a.ssa [mg/kg]	Pre-coat suotimelta k.a.ssa [mg/kg]	Tuotelipoä [mg/l]	Happokäsitelty syrjäytyspesty k.a.ssa [mg/kg]
Al	1500	9800	9100	0,1265	5400
Ba	72	450	450	0,218	62
Ca	8800	65000	160000	1,3	58000
Cd	3	20	19	<0,00002	8,2
Co	4,2	26	25	<0,00001	13,5
Cr	36	240	220	0,0022	114
Cu	51	200	300	0,0017	220
Fe	1200	7800	7400	0,08	4200
K	59000	4900	3800	2500	5600
Mg	4725	35000	56000	0,20	35000
Mn	5100	31000	31000	0,061	18000
Mo	5,5	<1	<1	0,2	<1
Na	405000	26000	43000	16800	25000
Ni	25	110	100	<0,0005	90,5
P	270	750	1300	7,2	400
Pb	6,8	50	35	0,00059	13,1
S	120000	30000	29000	5100	170000
Sb	1,7	4,0	3	0,008	<0,1
Si	630	2500	1800	22,7	260
Sr	59	240	340	0,037	230
V	<1	<1	<1	0,16	0,83
Zn	800	4100	4200	0,043	2500
Li	2,1	2,4	1,6	0,074	0,55
Se	<0,01	0,12	0,04	0,023	<0,01
B	161	29,5	12,4	6,8	3,8

Syrjäytyspesulla tuotettu sakka ei poikkea merkittävästi tavanomaisesta pre-coat-suodatetusta sakasta tiettyjä alkuaineita lukuun ottamatta. Luonnollisesti kalsiumpitoisuus on pre-coat-sakassa suurempi, samoin kuin joidenkin meesakiertoon kerääntyvien tai ostokalkin mukana tulevien aineiden pitoisuudet. Tällaisia ovat magnesium ja fosfori. Liukoisten aineiden eli alkalisuolojen määrä on riippuvainen pesutehokkuudesta. Natriumpitoisuuden perusteella olisi nähtävissä, että pesu oli jopa hieman tehokkaampi syrjäytyspesulla kuin pre-coat-pesulla, mutta kalium ja rikki taas eivät osoita samaan suuntaan. Karkeasti ottaen näyttää siltä, että syrjäytyspesulla saavutettiin suurin piirtein sama pesuvaikutus kuin tehtaan pre-coat-suotimella. Huomioitavaa on että pre-coat-sakan määrä on noin kaksinkertainen verrattuna syrjäytyspesuun, ja natriumhäviöt ovat siten samassa pitoisuudessa noin kaksinkertaiset. Syrjäytyspesun tehokkuutta on mahdollista vielä kohentaa lisäämällä putkia tai pesuveden määrää.

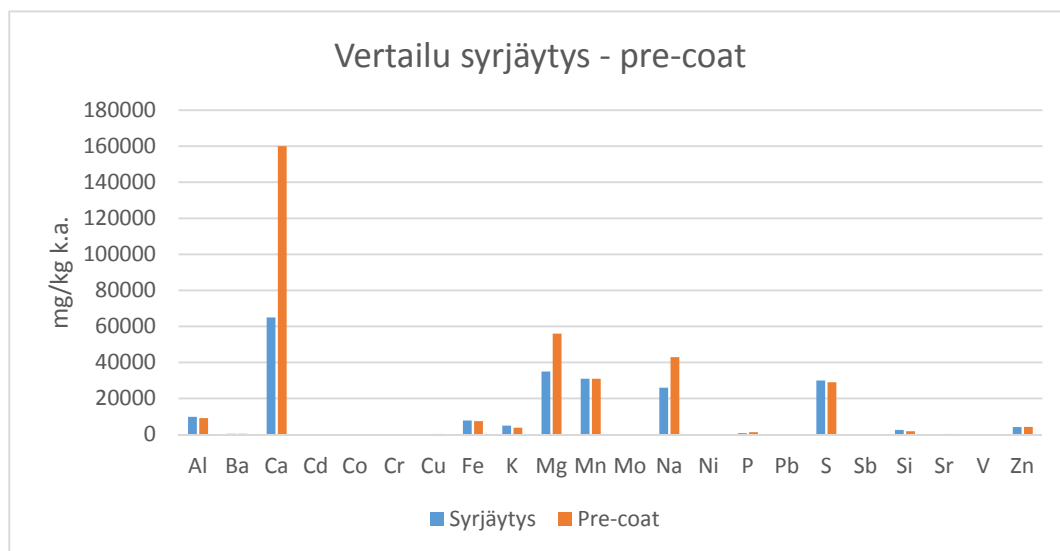
Hivenainepitoisuudet (Al, Cd, Co, Cr Fe, Ni, Pb, Sb, Si, Li, Se, B) ovat jopa hieman suuremmat syrjäytyspesun jälkeen kuin pre-coat-sakassa. Tämä voi johtua siitä, että pre-coat-sakassa meesa ikään kuin laimentaa soodakattilasta tulevaa sakkaa, niiden aineiden kohdalla joiden pitoisuus meesassa on pienempi. On tietenkin huomioitava että sakan määrä on syrjäytyspesulla pienempi, eli hivenaineet ovat enemmän konsentroituja pienempään sakkamäärään.

Happokäsittelyllä voidaan alentaa kadmiumin ja lyijyn pitoisuuksia. Tämä on merkittävä seikka metsälannoitekäytön kannalta. Tätä seikkaa käsitellään tarkemmin kohdassa 7.1.

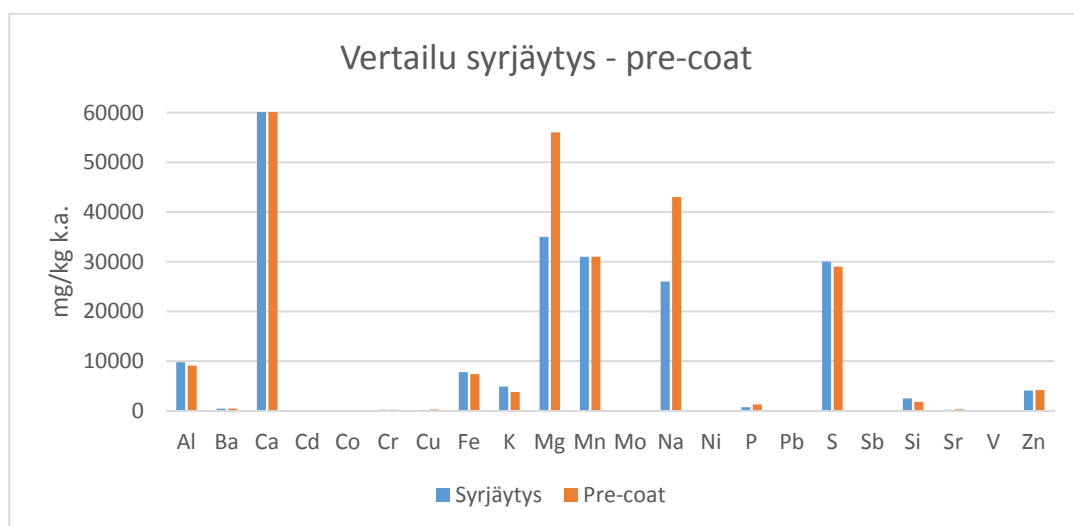
Viherlipeäselkeyttimen alitteen, eli pesemättömän sakan, hivenainepitoisuudet ovat paljon pienempiä kuin pestyissä sakoissa. Tämä johtuu siitä, että suurin osa kuivasta materiaalista on viherlipeän alkalisuoloja. Alempana käsitellään pesun tasetta, mistä käy ilmi mm. syntyvän pestyn sakan määrä tiettyä alitemäärää kohti.

