

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Emäveden jatkokäsittely

**Kurt Sirén
Sirra T:mi**

Raportti 3/2010

(16A0913-E0111)

EMÄVEDEN JATKOKÄSITTELY

Kurt Sirén
Sirra T:mi

30.12.2009

Suomen Soodakattilayhdistys r.y.

Työn tilaaja oli Suomen Soodakattilayhdistyksen lipeätyöryhmä. Työ tilattiin Oy Keskuslaboratorio n Centrallaboratorium Ab:ltä (KCL), jolle Sirra T:mi teki kokeellisen työn alihankintatyönä. KCL teki työhön liittyvät analyysit.

SISÄLLYS

1. Johdanto.....	3
2. Tavoite.....	3
3. Materiaali ja menetelmät.....	3
4. Tutkittujen tehtaiden laitteistot.....	4
5. Erottumisen aikariippuvuus.....	5
6. Vesiosan puhdistaminen.....	10
7. Ligniinilautan koostumus ja rakenne.....	12
8. Ligniinilautan käsittely.....	17
8.1 Ligniinin liuottaminen lipeällä.....	17
8.2 Painekeumennus.....	20
8.3 Muita kokeita	25
9. Mahdollisia prosessiratkaisuja.....	25
9.1 Ligniinin liuottaminen lipeällä.....	26
9.1.1 Yksinkertaisin ratkaisu.....	26
9.1.2 Haihduttamon suojaaminen.....	27
9.1.3 Kalsiumin poisto kokonaan.....	28
9.1.4 Rikkihappokäytön minimointi.....	30
9.2 Painekeumennus.....	31
10. Arvio prosessin rahallisesta hyödystä.....	32
11. Johtopäätökset.....	33
Jatkotutkimustarpeet.....	34
Viitteet.....	35
Liitteet.....	35

1. JOHDANTO

Mäntyöljyn palstoituksessa syntyvä emävesi sisältää merkittäviä määriä erottumatonta mäntyöljyä, joka on suurimmaksi osaksi sidottu ligniiniin ns. ligniinilauttana. Ligniinilautta verottaa mäntyöljyn saantoa, joka joskus jää jopa alle 70 %. Öljyn lämpöarvo tulee hyödynnetyksi soodakattilan sähköntuotannossa, mutta tällä tavalla saatu tuotto on kuitenkin pienempi kuin jos mäntyöljy myydään. Mäntyöljykeiton saannon optimointi on siksi tavoiteltavaa.

Suopa kuljettaa mukanaan kalsiumia, joka palstoituksessa saostuu kipsinä eli kalsiumsulfaattina. Kipsi kulkeutuu emäveden mukana haihduttamolle, jossa se liukenee mustalipeään, minkä jälkeen kalsium saostuu karbonaattina. Tästä voi syöttökohdasta riippuen seurata haihduttamon lämpöpintojen likaantuminen. Jos emävesi syötetään haihduttamon keulaan, voidaan välttää kovien (porattavien) kerrostumien syntyminen, mutta tämä syöttötapa alentaa jossain määrin vahvalipeän kuiva-ainepitoisuutta. Energiatalouden kannalta olisi edullisempaa syöttää emävesi laihaan lipeään, mutta tästä seuraa useimmiten vaikea lämpöpintojen likaantuminen. Likaantuminen on pahinta 2- ja 3-yksiköissä. Kalsiumkarbonaattikerrostumat ovat vaikeasti poistettavia, ja niiden poraamiseen liittyy tavallisesti useamman päivän tuotannon pysähdys ja merkittäviä työkustannuksia. Kalsiumin erottaminen emävedestä ennen sen pumppaamista haihduttamolle toisi merkittävää etua. Silloin se voitaisiin ilman likaantumisvaaraa syöttää laihalipeään.

2. TAVOITE

Työn tavoitteena oli löytää menetelmä emäveden käsittelemiseksi, jolla voidaan parantaa mäntyöljyn saantoa, ja vähentää haitallisen kalsiumin kulkeutumista takaisin haihduttamolle.

Tässä työssä keskityttiin HDS:ssä (Hydro-Dynamic Separator) syntyvän emäveden käsittelyyn.

3. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tutkimukseen valittiin kaksi tehdasta, joista toinen tuotti pelkästään havusellua (tehdas A) ja toinen havu- ja koivusellua (tehdas B). Jälkimmäisen tehtaan lipeät sekoittuivat haihduttamolla. Tehtailta haettiin emävetä sekä muita mahdollisesti tarvittavia aineita, kuten viherlipeää, valkolipeää ja mäntyöljyä. Tehtaalla tutkittiin myös emäveden eri kerroksien erottumista toisistaan, ts. kipsin laskeutumista pohjalle ja ligniini-öljykerroksen nousua pinnalle. Erotumisnopeus on käsittelyprosessissa olennainen seikka mm. laitteiden mitoituksen kannalta.

Ligniinihauttaa tutkittiin mikroskoopilla, ja tehtiin kuvasarja, josta sen rakenne käy ilmi. Rakenteen tutkiminen edesauttoi mekanismien ymmärtämistä ja prosessin kehittelyä.

Tehtailta hankittua emävetä käsiteltiin laboratoriossa eri tavoin. Kokeiden tarkoituksena oli saada ligniiniin sidottu mäntyöljy erottumaan, ja muodostamaan yhtenäisen öljyfaasin, joka olisi erotettavissa. Kokeiltiin painekuumennusta ja ligniinin liuottamista lipeään.

4. TUTKITTUJEN TEHTAIDEN LAITTEISTOT

HDS-erotin

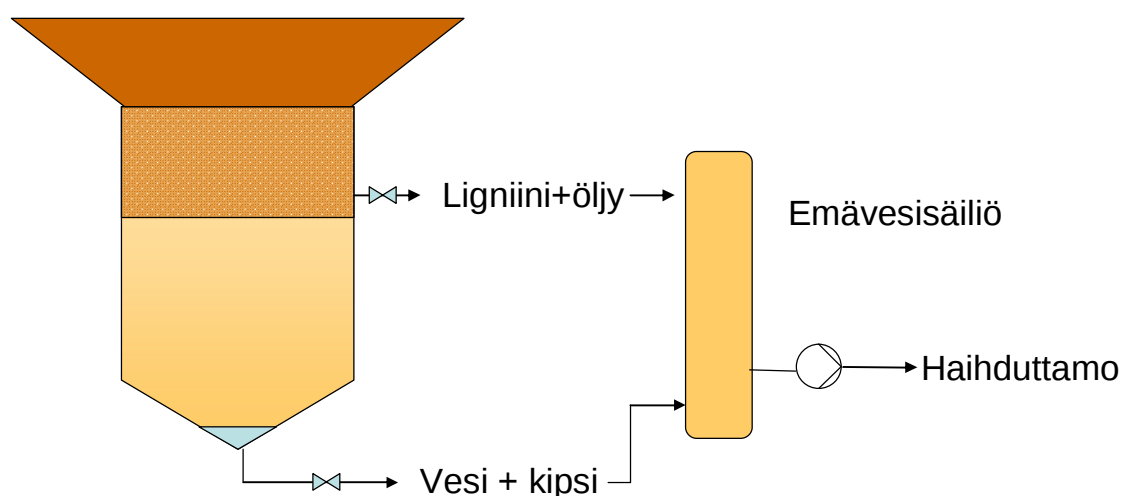
HDS-erotin koostuu kolmesta pääosasta, reaktoriosa, sylinteriosa ja lamelliosa. Reaktoriosassa, johon hapotettu seos tulee, hapotusreaktio etenee loppuun asti. Sylinteriosassa tapahtuu emäveden, ligniinin ja mäntyöljyn karkea erotus. Lamelliosassa tapahtuu öljyn, ligniinin ja kipsipartikkelien hienoerotus.

Sylinteriosan kartiopohjalle laskeutuu kipsi, josta se aika-ajoin poistetaan. Tämän osan keskellä on ns. ligniinioukku, joka on kartiopohjainen sylinteri, jossa pohja on ylöspäin. Tähän ligniini kerääntyy rauhallisemmissa oloissa. Emäveden, ligniinin ja kipsin poisto tapahtuu siten, että vuorotellen avataan pohjakartion ja emävesiloukun poistoventtiilit. Poisto näistä eri kohdista tapahtuu aikaperusteisesti. Näiden poistojen lisäksi on joissakin laitteissa pienempi jatkuva poisto.

Ligniinihautalla on taipumus jähmettyä kun se seisoo liikkumattomana jonkin aikaa. Jäykistynyt ligniinihautta häiritsee öljyn nousua ja kipsin laskeutumista pohjalle. Siksi laitteessa on emävesikierrätys, joka aika ajoin, yleensä noin tunnin välein, kierrättää lauttaa.

Tehdas A

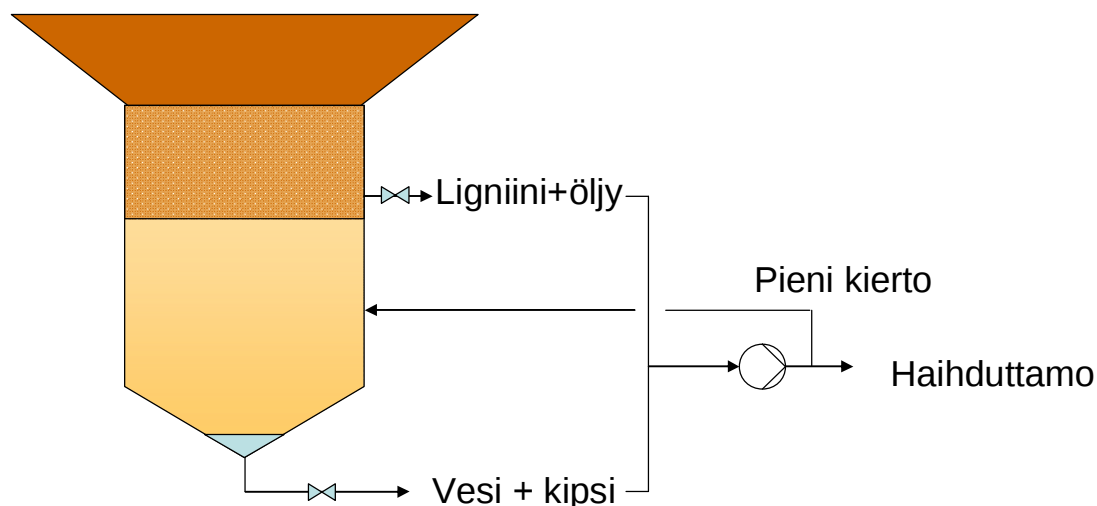
Tehtaan A keittämössä oli emävesisäiliö, jossa oli myös pinnan säätöjärjestelmä. Emävesisäiliöön tuli siis vuorotellen ligniinihauttaa ja kipsi-vesiseosta. Säiliöstä pumpattiin emävesi haihduttamolle. Kuvassa 1 on yksinkertainen kuva laitteistosta.



Kuva 1. Tehtaan A HDS-erotin.

Tehdas B

Tehtaassa B laitteisto poikkesi tehtaasta A siten, että emävesisäiliötä ei ollut. Emävesi pumpattiin suoraan haihduttamolle. Haihduttamolle menevästä virrasta, jossa oli siis vuorotellen kipsivettä ja ligniinilauttaa, osa kierrätettiin koko ajan takaisin HDS:ään.



Kuva 2. Tehtaan B HDS-erotin.

5. EROTTUMISEN AIKARIIPPUVUUS

HDS:ssä kierrätykset ja liikehdintä sekoittavat seosta melko paljon, ja vaikka pääosa öljystä saadaan talteen, emäveden eri osien erottuminen ei ole täydellistä. Ulos otettavassa virrassa on öljyä, ligniiniä, kipsiä ja vettä. Seistessä rauhallisissa oloissa osat erottuvat vähitellen. Pinnalle nousee vaihteleva määrä öljyä, ligniinkerros tiivistyy, alla oleva vesi kirkastuu ja kipsi laskeutuu pohjalle. Tämä tarjoaa mahdollisuuksia jatkokäsittelyprosessille. Sponttaanisesti erottuva öljy voidaan palauttaa HDS:ään, ja kipsi on helpompi erottaa, kun se ei ole seoksessa ligniinin kanssa. HDS:stä poistetun emäveden eri osien erottumisen aikariippuvuus on siksi hyvin keskeinen seikka hyvää käsittelytapaa etsiessä.

Emäveden eri osien erottumista tutkittiin tehtaalla pleksistä valmistetussa putkiselkeyttimessä. Laite koostui kahdesta sisäkkäisestä putkesta, sisempi 100 mm ja ulompi 200 mm halkaisijaltaan. Ulompi putki muodosti vaipan, jonka sisällä kierrätettiin kuumaa vettä lämpötilan pitämiseksi vakiona halutulla tasolla. Tutkimuksen suorittaminen tehtaalla oli tärkeätä, sillä sekä kipsi että ligniini+öljyosa muuttuvat vanhetessaan. Kipsin kidekoko kasvaa ajan mittaan, minkä vuoksi sen sedimentoitumisnopeus muuttuu. Siksi oli tärkeätä saada näyte välittömästi HDS:stä koelaitteeseen.

Kuvassa 3 on esitetty erottumiskokeissa käytetty laitteisto. Putkien oikealla puolella näkyvät näytteenottohanat.



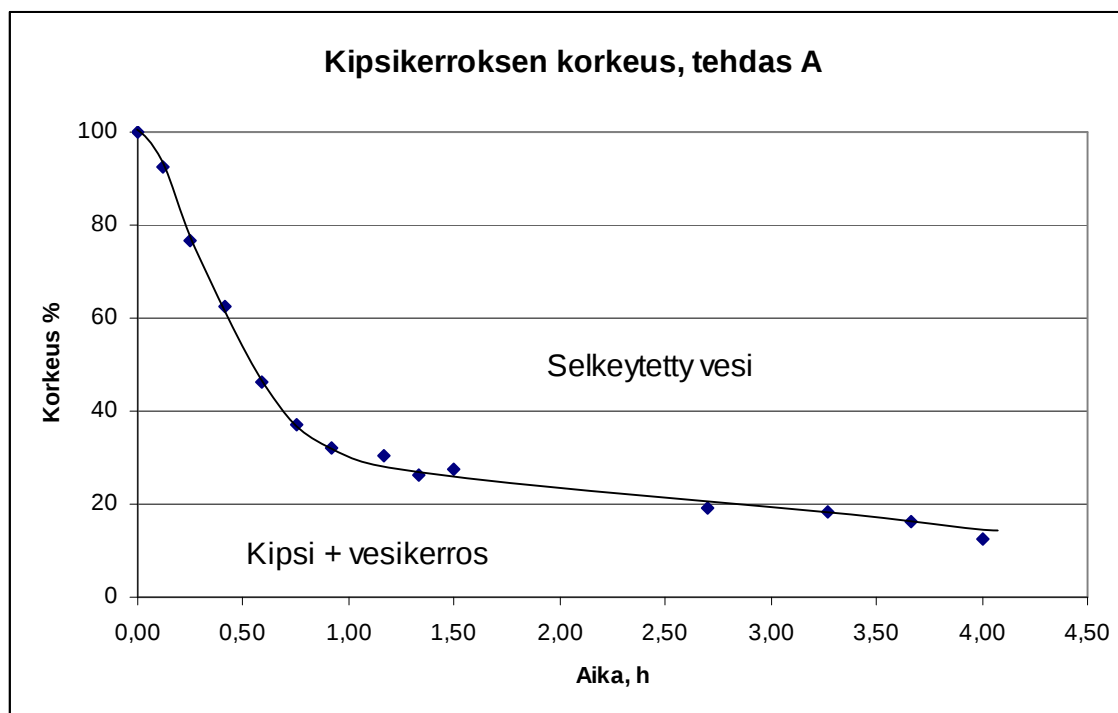
Kuva 3. Erottumisnopeuden tutkimuksiin käytetty laitteisto käytössä tehtaalla B.

Tehtas A

Tehtaiden järjestelmien eroista johtuen ei ollut mahdollista tehdä kokeita samalla tavalla molemmissa tehtaissa. Tehtaan A:n järjestelmässä olevan emävesisäiliön vuoksi edustavaa näytettä, jossa olisi sekä ligniinilauttaa että vettä ja kipsiä, ei voitu ottaa. Ulostulevan virran seossuhteet vaihtelevat koko ajan. Siksi keskityttiin tässä tehtaassa kipsin erottumisnopeuden tutkimiseen. Todettiin myös, että kun ligniinilautta ja kipsivesi tulevat erikseen ulos HDS:stä, ei ole tarkoituksenmukaista sekoittaa ne uudestaan

jatkokäsittely-prosessissa. On edullisempaa pitää ne erillään, ja viedä kumpikin omaan käsittelyynsä.

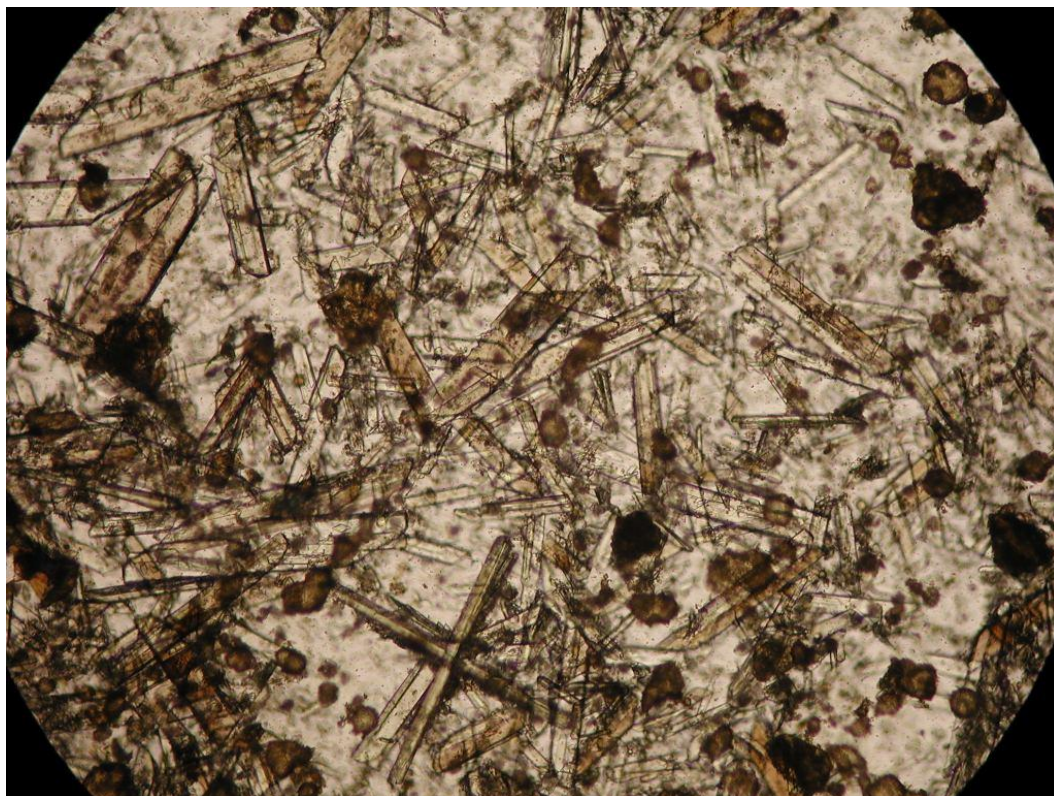
Valokuvia erottumisen eri vaiheista on koottu liitteeseen 1. Kuten valokuvista käy ilmi, kipsi ja vesi muodostivat varsin sakean seoksen. Kipsi, joka siis oli melko hienojakoinen, laskeutui melko hitaasti pohjaa kohti, muodostaen paksun patjan selkeyttimen alaosaan. Kuvassa 4 on esitetty asettuminen ajan funktiona.