Tuotelipeä, joka on tarkoitus palauttaa sulaliuottajaan, ei sisällä mitään normaalista viherlipeästä poikkeavaa, josta syntyisi jonkinlaista haittaa tai rikastumista kemikaalikierrrossa.

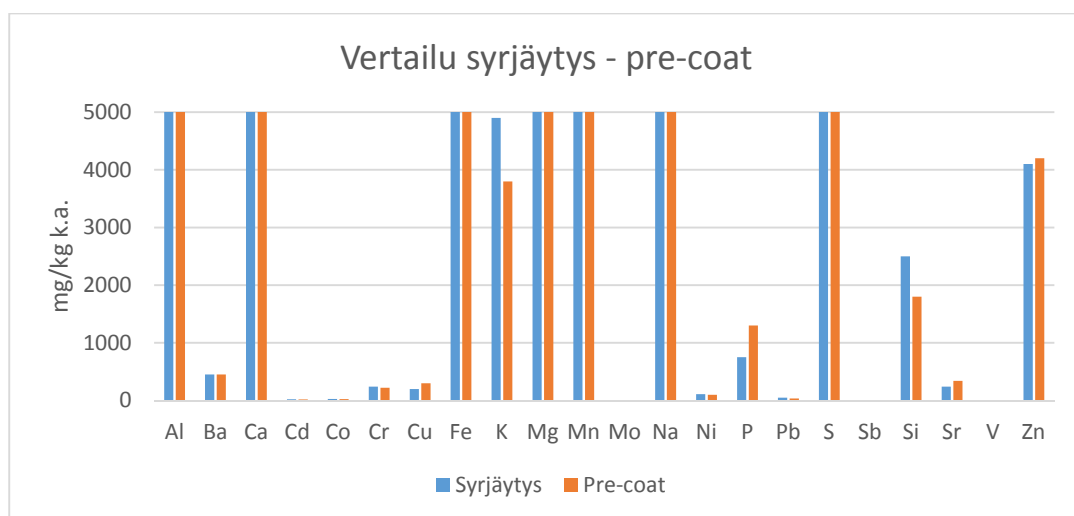
Kuvissa 2 a – d syrjäytyspesutuotteen ja tavanomaisen pre-coat-suodatuksen pitoisuuksia on havainnollistettu. Y-akselin mittakaava on asteittain venytetty, jotta pienemmät ja suuremmat pitoisuudet tulevat näkyviin.



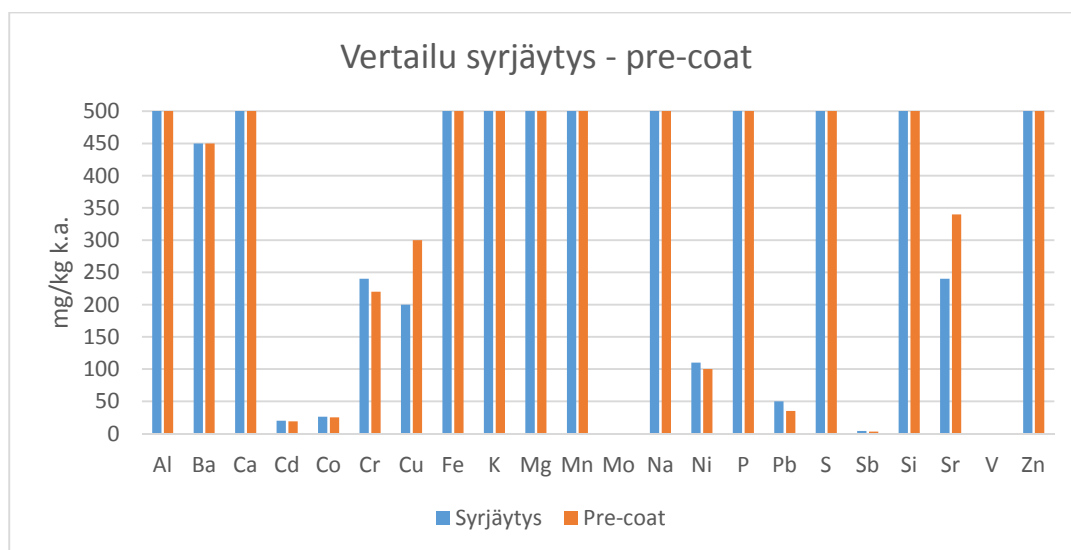
a



b



c



d

Kuva 2 a – d. Aineiden vertailu eri pitoisuusalueilla.

Kuvasta 2a käy ilmi meesan tuomat pääkomponentit kalsium ja magnesium. Kuvista 2c ja d päätellen meesa tuo myös fosforia ja strontiumia. Muut komponentit näyttävät tulevan soodakattilan suunnasta. Tosin myös meesan tuomat aineet, lukuun ottamatta ne jotka tulevat ostokalkin mukana, ovat jossakin vaiheessa tulleet soodakattilan kautta.

2.4 Kaatopaikkakelpoisuus

Kaatopaikkakelpoisuus määritetään standardin SFS-EN 12457-2 mukaan liukoisuustestillä, jossa näyte ravistellaan liuottimen, tässä tapauksessa deionisoidun veden kanssa tietyssä liuos-näytesuhteessa tietyn ajan. Liuksesta määritetään joukko aineita. Joukko on standardissa annettu ja aina sama. Pitoisuudet ilmoitetaan näytteen kuiva-ainetta kohti. Liukoisuuden perusteella luokitellaan jätteet pysyviksi, tavanomaisiksi tai vaarallisiksi. Kaatopaikalle on asetettu vaatimuksia luokituksen mukaan.

Kaatopaikkaselvityksen tulokset on koottu taulukkoon 2. Labtiumin raportti on liitteenä 1. Taulukon oikeanpuoleisessa sarakkeessa on eri jäteluokkien pitoisuusrajat.

Taulukko 2. Kaatopaikkaselvityksen tulokset.

Tutkimustulokset, Liukoisuustesti SFS-EN 12457-2

Haitallinen aine	Pesty sakka	Raja-arvo VNa 331/2013
	Pitoisuus kuiva- aineessa L/S 10 [mg/kg]	Pysyvän/Tavanomaisen/Vaarallisen jätteen kaatopaikka Pitoisuus kuiva-aineessa L/S 10 [mg/kg]
As	< 0,05	0,5/2/25
Ba	0,2	20/100/300
Cd	< 0,04	0,04/1/5
Cr	< 0,05	0,5/10/70
Cu	< 0,05	2/50/100
Hg	0,02	0,01/0,2/2
Mo	0,09	0,5/10/30
Ni	< 0,05	0,4/10/40
Pb	< 0,05	0,5/10/50
Sb	< 0,05	0,06/0,7/5
Se	< 0,05	0,1/0,5/7
Zn	< 0,6	4/50/200
DOC	81	500/800/1000
Cl ⁻	703	800/15000/25000
F ⁻	7	10/150/500
SO ₄ ²⁻	3527	1000/20000/50000

Analyysin mukaan kaksi ainetta ylittävät pysyvän jätteen ylärajan: elohopea ja sulfaatti. Muut aineet täyttävät pysyvän jätteen luokitusvaatimukset. Toisaalta kloridi ja fluoridi ovat rajojen läheisyydessä.

Jos halutaan loppusijoittaa sakka tavanomaiseen tapaan sellutehtaan kaatopaikalle, tilanne ei kemiallisesti eroa kovinkaan paljon nykytilanteesta. Koostumus ei muutu niin olennaisesti, että käytäntö olisi muutettava.

Eräs seikka, jota lienee tarpeellista ottaa huomioon, on sakan sulfidipitoisuus. Tätä seikkaa käsitellään alempana kohdassa 7.2 jatkokäsittelyprosessi.

2.5 Mineraalimääritykset

Viherlipeäympäristössä saostuu yleisesti suola tai mineraali pirssoniitti, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sekä muita samanlaatuisia faaseja. Pirssoniitti aiheuttaa aika ajoin kerrostumia tehtaan viherlipeäjärjestelmässä. Koska se saostuu tällaisessa ympäristössä, sitä esiintyy myös viherlipeäsakassa. Sen osuus sakassa vaihtelee tehtaiden välillä. Pirssoniitin merkitys sakassa on lähinnä se, että se muodostaa jätettä, joka on periaatteessa turhaa, ja aiheuttaa natriumhäviöitä. Nämä häviöt eivät ole sellutehtaan mittakaavassa kuitenkaan kovinkaan suuria.

Röntgendiffraktiolla selvitetiin, esiintyykö pirssoniittia kyseisen tehtaan viherlipeäselkeyttimen alitteessa, mikä toimi kokeiden lähtömateriaalina. Lisäksi tutkittiin liukeneeko se syrjäytyspesussa ja mahdollisesti tavanomaisessa pre-coat-suodatuksessa. Diffraktogrammit ovat liitteissä 2 ja 3.

Diffraktogrammit osoittivat, että pirssoniittia esiintyi viherlipeäselkeyttimen alitteessa. Näytteessä oli myös gaylusiittia, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, joka on samantapainen kalsium-natriummineraali, ja jolla on jätteen kannalta sama rooli kuin pirssoniitilla. Näytteessä mahdollisesti esiintyi myös eugsteriittia, $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diffraktogrammissa esiintyvät natriumsuolat, kuten $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ovat saostuneet pääasiallisesti näytteen kuivauksen aikana.

Syrjäytyspesusta saadusta näytteestä ei löytynyt pirssoniittia. Merkittävin komponentti oli kalsiitti, CaCO_3 . Pre-coat-suodatetusta sakasta saatu diffraktogrammi osoitti kalsiittia, CaCO_3 , mutta pirssoniittia ei löytynyt tästäkään näytteestä. Molemmista näytteistä saaduissa diffraktogrammeissa esiintyi samassa kohdassa piikkejä, mutta tunnistusohjelma ei vakuuttavasti tunnistanut kaikkia. Magnesium-karbonaatti-hydroksidifaasi esiintyi molemmissa näytteissä, ja todennäköisesti kyseessä on sama mineraali.

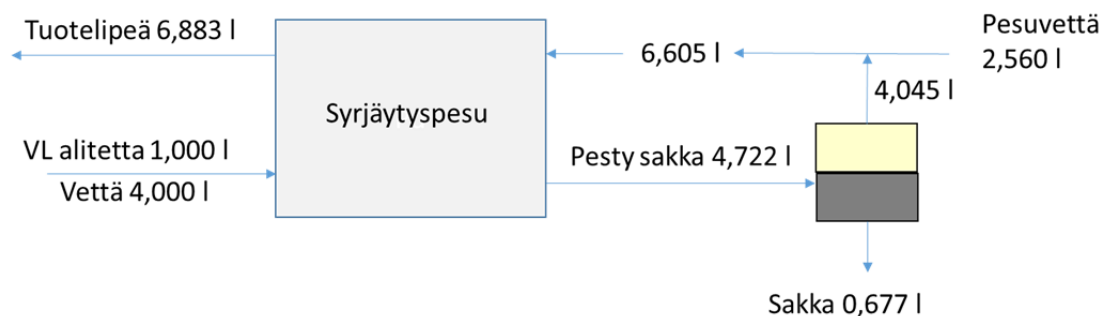
Tuloksien perusteella voidaan siis todeta, että selkeyttimestä tulevassa aineessa on pirssoniittia, muttei pesun tai suodatuksen jälkeen. Tämä voidaan, tietyllä varovaisuudella, tulkita siten, että pirssoniitti hajoaa kummassakin käsittelyssä. Vedessä, jos natrium- ja karbonaattipitoisuus ei ole suuri, pirssoniitti hajoaa liukenevaksi natriumkarbonaatiksi ja liukenemattomaksi kalsiumkarbonaatiksi. Edellytyksenä on tietenkin että liutusaika on riittävä.

3 TASEET

3.1 Vesi- ja materiaalitase

Syrjäytysprosessiin syötetään viherlipeäselkeyttimen alitetta sekä pesuvettä, ja saadaan ulos tuotelipeää ja pestyä sakkaa. Materiaalitase käy ilmi kuvasta 3. Materiaalitase on laskettu ensimmäisen osahankkeen virtausmäärien perusteella.

Kokeissa todettiin että alite on laimennettava jotta selkeytyminen tapahtuisi kohtuullisessa ajassa. Laimennus tehtiin suhteessa noin 1:4 (1 osa alitetta ja 4 osaa vettä) Tämän lisäksi on syytä syöttää hieman enemmän pesuvettä kuin alitetta, jotta vesiliuoksen nettovirtaus kulkisi kuvassa oikealta vasemmalle. Tuotelipeän kokonaislaimennus oli siksi noin 1:7.



Kuva 3. Syrjäytyspesukokeen perusteella laskettu tase.

Pesty sakka saadaan ulos laimeana lietteenä. Liete sakeutuu syrjäytyspesun jälkeisessä astiassa, josta kirkas vesi syötetään takaisin vastavirtaan lisäpesuveden kanssa. Sakan loppukuiva-aine riippuu ajasta ja tekniikasta, ja on siksi vaihteleva. Se on luonnollisesti paljon alhaisempi kuin suodatetussa sakassa, joten se ei vielä sellaisenaan sovellu kaatopaikalle vietäväksi. Jos loppusijoitus on kaatopaikka, vesi on siis poistettava tavalla tai toisella. Tarkoitus on kuitenkin pitkällä tähtäimellä käsitellä sakkaa jonkinlaisella jatkoprosessilla, johon liete muodostaa erinomaisen lähtökohdan.