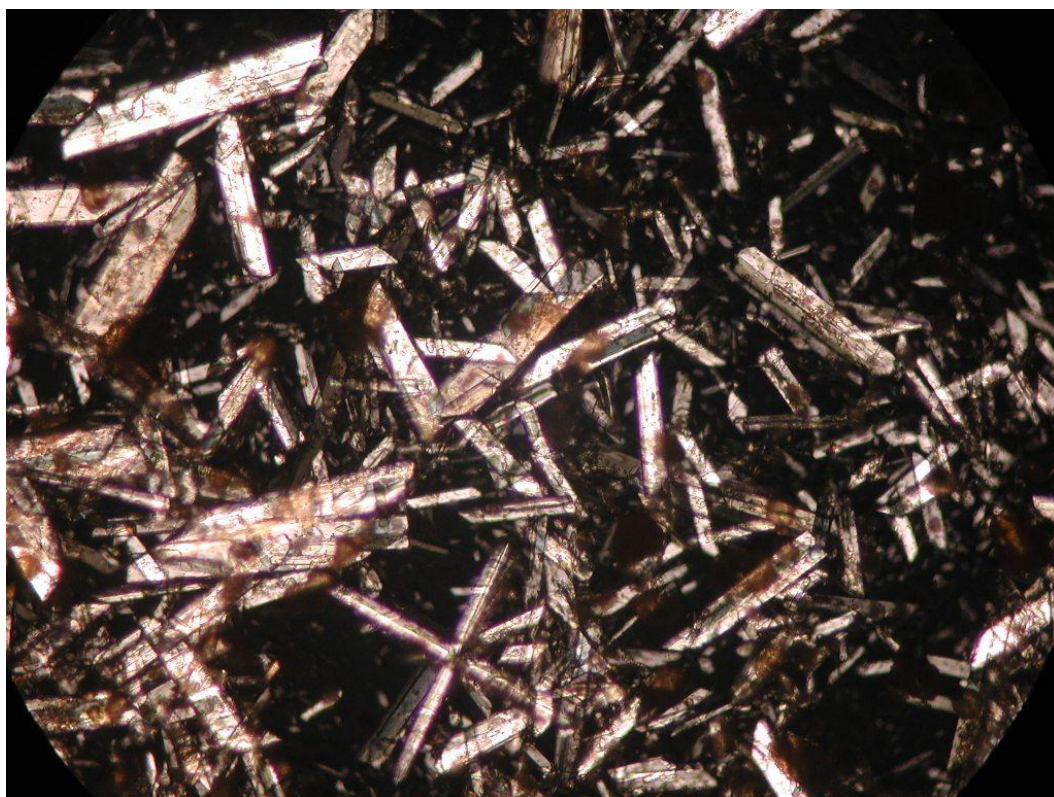
Kuva 4. Kipsin sedimentoituminen 2 m korkeassa pylväässä, tehdas A.

Kuvasta käy selvästi ilmi kaksi erillistä vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa kipsikiteet laskeutuvat vapaasti, tosin häiriten toisiaan. Tämä vaihe kesti noin tunnin. Toisessa vaiheessa kidepatja on muodostunut, ja kiteet muodostavat ilmeisesti paikalla seisovan rakenteen, jossa ne tukevat toisiaan. Patja tiivistyy silloin vain kidekasvun ja asettumisen kautta. Tämä vaihe kestää ilmeisesti hyvin pitkään. Lopullinen kipsin tilavuus on ainemäärän perusteella ainoastaan muutaman prosentin luokkaa.

Kuvissa 5 ja 6 on mikroskooppikuvia kipsistä normaalissa ja polarisoidussa valossa. Kipsin kidemuoto on hyvin pitkä ja kapea, ja tämä ilmeisesti aiheuttaa sen, että sakka ei sedimentoidu kovinkaan tiiviiksi.



Kuva 5. Kipsi.

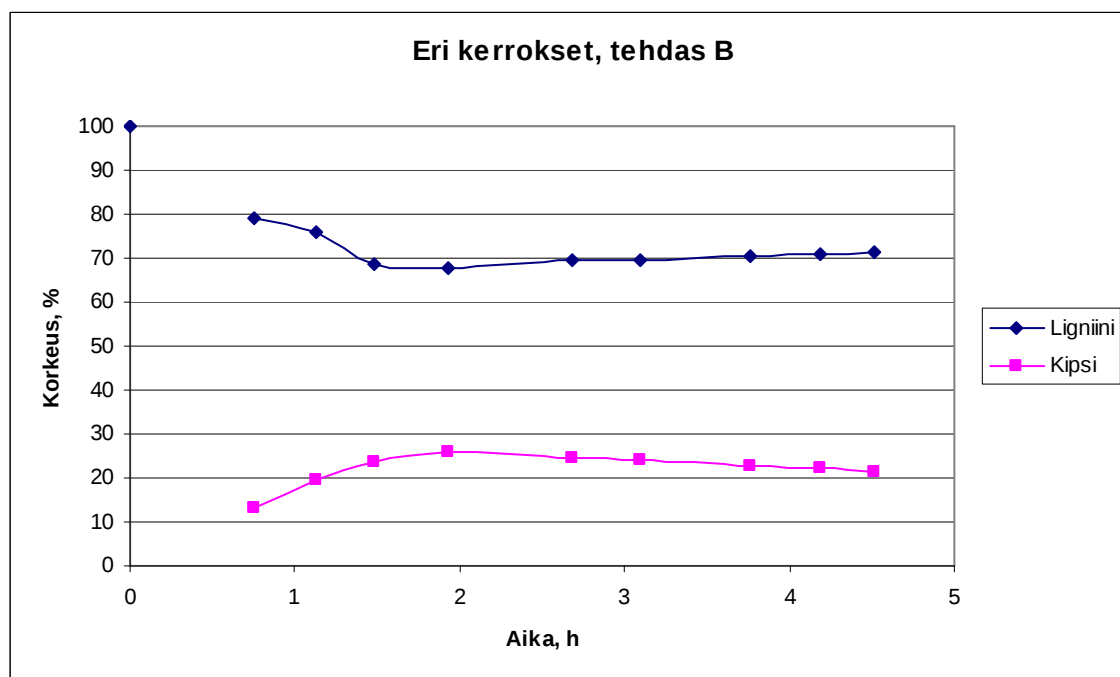


Kuva 6. Kipsi polarisoidussa valossa.

Tehdas B

Tehtaassa B otettiin näyte haihduttamolle menevästä virrasta silloin kun ligniini-poistoventtiili oli auki. Pienen kierron ja sekoittumisen vuoksi näytteessä oli kuitenkin myös kipsiä. Näin voitiin seurata erottumista kun oli sekä ligniini-osaa että kipsiä samanaikaisesti.

Valokuvia selkeytyskokeesta on koottu liitteeseen 2. Kuvassa 7 on piirretty eri kerroksien korkeus ajan funktiona. Koe erosi tehtaan A kokeesta siten, että kun samanaikaisesti ligniini+öljy liikkui ylöspäin, ja kipsi liikkui alaspäin, selviä rajakerroksia ei alussa näkynyt. Vasta vähitellen alkoi muodostua heikosti havaittavia rajapintoja. Keskiosa kirkastui, ja noin 2 h kohdalla ylä- ja alapatjojen paksuudet olivat maksimissaan. Tämän jälkeen kumpikin kerros alkoi tiivistyä, kuten kuvasta 7 käy ilmi.



Kuva 7. Kipsin sedimentoituminen ja ligniini-kerroksen nousu 2 m korkeassa pylväässä, tehdas B.

Tehtaiden A:n ja B:n tulokset antavat hieman erilaisen vaikutelman, joskin ero voi olla osittain näennäinen. Kun ligniini+öljyosa liikkui ylöspäin samanaikaisesti kun kipsi liikkui alaspäin, ei muodostunut samanlaista rajapintaa yläosaan kuin tehtaassa A. Pohjassa oleva kipsipatja erottui tehtaassa B siinä vaiheessa, kun se oli vielä kasvussa. Tällaista ei näkynyt tehtaassa A kokeessa, jossa rajapinta muodostui heti yläosaan, ja alkoi liikkua alaspäin, kipsin tiivistyessä.

Emäveden jatkokäsittelyprosessin kannalta on edullisinta että HDS:n ligniini-loukusta tulevaa poistovirtaa ja pohjasta tulevaa kipsivesivirtaa ei yhdistetä, kuten nykyisin, vaan viedään erikseen kumpikin omaan jatkokäsittelyyn. Virtoja on turhaa yhdistää, kun ainesosat on jo kerran saatu melko hyvin erilleen.

Sakka voidaan erottaa emävedestä laskeuttamalla se, mutta kuten tuloksista kävi ilmi, sakan tiivistyminen on melko hidasta. Jos viive on 3 ÷ 4 h, kipsikerros muodostaa noin 20 % kipsivesivirran tilavuudesta. HDS:n pohjasta poistettu kipsivesivirta on noin puolet koko emävesivirrasta, joten kipsikerros vastaa kyseisen laskeutusajan jälkeen noin 10 %

koko virrasta. Pääosa kipsistä voidaan näin saada kohtuullisen pieneen tilavuuteen, jonka jatkokäsittely ei vaadi isoja laitteita.

6. VESIOSAN PUHDISTAMINEN

Pääosa emäveden kipsistä on kiinteässä muodossa alaosaan muodostuvassa patjassa, mutta osa on kuitenkin vesikerroksessa, joko liuenneessa muodossa, orgaanisiin aineisiin kompleksoituneena tai kiteissä jotka ovat niin pieniä, että ne laskeutuvat hitaasti. Pitoisuus vesiosassa ei ole kovin suuri, mutta tilavuus on tehdasprosessissa merkittävä, ja haihduttamolle menevä kalsiummäärä on siten merkityksellinen.

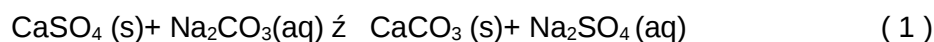
Vesiosasta määritettiin kalsiumpitoisuus heti tehtaalla tehdyn selkeytyskokeen yhteydessä, ja sen jälkeen kun näyte olisi seisonut muutamia vuorokausia. Ensimmäisessä tapauksessa näytteessä olivat mukana pienet hitaasti laskeutuvat kiintopartikkelit, myöhemmän määrittelyn edustaessa aidosti liuennutta kalsiumia. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Vesiosan kalsiummäärittelytulokset.

Näyte	Tehdas A mg/l	Tehdas B mg/l
Heti näytteenoton jälkeen	420	630
Stabiloitumisen jälkeen	330	530

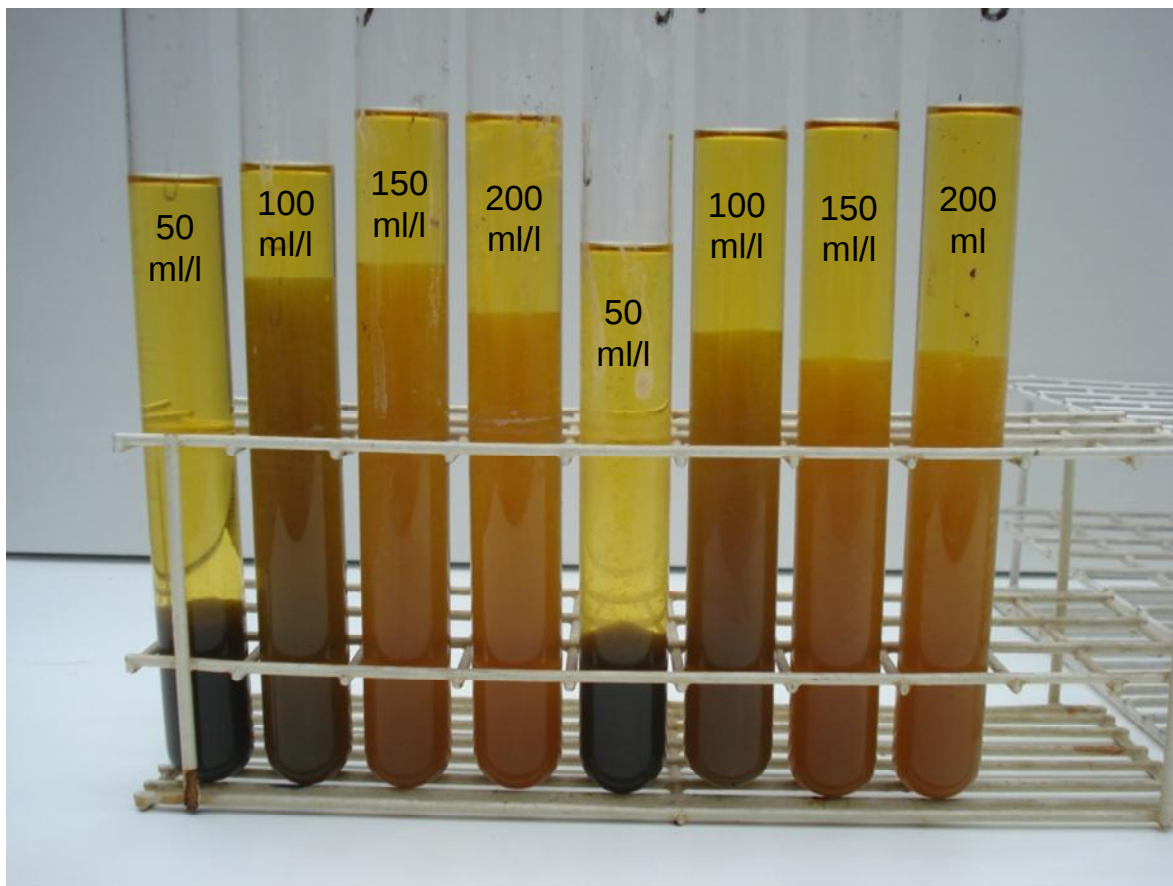
Heti otettujen näytteiden kalsiumpitoisuudet vastaavat kipsiksi laskettuina tehtaalla A 1,43 ja tehtaalla B 2,14 g/l kipsiä. Jos emäveden määrä on esim. 300 m³/vrk (keskikokoinen sellutehdas), ja kipsivesivirran osuus on noin puolet, tämä virta toisi haihduttamoon 200 ÷ 320 kg kipsiä vuorokaudessa liuenneessa muodossa tai pieninä partikkeleina. Ajan mittaan tällä määrällä on melko varmasti vaikutusta likaantumiseen. Vesiosan puhdistaminen vaikuttaa siksi varsin perustellulta.

Vesiosa voidaan puhdistaa saostamalla liuennut kalsium karbonaattina. Kalsium-karbonaatti on niukkaliukoisempi kuin kipsi, minkä vuoksi se saostuu. Saostus on lähinnä tehtävissä neutraloimalla liuos viherlipeällä. Reaktio on:



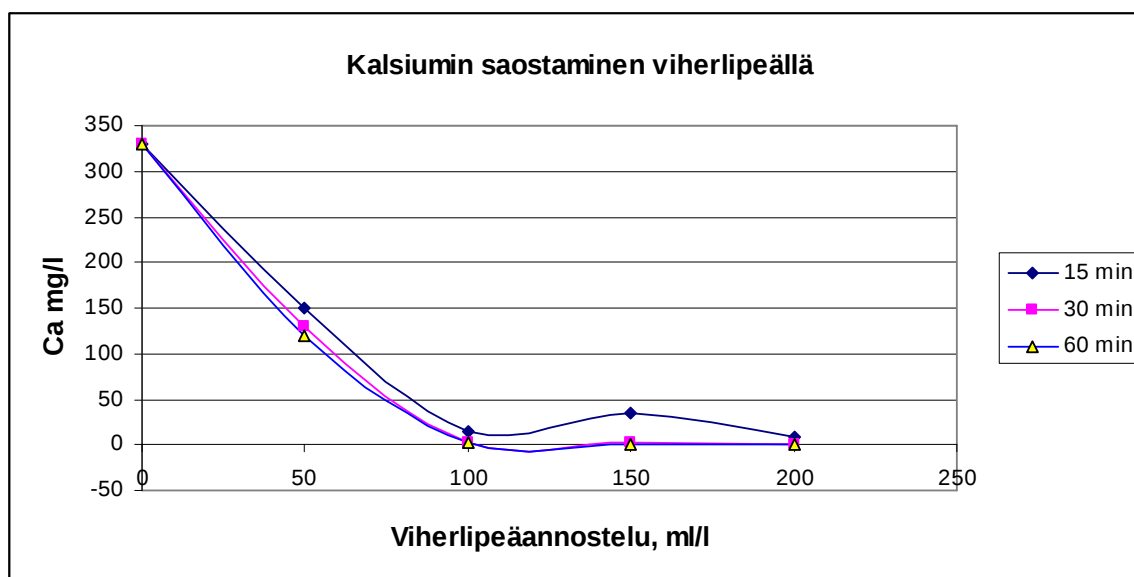
Tämä on siis sama reaktio joka tapahtuu haihduttamossa jos emävesi viedään laihaan lipeään, jolloin lämpöpinnat likaantuvat.

Vesiosan puhdistamiseksi liuenneesta kalsiumista tehtiin kokeita seuraavasti: pieni määrä vesiosaa siirrettiin koeputkeen, ja lämmitettiin vesihauteella. Lämpötila oli 85 °C. Lisättiin viherlipeää 50, 100, 150 ja 200 ml/l. Viherlipeä oli normaalivahvuista, eikä sitä analysoitu sen tarkemmin. Lämmitysaika vaihdeltiin välillä 15 ÷ 60 min. Näytteet otettiin ulos vesihauteesta, ja valokuvattiin sekä otettiin liuosnäyte. Kirkasteesta määritettiin kalsiumpitoisuus. Kuvasta 8 käy ilmi veden ulkonäkö saostuksen jälkeen. Analyysitulokset on esitetty kuvassa 9 ja taulukossa 2.



Kuva 8. Veden ulkonäkö saostuksen jälkeen, 85 °C, 30 ja 60 min.

Sakka oli hyvin flokkimaista ja melko huonosti asettuvaa. Sakan erottaminen esim. selkeyttämällä vaikuttaa vaikealta. Annostelulla 50 ml/l sakka laskeutui parhaiten, mutta myöhemmät analyysit osoittivat ettei saostuminen ollut täydellistä (ks. alla). Tällä annostelulla pH nousi 10:een, mutta kalsiumpitoisuus jäi liian suureksi.



Kuva 9. Kalsiumpitoisuuden riippuvuus viherlipeäannostelusta ja ajasta.

Taulukko 2. Kalsiumpitoisuudet.

Viherlipeäannostelu ml/l	Aika		
	15 min	30 min	60 min
0	330	330	330
50	150	130	120
100	15	2,7	2,0
150	35	3,0	1,4
200	8,0	1,4	0,8

Annostelulla 100 ml/l pH nousi 12:een. Tuloksista käy ilmi, että tämä riitti saostamaan kalsiumin melko täydellisesti. Suuremmilla annosteluilla pH nousi noin 14:aan, mutta saostumisen ollessa jo melko täydellinen, se ei tuonut lisää hyötyä. Aika 15 min osoittautui liian lyhyeksi, ja saostuminen oli kaikilla annostuksilla epätäydellinen (ks. kuva 9). Vaadittava aika näyttää olevan noin 30 min. Pitoisuuksia alueella 0,8 ÷ 3,0 mg/l on pidettävä erittäin hyvinä.

Koe osoitti että vesi saadaan hyvin puhdistetuksi liuenneesta kalsiumista, mutta että sakan flokkimaisuus vaikeuttaa sen poistamista kokonaan. Kuitenkin kalsium lienee tehty haitattomaksi, sillä se ei ole enää liuenneena, vaan karbonaattina, joka lienee stabiili myös laihassa lipeässä. Näin likaantumisriski lienee poistettu, ja vesi voidaan todennäköisesti viedä turvallisesti haihduttamon peräpäähän. Asia voitaisiin vielä varmistaa määrittämällä liuenneen kalsium mustalipeässä haihdutuslinjaa pitkin, kun syötetään puhdistettua kipsivettä, ja seuraamalla jos se osoittaa saostumisen merkkejä.

Tehtiin myös koe, jossa tehtaalla tehdystä selkeytyskokeesta otettu kipsikerros sekoitettiin suoraan viherlipeän kanssa. Tässä tapauksessa siis kiinteä kipsi muutetaan karbonaatiksi viherlipeän avulla. Lipeän kulutus oli odotetusti suurempi, 83 ml/l ei vielä riittänyt nostamaan pH:ta yli 12. Koko kipsikerroksen muuttaminen karbonaatiksi olisi mahdollinen ratkaisu, jolla voidaan viedä se takaisin haihduttamoon ilman likaantumista. Tarvittava lipeäannos ja reaktioaika olisi vielä tarkennettava uusilla tutkimuksilla. Ratkaisun hyöty olisi se, ettei selkeytystä tarvittaisi lainkaan, vaan voitaisiin pienessä reaktorissa tehdä kipsi vaarattomaksi.