Veden käyttö on tehdassovellusta ajatellen suurehko, mutta on huomioitava ainakin kaksi seikkaa. Ensinnäkin, tehtaan sulaliuottajaan viedään tavallisesti suuria määriä erilaisia vesiä, kuten meesan pesuvettä, lauhteita ym. Jos hieman suurempi osa näistä vesistä viedään sakkapesun kautta, se ei häiritse tehtaan vesitasetta lainkaan. Toiseksi, kun todettiin että suurin selkeytysnopeuteen vaikuttava seikka on sakeus, eikä tiheys, se tarkoittaa sitä, että tuotelipeä voidaan käyttää alitteen laimennukseen, ja siten kierrättää sitä useita kertoja. Silloin veden käyttö vähenee vastaavasti.

3.2 Alkuainetase

Taulukossa 3 on esitetty alkuaineiden taseet. Taseet on laskettu yhtä litraa syötettyä viherlipeäselkeyttimen alitetta kohti.

Taulukko 3. Alkuaineiden taseet syrjäytyspesussa.

Aine	Sisään	Ulos		Taseen poikkeama [%]
	VL selk. alite [mg]	Syrj. pesty sakka [mg]	Tuotelipeä [mg]	
Al	432	414	0,87	4,0
Ba	20,4	19	1,50	-0,5
Ca	2760	2744	8,60	0,3
Cd	0,84	1	0,00	-0,5
Co	1,2	1	0,00	8,5
Cr	10,2	10	0,02	0,5
Cu	14,4	8	0,01	41,3
Fe	348	329	0,55	5,2
K	16800	207	17208	-3,7
Mg	1500	1478	1,38	1,4
Mn	1440	1309	0,42	9,1
Mo	1,56	0	1,35	13,5
Na	115200	1098	115640	-1,3
Ni	7,2	5	0,00	35,5
P	75,6	32	49,28	-7,1
Pb	1,92	2	0,00	-10,2
S	34800	1267	35105	-4,5
Sb	0,48	0	0,06	53,3
Si	180	106	155,91	-45,3
Sr	16,8	10	0,25	38,2
V	<1	0	1,11	
Zn	228	173	0,30	23,9

Selkeyttimen alitteen mukana syötettävät alkuaineet jakautuvat tuotelipeään ja pestyyn sakkaan liukoisuuden mukaan, eli alkalisuolat menevät lipeään ja niukkaliukoiset sakkaan.

Tuotelipeästä ei ole nähtävissä että mikään haitallinen aine kulkeutuisi merkittävässä määrin sen mukana takaisin tehtaan kemikaalikiertoon, jos prosessia sovelletaan tehtaaseen. Tämä oli yksi kysymys, johon tällä hankkeella haluttiin saada vastaus.

Jotkin aineet, jotka esiintyvät anionimuodossa, pysyvät osittain liuoksessa. Tällaisia ovat pii ja fosfori sekä hivenaineet vanadiini ja molybdeeni. Pii ja fosfori jakautuvat molempiin suuntiin.

Pesty sakka on käytännössä alitteen sisältämä niukkaliukoinen aines, eli varsinainen viherlipeäsakka ilman alkalisuoloja. Taseen perusteella syntyi yhdestä litrasta alitetta 42,2 g kuivattua pestyä sakkaa. Tehdasmittakaavassa tämä tarkoittaa että yhdestä kuutiometristä alitetta tulee 42 kg sakkaa. Määrä on jopa yllättävän vähäinen. Tulos on melko hyvässä sopusoinnussa aikaisemman tutkimuksen kanssa (3), joka tehtiin samalla tehtaalla, ja jossa tutkittiin viherlipeäsakan käsittelyä vaahdottamalla. Suodattamattoman alitteen kuiva-ainepitoisuus oli silloin 25,7 %, ja liukenematon

osuus kuiva-aineesta oli 21,2 %, mikä antaa tulokseksi 54,5 kg per tonni alitetta. Luonnollisesti alitteen sakeus vaihtelee tehtaalla, mutta tulokset ovat melko lähellä toisiaan.

4 JÄTTEEN MÄÄRÄ

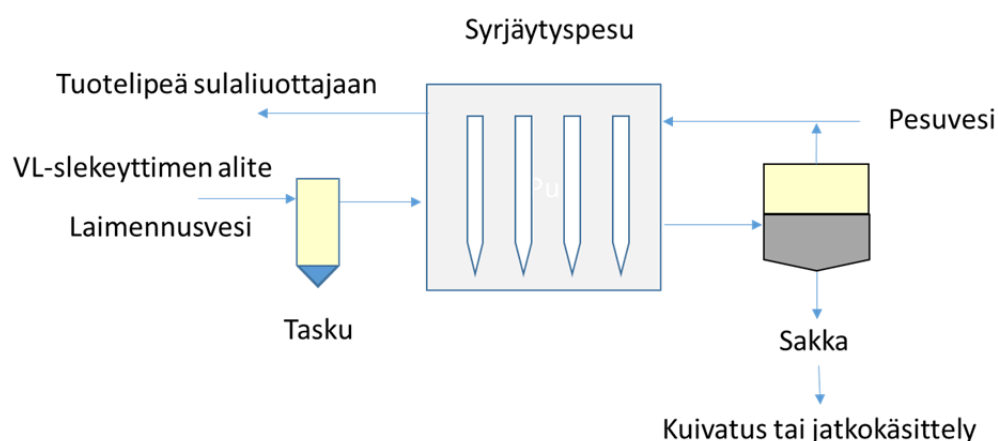
Meesan osuus pre-coat-suodatetussa viherlipeäsakassa on normaalisti 50–60 %. Meesan jäädessä pois, sakan määrää vähenee vastaavasti.

Myös muilla tekniikoilla voidaan vähentää viherlipeäsakkajätteen määrää, kuten sentrifugoinnilla tai puristussuodatuksella. Keskeinen seikka on se, että pystytään tekemään suodatus ja pesu ilman meesaa.

Kalkkikiertoa on epäpuhtauksien takia pidettävä auki joka tapauksessa, ja jos meesaa ei mene viherlipeäsakkaan, se on otettava ulos suoraan kierrosta. Meesakalkki on kuitenkin helpommin hyödynnettävissä kuin viherlipeäsakka, esim. maataloudessa. Meesan puhdistaminen uudelleen käyttöä varten on sinänsä aihe, jota olisi aihetta tutkia. Meesattomalla sakkapesulla on myös se etu, että jätevirtoja irrotetaan toisistaan, niin että ne ovat vapaasti säädettävissä toisistaan riippumatta.

5 TEKNINEN TOTEUTUS

Syrjäytyspesu ja sen liittäminen tehtaan kemikaalikiertoon tapahtuisi kuvan 4 mukaan. Viherlipeäselkeyttimen alite sisältää joitakin karkeita rakeita, jotka olisi erotettava esim. taskulla ennen alitteen syöttämistä putkijärjestelmään. Tuotelipeä palautetaan sulaliuottajaan, koska sen on laimeampi kuin normaali viherlipeä, kuten nykyinen pre-coat-suotimen suodos.



Kuva 4. Syrjäytyspesun liittäminen tehtaaseen.

Pesty sakka sakeutetaan ennen ulosottoa, ja kirkas vesikerros palautetaan pesuveden mukana syrjäytyspesuun.