7. LIGNIINILAUTAN KOOSTUMUS JA RAKENNE

Ligniinilautan koostumuksen tunteminen ja rakenteen ymmärtäminen on olennaisen tärkeitä kun kehitetään menetelmää mäntyöljyn talteenottamiseksi.

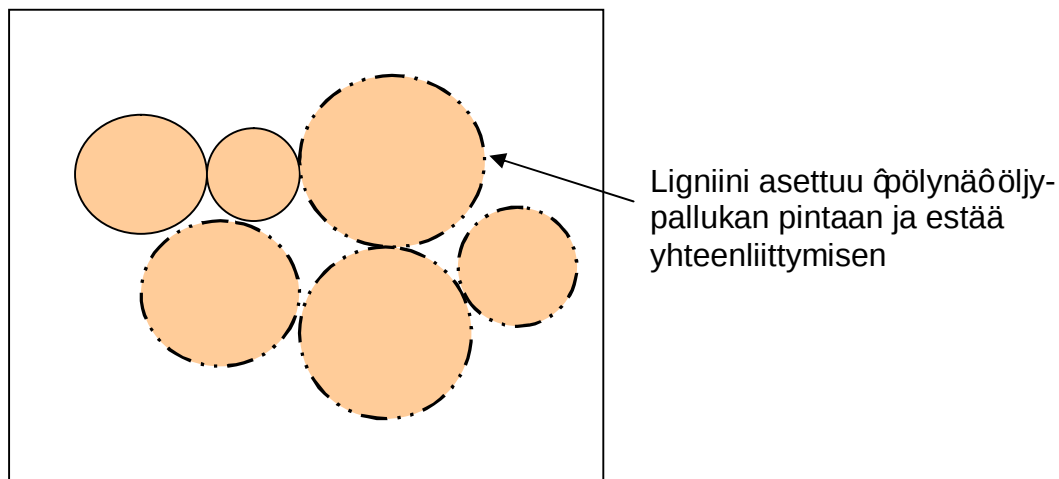
Ligniiniöljystä otetun virran koostumus luonnollisesti vaihtelee ajan ja olosuhteiden mukaan. Tutkituissa näytteissä saatiin analyysien ja jälkeensä erottuneen öljymäärien perusteella taulukossa 3 esitetyt koostumukset.

Taulukko 3. Ligniinilautan koostumukset

Komponentti	Tehdas A %	Tehdas B %
Mäntyöljy	56,3 (38,2)*	54,5 (27,0)*
Ligniini	3,6	2,3
Vesi	35,8	34,8
Kipsi ja liuenneet suolat	4,3	8,4

* Sponttaanisesti erottuva pitkän ajan kuluessa.

Alustavissa aikaisemmissa mikroskooppitarkasteluissa oli tultu siihen tulokseen, että ligniinilautta koostuu pienistä öljypalloista, joiden yhteenliittyminen yhtenäiseksi kerrokseksi estyy siksi, että ligniinihiukkaset tarttuvat niiden pintaan. Tämän rakenteen verifioimiseksi kerätyt näytteet tutkittiin tarkemmin mikroskoopilla.

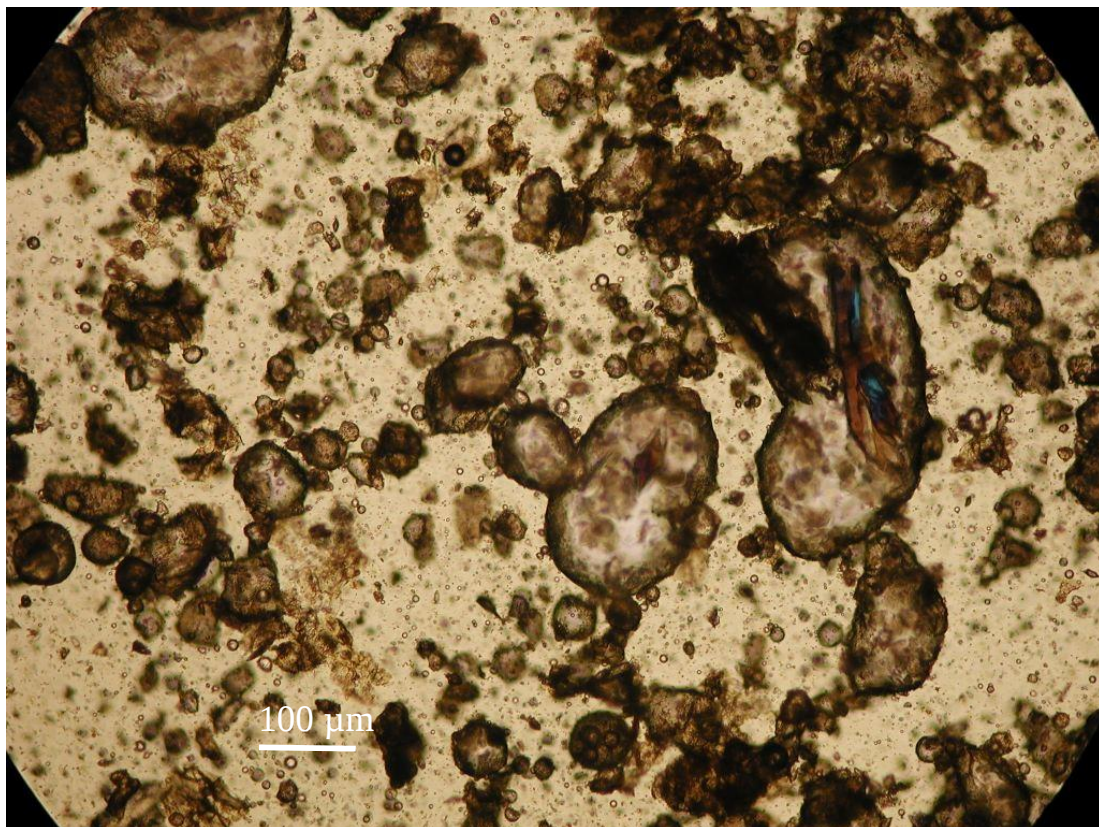


Kuva 10. Ligniinilautan rakenne.

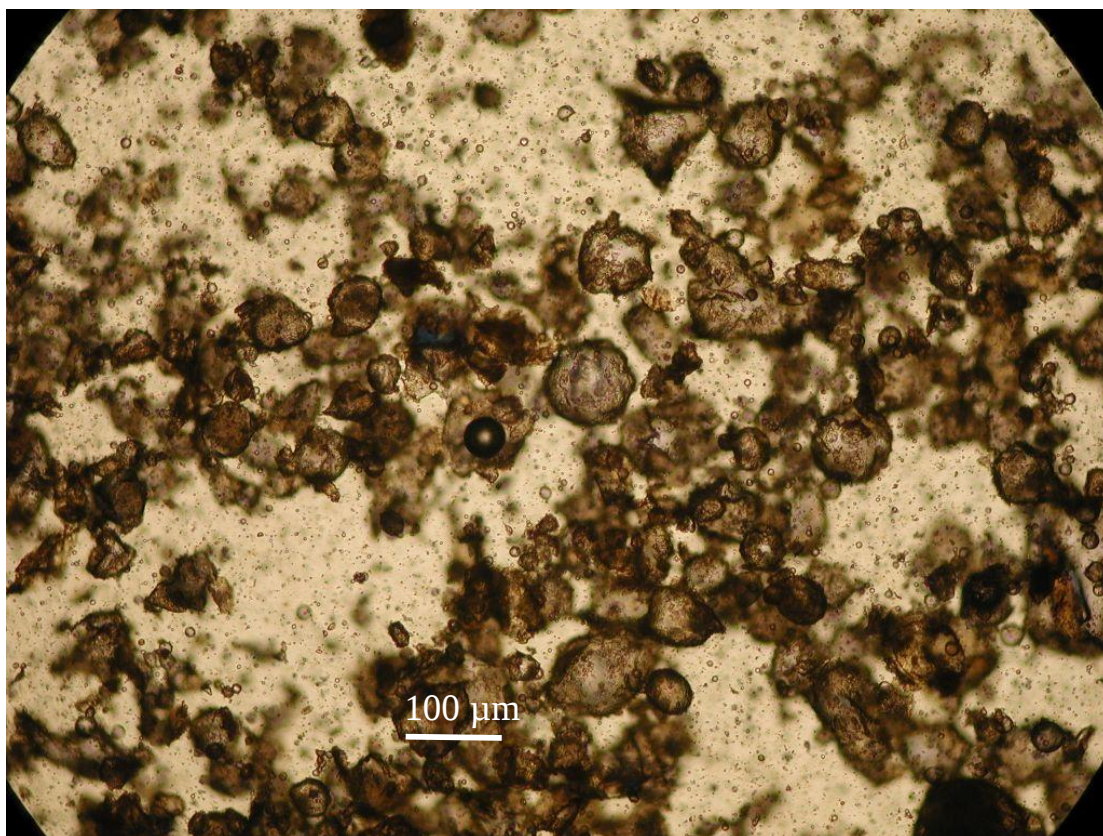
Tehdas A

Kuvista 11 ñ 12 käy ilmi ligniinilautan rakenne. On selvästi nähtävissä öljypalloja, joiden pinnassa on kiintoainetta, ilmeisesti ligniiniä. Kuvista 13 ja 14, jotka on otettu suuremmassa suurennoksessa (400X), käy ilmi ligniinin hiutalemainen rakenne. Hiutaleet tarttuvat litteällä sivullaan öljypallon pintaan, joka näin estyy liittymästä muihin palloihin. Tämä selittää miksi niin pieni ligniinipitoisuus, ainoastaan muutamia prosentteja, pystyy estämään öljyä nousemasta. Pallojen välinen tila on pääasiassa veden täyttämä.

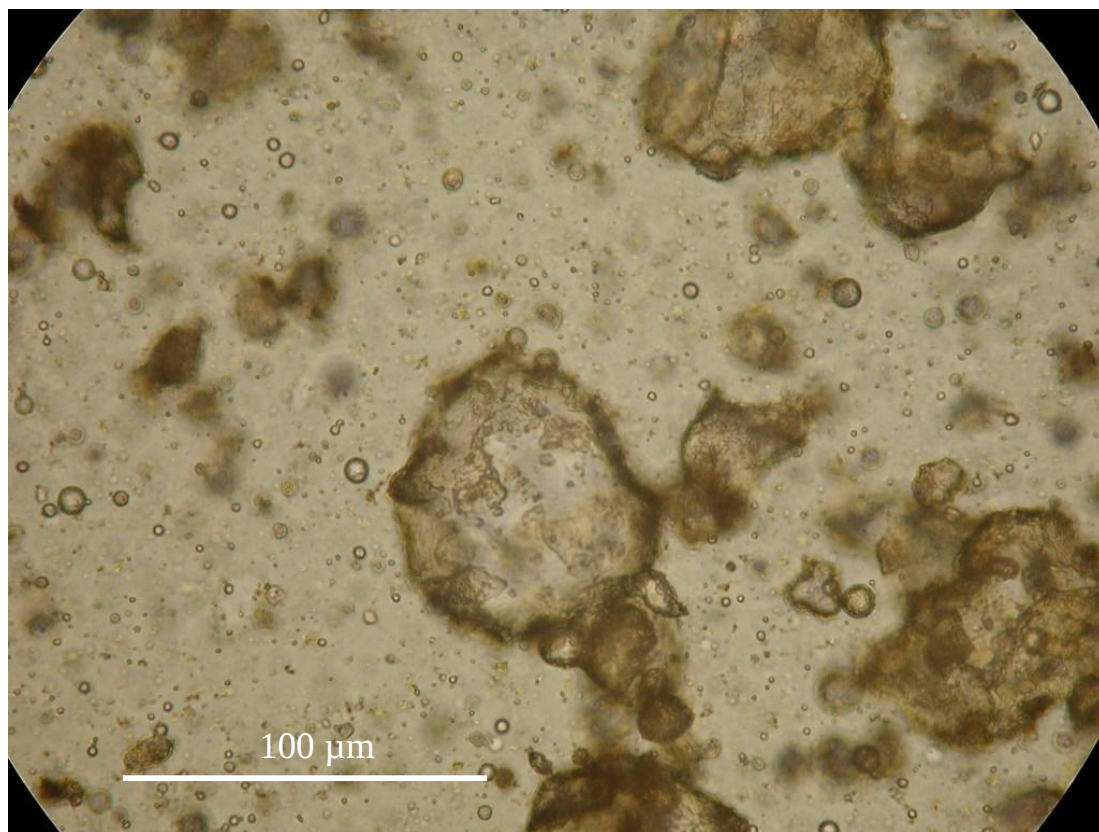
Ajan mittaan osa öljypalloista liittyvät esteestä huolimatta yhteen. Tämä ilmenee siten, että seistessä rauhallisissa oloissa ligniinilautasta erkanee öljykerros. Öljyn määrä vaihtelee, tehtaassa A se oli suurempi kuin tehtaassa B. Erottuminen jatkui hyvin pitkään, useita viikkoja, kun näytteet seisoivat huonelämpötilassa. HDS:ssä viive on verraten lyhyt, ja tapahtuu vielä sekoitusta, minkä vuoksi erottuminen on epätäydellistä.



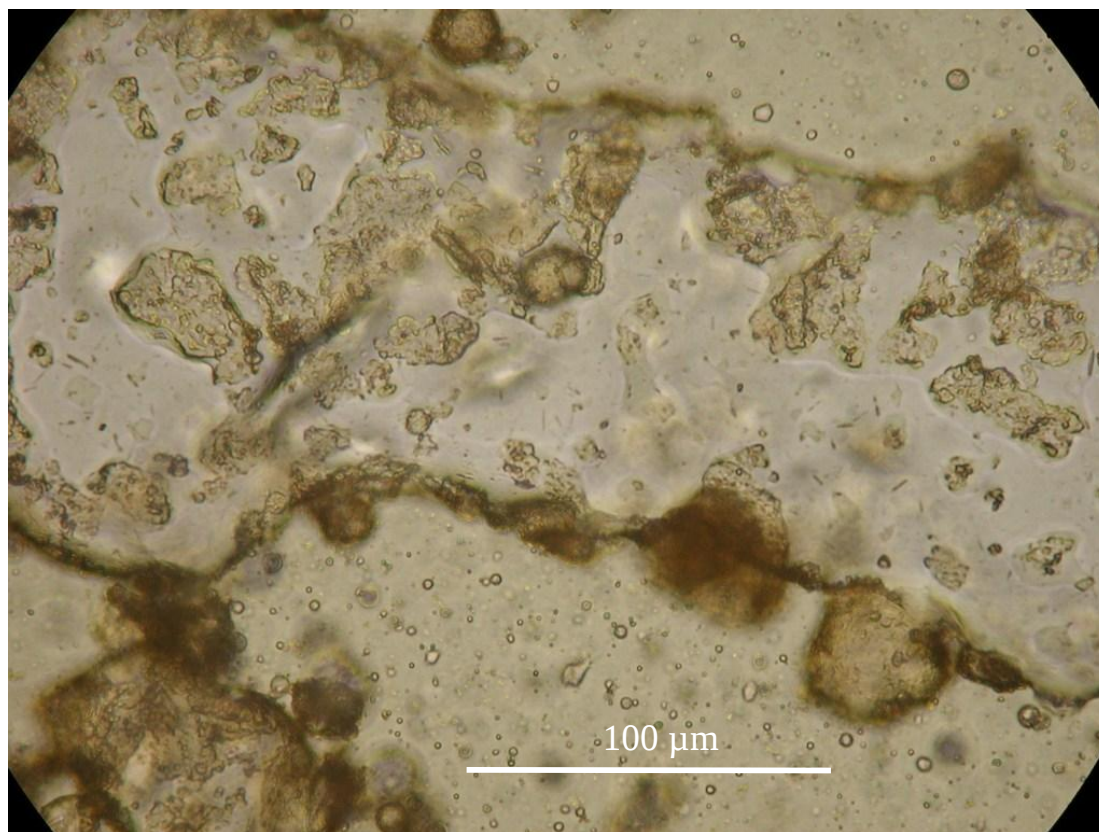
Kuva 11. Tehtaan A ligniinilautta.



Kuva 12. Tehtaan A ligniinilautta.



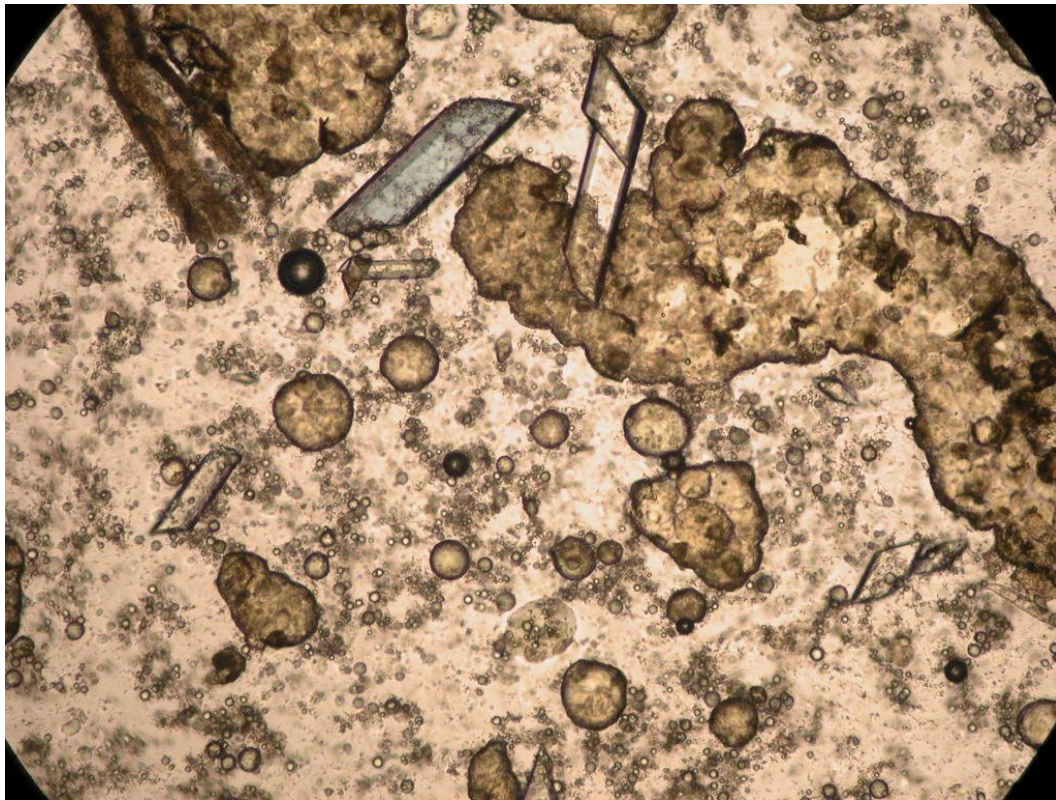
Kuva 13. Tehdas A, ligniinihiutaleita öljypartikkelin pinnassa (400x).



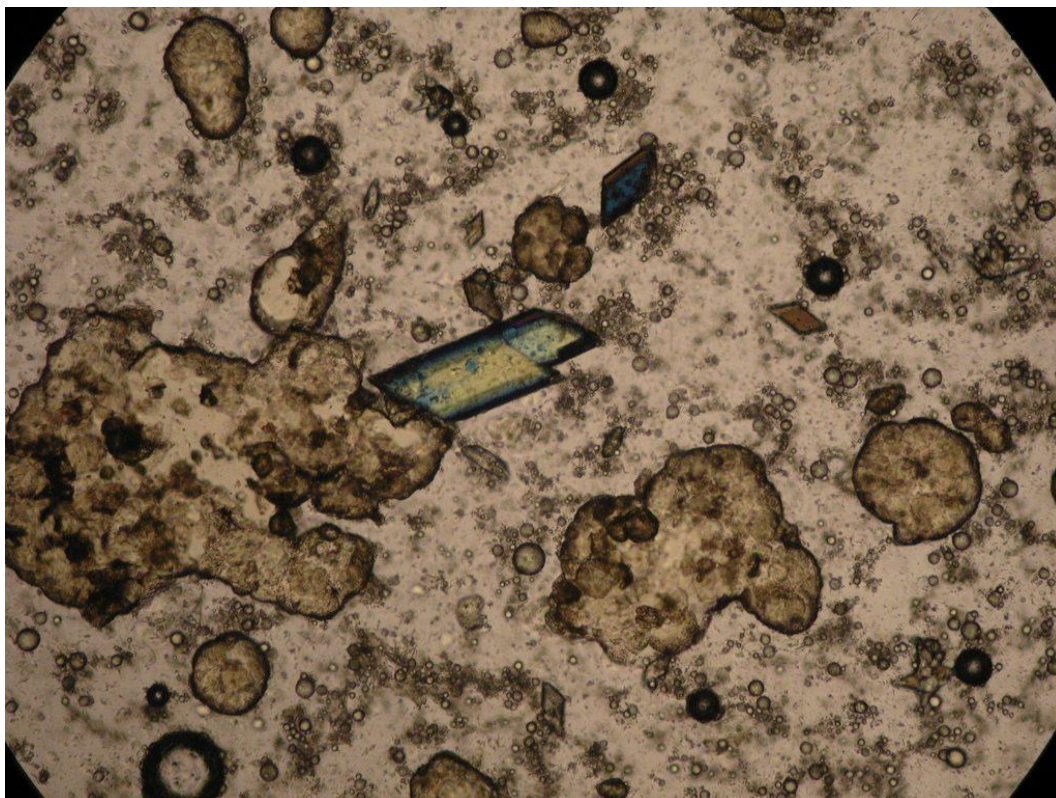
Kuva 14. Ligniiniipölyn hiutalemainen rakenne (400x).