Syrjäytyspesun vedenkäyttö lienee suurempi kuin pre-coat-suotimen, mikä vaikuttaa tehtaan vesien kulkuun. Kuten yllä on mainittu, tämä ei välttämättä ole ongelma, sillä ne vedet, jotka normaalisti menevät suoraan sulaliuottajaan, ohjataan vain suuremmassa määrin menemään syrjäytyspesun kautta. Esim. lauhteita voidaan ohjata tätä tietä, ja sulaliuottajan veden tarve on joka tapauksessa suuri.

Syrjäytyspesussa tarkoituksena on että vesiliuos liikkuu mahdollisimman hyvin tulppavuona putkiston läpi. Tällä tavalla minimoidaan sekoittumista ja siten veden käyttöä. Optimaalinen putkien halkaisija olisi siksi syytä tutkia tarkemmin.

6 VERTAILU MUIHIN TEKNIIKOIHIN

Kaikilla tekniikoilla on luonnollisesti hyvät ja huonot puolensa. Syrjäytyspesun yhtenä huonona puolena kaatopaikkasijoittamisen kannalta on tuotelietteen matala kuiva-ainepitoisuus, joka pakottaa käyttämään jonkinlaista jatkokäsittelyä. Toisaalta se voi myös antaa paremman lähtökohdan mahdolliselle jatkoprosessille kuin muut tekniikat, sillä sakka ei ole paakkuuntunutta, sen pH on melko neutraali eikä sitä tarvitse liettää uudestaan. Esimerkiksi vaahdotus onnistuisi todennäköisesti paremmin kuin suoraan selkeyttimen alitteesta. Periaatteessa voidaan myös käyttää miten monta pesuvaihetta (pystysuoraa putkea) tahansa, ja siten saada niin puhdas sakka kuin halutaan.

Taulukkoon 4 on koottu eri tekniikoiden hyviä ja huonoja puolia. Taulukko on jossain määrin spekulatiivinen, ja siitä voi olla eri näkemyksiä, mutta se on kuitenkin suuntaa antava. Pre-coat-suodin muodostaa eräänlaisen referenssitason, johon muita tekniikoita voidaan suhteuttaa.

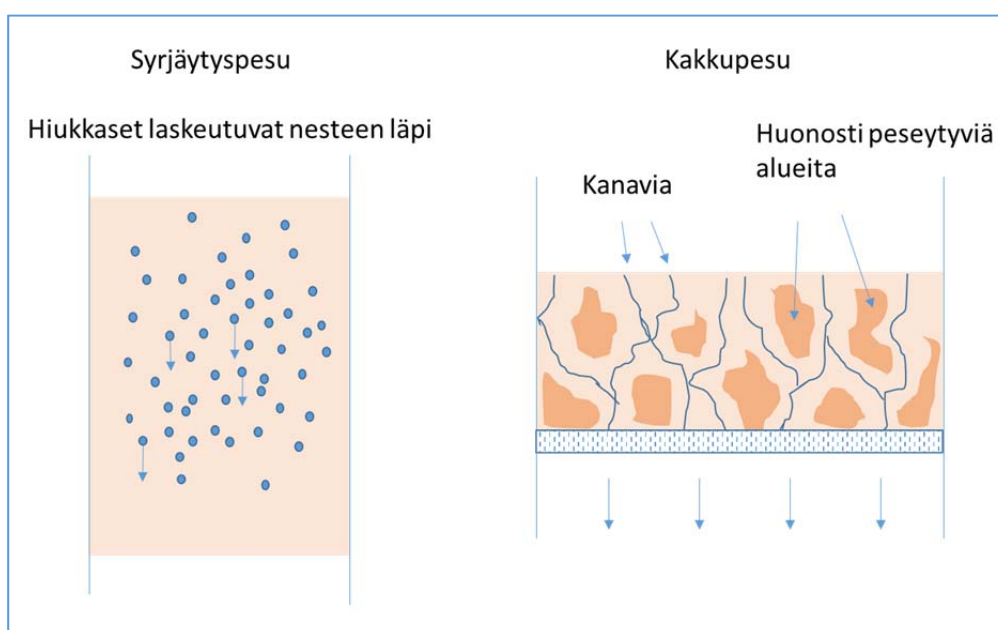
Taulukko 4. Eri tekniikoiden vertailu.

Ominaisuus	Syrjäytys- pesu	Pre-coat -suodin	Linko	Puristin
Tilan tarve	-	-	++	+
Veden käyttö	0	0	+	+
Pesutulos	+**	0	0	0
Tuotteen kuiva-aine	--	0	0	0
Jättemäärä	+	--	+	+
Investointikustannus	+	0	+	0
Ylläpitokustannukset	+	0	--	-
Tehontarve	++	0	-	0
Liikkuvia osia	++	-	-	-
Jatkokäsittelymahdollisuus	++	--	0	0

+ = edullinen *0 = kohtuullinen ** erittäin hyvä pesutulos mahdollinen

Syrjäytyspesun yhtenä etuna on sen yksinkertaisuus. Se ei sisällä muita liikkuvia osia kuin pumppuja ja venttiilejä. Tästä syystä voidaan odottaa hyvää käyttövarmuutta. Lisäksi tehon tarve on pieni. Laitteiston hintaa on vaikeaa arvioida. Laite vaatii enemmän materiaalia kuin esim. linko, mutta se ei sisällä tarkkuutta vaativia osia.

Muissa menetelmissä, joissa neste otetaan ulos sakasta joko paineella tai keskipakovoimalla, muodostuu kakku, joka pestään suihkuttamalla vettä sen päälle. Silloin muodostuu tavallisesti kanavoitumista, eli neste hakee reittejä kakun läpi. Välissä olevat alueet jäävät heikosti pestyiksi. Tästä syystä pesuvesimäärän lisääminen ei välttämättä paranna pesutulosta. Syrjäytyspesussa sakka hajoaa ja laskeutuu yksittäisinä hiukkasina tai pieninä rykelminä nesteen läpi. Silloin jokainen partikkelirykelmä tulee yksilöllisesti pestyksi nesteen ympäröimänä. Tästä syystä pesuvaikutus paranee samassa suhteessa kuin ympäröivän veden puhtaus kasvaa. Tätä on havainnollistettua kuvassa 5. Käyttämällä useampia putkia tai enemmän pesuvettä on periaatteessa mahdollista saavuttaa miten hyvä pesutehokkuus tahansa.



Kuva 5. Pesu sakkakakun läpi ja syrjäytyspesu.

7 HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Tuotesakka voidaan joko läjittää tehtaan kaatopaikalle tai prosessoida eteenpäin hyödykkeiksi. Pyrkimyksenä on pitkällä tähtäimellä saada se kokonaisuudessaan käyttökelpoiseksi johonkin tarkoitukseen, ja siten eliminoida se kokonaan tehtaan jätevirrasta.

Läjittäminen tehtaan kaatopaikalle edellyttää kuiva-ainepitoisuuden nostamista jollakin menetelmällä. Parempia vaihtoehtoja lienee sakan jatkojalostus hyödykkeeksi, kuten metsälannoitteeksi, maarakentamisen tiivistysaineeksi ym.