Tehdas B

Tehtaassa B öljypallot ja kimpaleet olivat hieman suurempia kuin tehtaassa A. Kuvissa 15 ja 16 on mikroskooppikuvia tehtaan B näytteistä.



Kuva 15. Tehtaan B ligniinilautta.



Kuva 16. Tehtaan B ligniinilautta.

Öljyn nousemista saattaa haitata myös se, että se tarttuu kipsihiukkasiin. Yhdistetyn hiukkasan tilavuuspaino voi silloin kohota niin suureksi, ettei se nouse pintaan, tai jopa laskeutuu alaspäin.

HDS:ssä saantoa verottava seikka näyttää olevan se, ettei painovoima ole riittävän voimakas pakottamaan öljypalloja liittymään yhteen ligniiniesteen läpi.

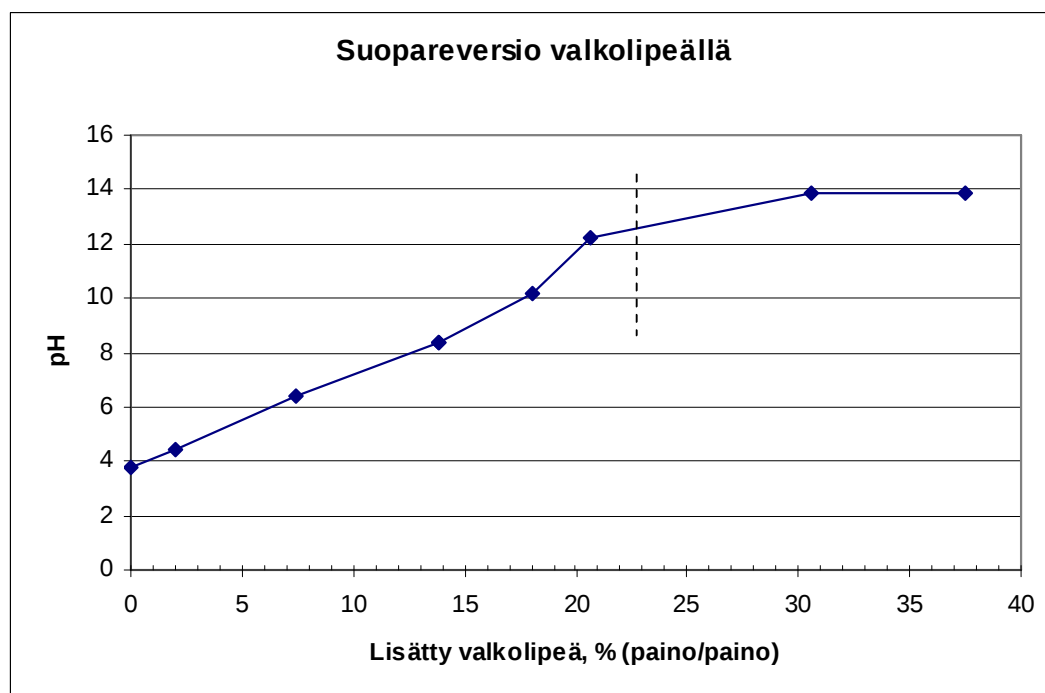
8. LIGNIINILAUTAN KÄSITTELY

Ligniinilautan eli ligniini + öljyosan käsittelyn tarkoituksena on murtaa lautan rakenne, ja saada öljypallot liittymään yhteen yhtenäiseksi faasiksi, joka on mahdollista erottaa vedestä ja kipsistä. Mahdollisina menetelminä pidettiin ligniinin uudelleen liuottamista lipeällä, painekuumennusta, pallon pintajännityksen muuttamista dispergointiaineilla sekä uuttamista polttoöljyyn. Näistä ainoastaan ligniinin uudelleen liuottaminen voidaan odottaa pitävän mäntyöljyn laadullisesti hyvänä. Muilla menetelmillä tarkoituksena on ensisijaisesti polttoaineen tuottaminen, joka soveltuu käytettäväksi esim. meesauunissa.

8.1 Ligniinin liuottaminen lipeällä

Nostamalla pH, ensisijaisesti valkolipeällä, voidaan liuottaa öljypallojen yhteen liittymistä haittaava ligniini. Samalla tapahtuu mäntyöljyn reversio, ts. mäntyöljystä muodostuu uudelleen suopaa. Suopa voidaan viedä takaisin mäntyöljykeittoon hapotettavaksi, ja ligniini, joka nyt on liuenneessa muodossa, voidaan palauttaa lipeän mukana haihduttamolle.

Suoritettiin koe, jossa valkolipeää lisättiin asteittain tehtaan A ligniinilauttaan. Valkolipeän kulutuksen seuraamiseksi mitattiin pH joka lisäyksen jälkeen. Kuvassa 17 on esitetty pH:n muutos valkolipeälisäyksen funktiona.



Kuva 17. pH lisätyn valkolipeän funktiona.

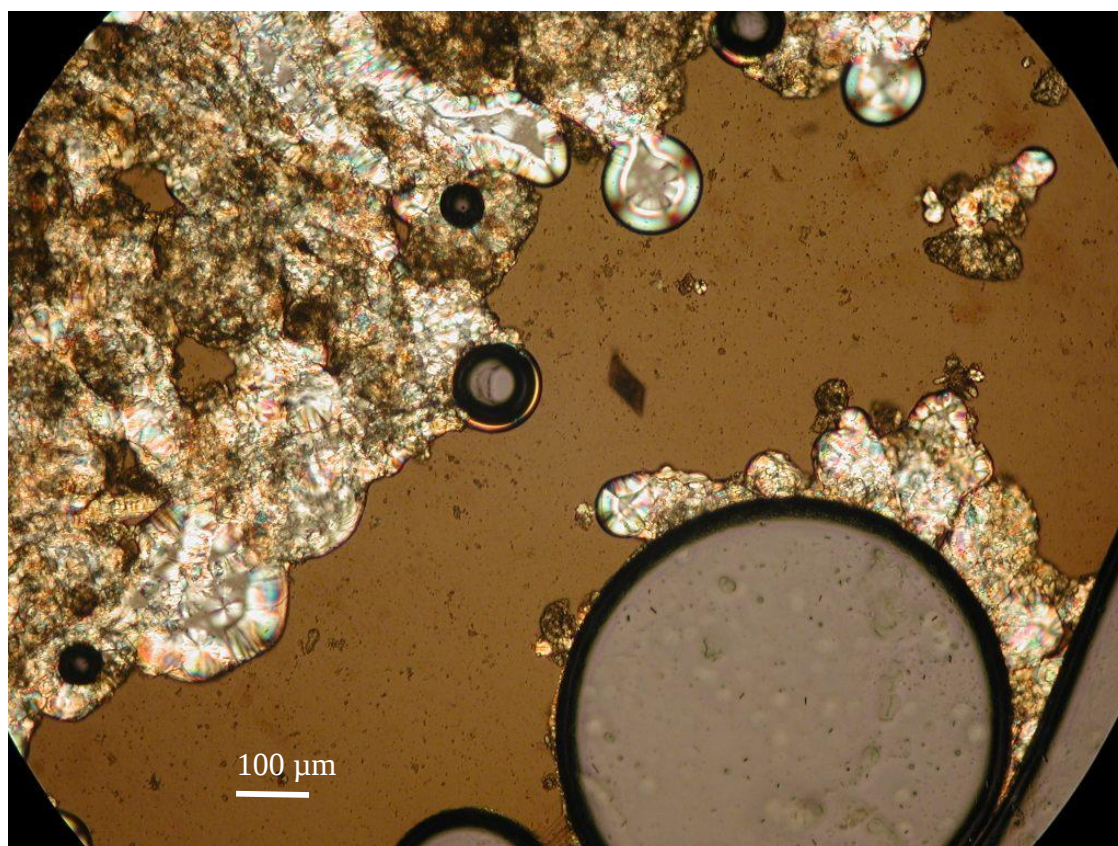
Öljyn muuttumista suovaksi seurattiin tarkastelemalla syntynyt seos mikroskoopilla. Kun käytetään polarisoitua valoa, reaktion etenemistä voidaan havaita, sillä suopa polarisoi, öljy taas ei. Tämä käy ilmi kun verrataan kuvat 11 ja 12 kuviin 18 - 20.

Noin pH:ssa 8 oli selvästi nähtävissä suopareversiota. pH:ssa 10 suurin osa öljystä oli muuttunut suovaksi, mutta reaktion loppuun viemisen varmistamiseksi lienee parasta nostaa pH noin 12:aan. Tässä kohdassa valkolipeän kulutus oli 20 ñ 25 % ligniinilautan painosta.