Jos sakka halutaan sijoittaa muualle kuin tehtaan kaatopaikalle, rajoituksia saattaa syntyä kadmium- ja lyijypitoisuudesta, alkalisuoloista ja, erityisesti huomioitavana seikkana, sulfidista. Vaikka sulfidipitoisuus on pestyssä sakassa pieni, se on kuitenkin

riittävän suuri aiheuttaakseen rikkivedyn muodostumista, jos se tulee kosketukseen happaman ympäristön kanssa. Tätä vaaraa ei pidä väheksyä. Sulfidin mahdollisia poistamiskeinoja käsitellään alempana.

Parannettu pesu ja raskasmetallien hallinta voivat olla avuksi kun etsitään hyötykäyttömahdollisuuksia. Potentiaalisten käyttökohteiden joukko oletettavasti kasvaa.

7.1 Metsälannoite

Sakan käyttö metsälannoitteena mahdollistaa metsästä tuotujen ravinteiden palauttamisen takaisin metsään. Yhdistettynä esim. lentotuhkan kaliumin kanssa sakasta saataisiin lannoite, jonka ravinnekoostumus olisi metsälle oikea, ja josta puuttuisi ainoastaan typpi. Ongelmaksi muodostuu helposti erityisesti kadmium. Melko lähellä rajoja ovat myös useat muut metallit. Taulukossa 5 ovat lannoiteasetuksen 24/11 liitteessä IV annettuja raja-arvoja kokonaispitoisuudelle. Tavalliselle lannoitteelle rajat ovat niin alhaiset, ettei viherlipeäsakan käyttö ole harkittavissa.

Taulukko 5. Metsälannoitteen raja-arvot ja tämän hankkeen analyysitulokset.

Aine	Metsälannoite mg/kg	Syrjäytyspesty mg/kg	Syrjäytyspesty happokäsitelty mg/kg	Pre-coat suodatettu mg/kg
As	40	<i>Ei määr.</i>	<i>Ei määr.</i>	2,2 – 3,2 (4)*
Hg	1,0	<i>Ei määr.</i>	<i>Ei määr.</i>	0,003 – 0,4 (4,5,6)*
Cd	25	20	8	19
Cr	300	240	114	220
Cu	700	200	220	300
Pb	150	50	13	35
Ni	150	110	91	100
Zn	4500	4100	2500	4200

*) normaalitaso, kirjallisuus, ei määritetty tässä hankkeessa

Kuten taulukosta käy ilmi, tulokset alittavat raja-arvoja, mutta useat ovat arveluttavan lähellä, lukuun ottamatta happokäsiteltyä sakkaa. Syrjäytyspesty sakka voidaan käsitellä hapolla siten, että marginaali raja-arvoihin nähden kasvaa. Huomioitava seikka on se, että kun meesaa ei ole mukana, haponkulutus on niin pieni, että menetelmälle voi löytyä taloudellista kannattavuutta. Tässä kokeessa tutkittiin keinoa

vain tunnustelevasti, eikä pyritty optimoimaan olosuhteita. Happona käytettiin 5 % rikkihappoa.

7.2 Jatkokäsittelyprosessi

Jatkokäsittelyn tarkoituksena on ensisijaisesti haitallisten tai hyötykäyttöä estävien komponenttien poistaminen. Kuten edellä on kuvattu, kadmium ja lyijy sekä eräät muut metallit voivat muodostaa esteitä, kuten myös sulfidi ja alkalisuolat.

Viherlipeäsakan jakamista eri fraktioihin hyödynnettävyyden parantamiseksi vaahdotuksella on aikaisemmin tutkittu (3). Komponenttien erottaminen toisistaan on kuitenkin ollut vaikeaa tällä tekniikalla. Vaahdotusta tehtiin sekä pre-coat-suodatetulla sakalla että viherlipeäselkeyttimen alitteella. Pre-coat-sakassa hiukkaset ovat hyvin tiiviisti kiinnittyneet meesapartikkeleihin, ja niiden erottaminen toisistaan on vaikeaa. Suoraan alitteelle tehtynä vaahdotus lienee vaikeaa siksi, että liuoksen (viherlipeän) ionivahvuus on erittäin suuri, kuten myös alkalisuus. Syrjäytyspesulla vältetään molemmat vaikeudet. Pesty sakka on vain lievästi alkalinen ja ionivahvuus vedessä on pieni. Näin ollen vaahdotus voisi toimia paremmin tällä lähtökohdalla.

Meesan eliminointi sakan pesuprosessista vaikuttaa siten, että sakka kuluttaa paljon vähemmän happoa, kun alennetaan pH metallien liuottamiseksi. Happoliuotus voi siksi olla realistinen vaihtoehto. Metalleja täytyy sen jälkeen erottaa toisistaan, ja poistaa erityisesti kadmium. Tämä lienee mahdollista esim. hydrometallurgisesti, jolloin erityyppiset saostukset ja uutot voivat tulla kyseeseen.

Pestyssäkin sakassa jäljellä oleva sulfidi voi olla turvallisuusriski. Kosketus happaman ympäristön kanssa saa aikaan rikkivetykehitystä. Rikkivedyn suuren myrkyllisyyden takia pienikin sulfidipitoisuus voi muodostaa vaaraan. Sulfidin aiheuttama riski ei liity erityisesti syrjäytyspesuun, vaan on sama niin pre-coat-suodatetussa kuin lingotussa tai puristinsuodatetussa sakassakin. Sulfidin poisto on mahdollinen usealla tavalla. Happoliuotuksen lisäksi voidaan rikkivety stripata hiilidioksidin avulla, eli alentaa pH vain sen verran että rikkivetyä muodostuu, ilman että liuotetaan karbonaatteja. Jos käytetään savukaasuja, ei synny kemikaalikustannuksia lainkaan. Toinen tapa olisi hapettaa sulfidi joko tiosulfaatiksi ilmahapella tai sulfaatiksi puhtaalla hapella.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kokeet osoittivat että syrjäytyspesu on toimiva ja käyttökelpoinen tekniikka viherlipeäsakan pesemiseen. Pesu erittäin suureen puhtauteen on mahdollista.

Pestyn sakan kuiva-ainepitoisuus on alhainen, minkä vuoksi tuotteesta täytyy poistaa vettä, jos se halutaan loppusijoittaa kaatopaikalle. Tuoteliete on kuitenkin sellaisenaan erinomainen lähtökohta jatkokäsittelylle, jolla pyritään eliminoimaan jäteongelma kokonaan.

Raskasmetallit ja muut alkuaineet eivät poikkea olennaisesti pre-coat-sakasta, ja jos sakka halutaan sijoittaa kaatopaikalle, ehdot ovat suunnilleen samat kuin ne ovat nykyisellään.

Raskasmetallipitoisuuksien alentaminen, esim. lannoitekäyttöä ajatellen, on mahdollista happokäsittelyllä. Sulfidi voi olla turvallisuusriski, mutta sen poistaminen on kohtuullisin kustannuksin mahdollista.

VIITTEET

- 1 Nieminen, M. Suomen Soodakattilayhdistys, henkilökohtainen tiedonanto (2015).
- 2 Sirén, K. Viherlipeäsakan syrjäytyspesu, Suomen Soodakattilayhdistyksen raportti 5/2016 (16A0913-E0167), Oy Sirra Ab, 28.12.2015.
- 3 Bredenberg, M. Waste to Product – Improving the Utilization Potential of Green Liquor Dregs by Using Froth Flotation, MSc.Tech thesis, Aalto University School of Chemical Technology, Espoo (2014).
- 4 Sjöström, L. Grönlutsslam, sammansättning och analysmetoder. STFI meddelande, serie B, nr.549/SCAN-forsk rapport nr 234, STFI (1980).
- 5 Isännäinen, S. Metsäteollisuuden jätejakeet ja niiden hyötykäyttö. Metsäteollisuuden jätteiden vähentäminen ja hyötykäyttö, AEL-INSKO (1995).
- 6 Kiiskilä, E. Environmental Emissions and Their Control in the Chemical Cycle of Pulp Mills. Environmental Control in Pulp and Paper Industry, PAPSAT-kurssimateriaali, LTKK, Lappeenranta (1998).

LIITTEET

Liite 1. Kaatopaikkatestin raportti

Liite 2. Syrjäytyspestyn sakan röntgendiffraktoanalyysi

Liite 3. Viherlipeäselkeyttimen alitteen (näyte 1) ja pre-coat suodatetun sakan (näyte 2) röntgendiffraktioanalyysi

Liite 1. Kaatopaikkatestin raportti



FINAS-akkreditoitu testauslaboratorio T 025

TUTKIMUSTODISTUS

Tilaaaja Suomen Soodakattilayhdistys ry Näyte Y1600171-00_Pesty sakka Labtiumin tilausnumero 124697
Markus Nieminen

Näytteelle ei voitu tehdä standardin SF5-EN 12457-3 mukaista 2-vaiheista ravistelutestiä. Näyte imeytyi kokonaan L/S 2 -fraktioon. Testi aloitettiin alusta standardin SF5-EN 12457-2 mukaisella 1-vaiheisella ravistelutestillä L/S 10 -suhteella.

Tutkimustulokset, Liukoisuustesti SF5-EN 12457-2

Haitallinen aine	Pesty sakka	Raja-arvo VNa 331/2013
	Pitoisuus kuiva- aineessa L/S 10 [mg/kg]	Pysyvän/Tavanomaisen/Vaarallisen jätteen kaatopalkka Pitoisuus kuiva-aineessa L/S 10 [mg/kg]
As	< 0,05	0,5/2/25
Ba	0,2	20/100/300
Cd	< 0,04	0,04/1/5
Cr	< 0,05	0,5/10/70
Cu	< 0,05	2/50/100
Hg	0,02	0,01/0,2/2
Mo	0,09	0,5/10/30
Ni	< 0,05	0,4/10/40
Pb	< 0,05	0,5/10/50
Sb	< 0,05	0,06/0,7/5
Se	< 0,05	0,1/0,5/7
Zn	< 0,6	4/50/200
DOC	81	500/800/1000
Cl ⁻	703	800/15000/25000
F ⁻	7	10/150/500
SO ₄ ²⁻	3527	1000/20000/50000

Kuopiossa 13.6.2016

Susanna Arvilommi

Labtium Oy
Y-tunnus / Business ID
2128301-1

Liite 2. Syrjäytyspestyn sakan röntgendiffraktoanalyysi

GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS
Mineraalitekniikka ja materiaalit
EMA-2016-48-X
Mia Tiljander

TUTKIMUSSELOSTUS

3.5.2016

1 (1)

Asiakas: Kurt Sirén, Oy Sirra Ab

Tutkimuksen viite ja asia

Viherlipeäsakan analysointi röntgendiffraktiolla.

Näytteiden käsittely

Näyte kuivattiin huoneenlämpötilassa vetokaapissa ja se hienonnettiin käsin akaattihuhmareessa. Jauheesta valmistettiin satunnaisesti suunnattu preparaatti kiinnittämällä jauhetta lasilevyille asetonin avulla.

Näytteet analysoitiin Brukerin D8 Discover A25 laitteistolla kulmaväliltä 2θ 2-70° CuK α . Generaattorin asetukset olivat 40 kV/ 40 mA, mittausväli 0.02° ja mittausaika 0.2 s.

Analyysimenetelmä

Faasiennnistamiseen käytettiin Brukerin EVA-ohjelmaa, jossa käytetään ICDD:n (International Center for Diffraction Data) mineraalitietokantoja PDF-4 Minerals 2014 ja PDF2.

Tutkimustulos

Viherlipeäsakka (LabID 201600256):

Näytteen pääfaasi on kalsiitti (CaCO₃), minkä lisäksi näytteessä on mahdollisesti NaHSO₄ ja Mg₆Cr₂CO₃(OH)₁₆·4H₂O (stichtiitti) tai rakenteeltaan niiden kaltaisia yhdisteitä.

Näytteessä ei ole pirssoniittia (Na₂Ca(CO₃)₂·2H₂O), jonka pääpiikin d-arvo on 2.506 ja seuraavaksi vahvimpia piikkien d-arvot ovat 2.654 ja 2.565.

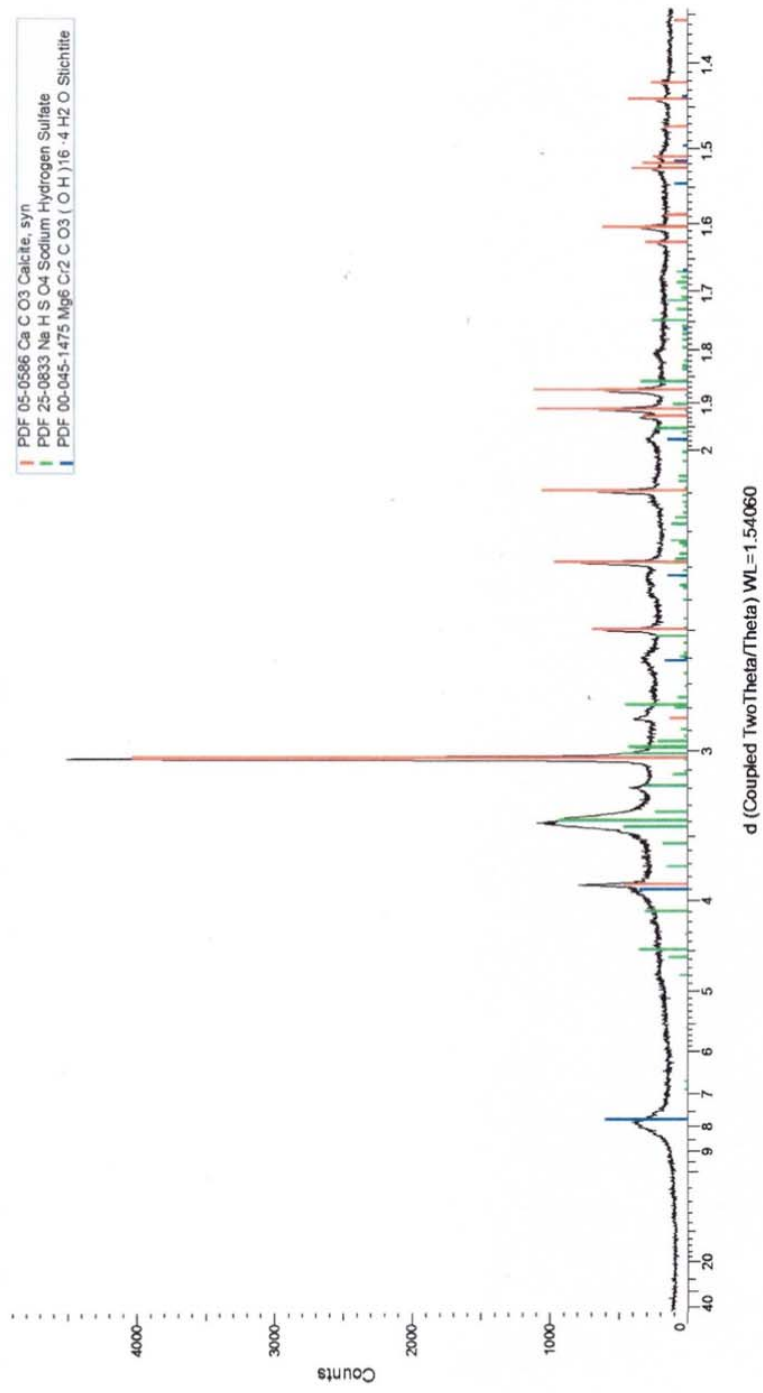
LIITTEET: Röntgendiffraktiospektri ja piikkilista

GTK

201600256.raw

29.4.2016

viherlipeäsakka



Liite 3. Viherlipeäselkeyttimen alitteen (näyte 1) ja pre-coat suodatetun sakan (näyte 2) röntgendiffraktioanalyysi

GEOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS
Mineraalitekniikka ja materiaalit
EMA-2016-90-X
Mia Tiljander

TUTKIMUSSELOSTUS
19.9.2016

1 (2)

Asiakas: Kurt Sirén, Oy Sirra Ab

Tutkimuksen viite ja asia

Kahden viherlipeäsakanäytteen mineraalikoostumuksen selvittäminen röntgendiffraktiolla (XRD).

Näytteiden käsittely

Näyte 1. Nestemäinen näyte pipetoitiin lasilevyille, sekoitettiin lasisauvalla ja annettiin kuivua yön yli.

Näyte 2 kuivattiin huoneenlämpötilassa vetokaapissa ja se hienonnettiin käsin akaattihuhmareessa. Jauheesta valmistettiin satunnaisesti suunnattu preparaatti kiinnittämällä jauhetta lasilevyille asetonin avulla.

Näytteet analysoitiin Brukerin D8 Discover A25 laitteistolla kulmaväliä 2 θ 2-70° CuK α . Generaattorin asetukset olivat 40 kV/ 40 mA, mittausväli 0.02° ja mittausaika 0.2 s.

Analyysimenetelmä

XRD-menetelmällä voidaan tunnistaa vain kiteisiä faaseja.

Faasien tunnistamiseen käytettiin Brukerin EVA-ohjelmaa, jossa käytetään ICDD:n (International Center for Diffraction Data) mineraalitietokantoja PDF-4 Minerals 2014 ja PDF2.

Tutkimustulos

Näytteistä tunnistettiin seuraavat kiteiset faasit:

Näyte 1. Viherlipeäselkeyttimen alite (LabID 201600568-1):

Pirssoniitti ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), thermonatriitti ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$), gaylussiitti ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$) ja natriumtiosulfaatti ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

19.9.2016

Lisäksi näytteessä on mahdollisesti leoniitti ($\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) tai rakenteeltaan samankaltainen yhdiste sekä mahdollisesti eugsteriitti ($\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Näytteessä on myös jotain tunnistamatonta faasia.

Näyte 2. Pre-coat suodatettu sakka (LabID 201600569):

Näytteen pääfaasi on kalsiitti (CaCO_3), minkä lisäksi näytteessä on sideriitti (FeCO_3) ja aragoniitti (CaCO_3) sekä mahdollisesti $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pyroauriitti) tai rakenteeltaan sen kaltainen yhdiste.

Näytteessä ei havaittu pirssoniittia ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

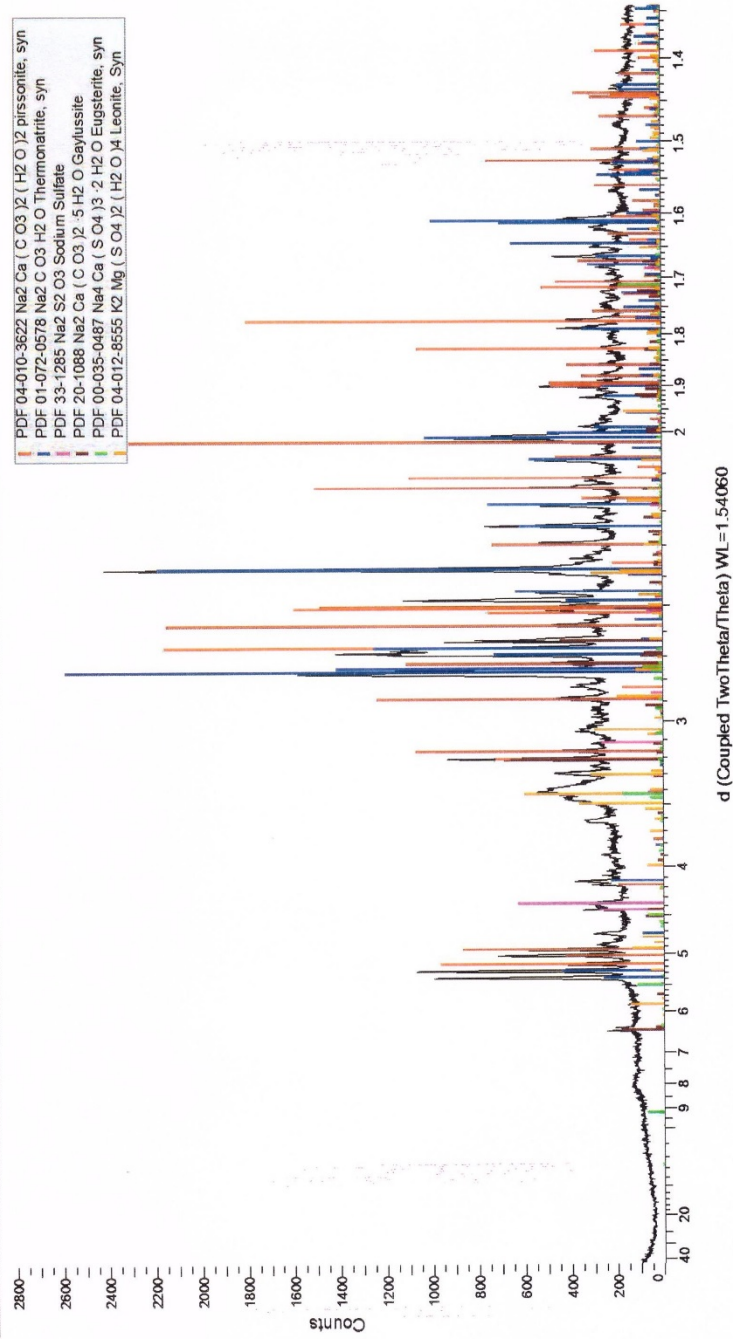
LIITTEET: Röntgendiffraktiospektrit ja piikkilistat

GTK

201600568-1.raw

16.9.2016

viherlipesäselkeytimen alite



19.9.2016

201600569.raw

GTK

Pre-coat suodatettu sakka