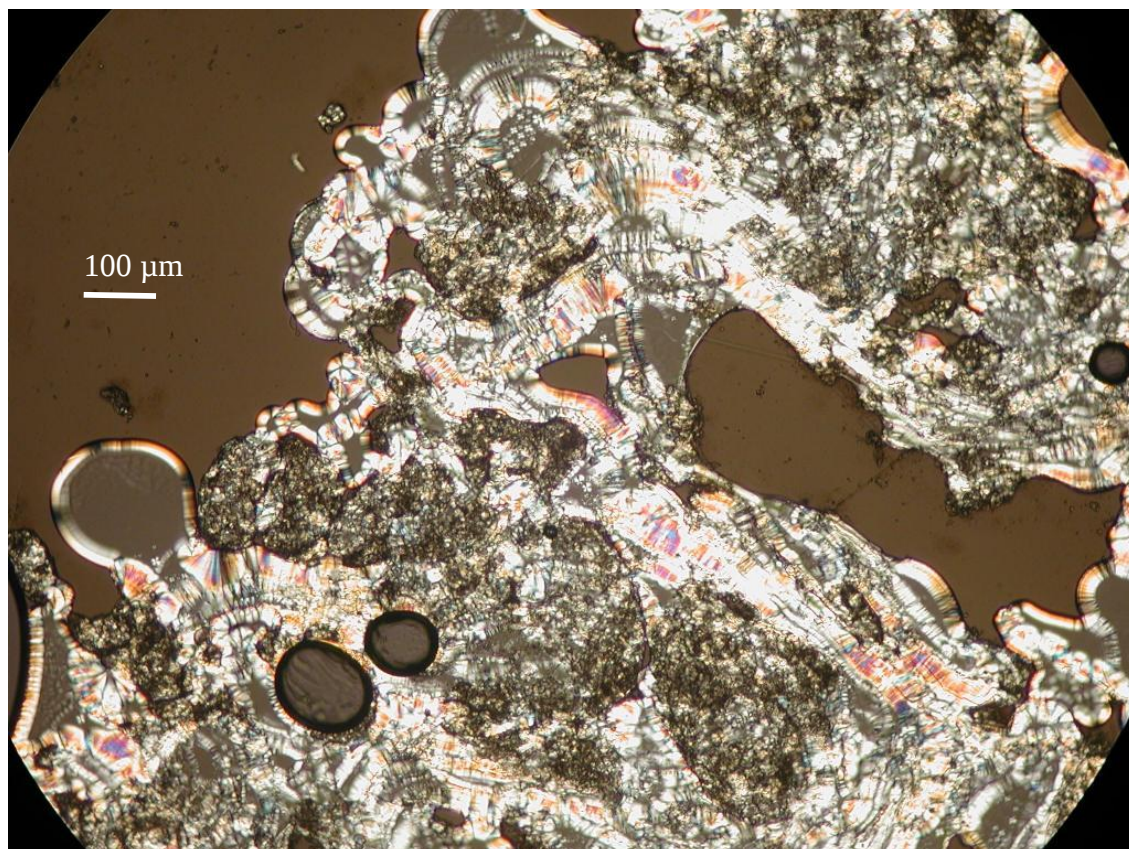
Kun tarvittava valkolipeämäärä oli saatu selville, tehtiin koe jossa koko lipeämäärä lisättiin yhdellä kerralla. Todettiin että syntävä suopa oli silloin edullisemmassa muodossa, sillä se muodosti suuria yhtenäisiä kimpaleita, kun se ensimmäisessä kokeessa muodosti pienempiä partikkeleita. Suuret yhtenäiset kimpaleet nousevat paremmin ylöspäin, ja ovat siksi edullisempia. Tästä syystä on siis edullisempaa nostaa pH yhdellä kerralla riittävän ylös. Silloin voidaan minimoida suovan kulkeutumista takaisin haihduttamolle, ja maksimoida prosessin hyötysuhde.

Kuvista 18 - 20 käy ilmi suopakimpaleiden muoto. Kuvat otettiin osittain polarisoidulla valolla, jolloin sekä suopa että lipeä tulevat näkyviin. Suopa-alueet ovat laajoja ja yhtenäisiä, ja nousevat siksi hyvin. Alueiden välissä näkyy hyvin vähän pieniä suopahiukkasia, jotka ovat liian pieniä noustaakseen vaan seuraavat lipeää. Tästä syystä voidaan päätellä, että suopa voidaan saada talteen lähes täydellisesti.

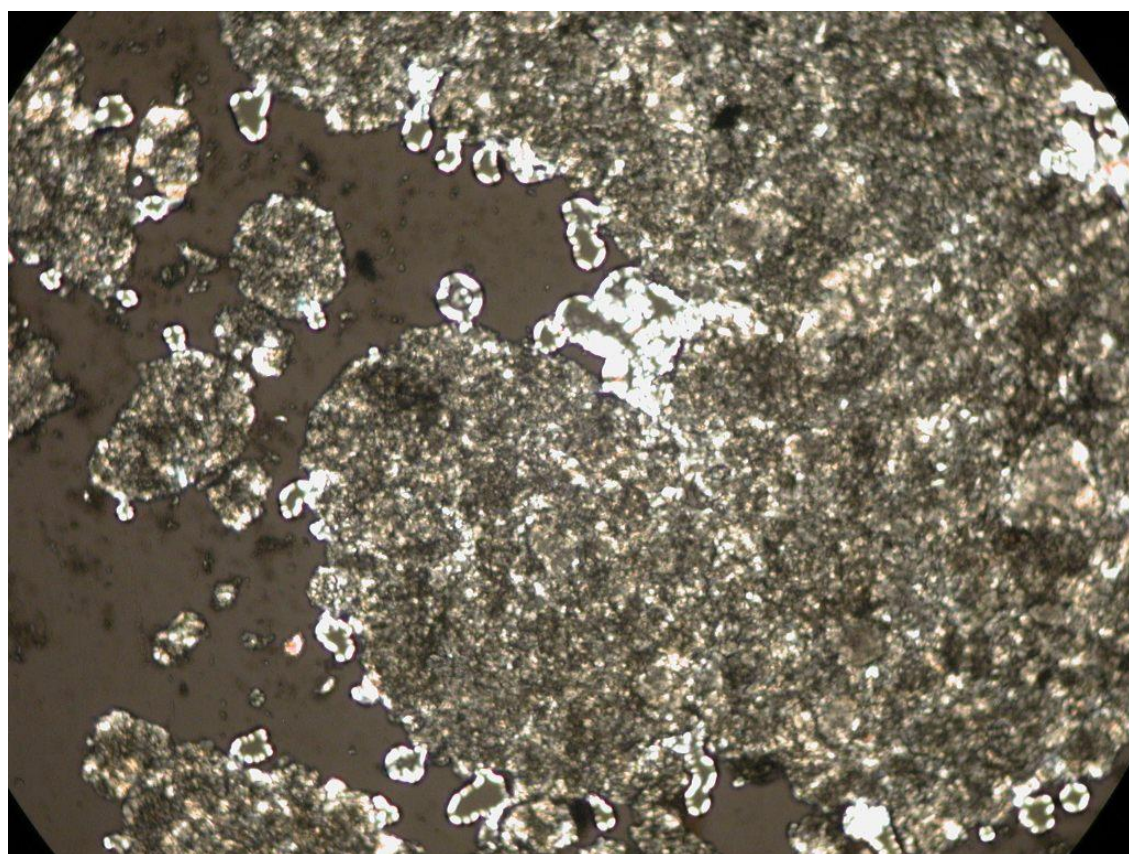
Kuvissa 18 ja 19 olevat ruskeat alueet ovat uutta muodostunutta ömustalipeää johon ligniini on liuennut. Kokeessa voitiin myös todeta tuttu mustalipeän tumma väri.



Kuva 18. Suopareversiolla tuotettu suopa, tehdas A. Puolipolarisaatio (100x).



Kuva 19. Toinen suopakimpale, tehdas A. Puolipolarisaatio (100x).



Kuva 20. Suopareversiolla tuotettu suopa, tehdas B. Puolipolarisaatio (100x).

Kuvassa 20 on tehtaan B suopa vastaavan kokeen jälkeen (havu + koivu). Suopa näyttää eriliselta, mutta myös tässä kimpaleet ovat laajoja ja yhtenäisiä.

Ligniinin liuottaminen valkolipeällä todettiin olevan varsin toimiva prosessi, jonka avulla voidaan saada talteen ligniinilautassa oleva mäntyöljy.

8.2 Painekeumennus

Painekeumennuksessa ajatuksena on se, että ligniinilautan rakenne murtuisi, kun paine kohotetaan samalla kun öljyn viskositeetti alennetaan lämpötilaa nostamalla. Myös ligniini voi käsittelyssä muuttua. Painekeumennuksessa mäntyöljyn laatu heikkenee korkean lämpötilan takia, johtuen rasvahappojen ja ñalkoholien esteröitymisreaktiosta (happoluku). Ligniini ei luonnollisesti häviä tässä käsittelyssä, vaan liikkuu edelleen mäntyöljyn seassa, mikä myös heikentää tämän laatua. Näistä seikoista johtuen painekeumennuksella saatu tuote lienee ensisijaisesti polttoaine.

Polttoaineen tuottamisessa olennaista on se, että vesipitoisuus saadaan niin pieneksi, ettei se merkittävästi alenna tuotteen lämpöarvoa. Tämä tarkoittaa sitä, että öljypallojen välinen tila, joka ligniinilautassa on veden täyttämä, saadaan poistettua. Ligniinin lämpöarvo tulee hyödynnetyksi, joskaan tämän merkitys ei ole kovin suuri.

Kokeet suoritettiin siten, että noin 100 g ligniinilauttaa siirrettiin teräsaautoklaaviin. Autoklaavi pantiin lämpökaappiin, joka oli ennalta keumennettu haluttuun lämpötilaan. Lämpökäsittely jatkettiin halutun ajan. Koska autoklaavin lämpeneminen kestää jonkin aikaa, näyte ei luonnollisesti koe koko käsittelyaikaa säädetyssä lämpötilassa. Lämpötilan mittaaminen näytteen sisällä ei ollut mahdollista käytettävissä olleessa laitteistossa. On tosin myös otettava huomioon, ettei lämpötila tehdasprosessissakaan nouse aivan hetkessä. Koko käsittelyaika vaihdeltiin alueella 1 ñ 3 h. Koska tehdasprosessissa on pysyttävä järkevien aikapuitteiden sisällä, käsittelyaikaa ei haluttu pidentää, vaikkakin on oletettavissa että sen vaikutus olisi edullinen. Syntynyttä painetta voidaan arvioida veden höyrypaineen perusteella, mutta varsinkin korkeissa käsittelylämpötiloissa haihtuvat orgaaniset komponentit vielä lisäävät painetta.

Lämpötilan ollessa riittävä, käsittelyssä muodostui hyvä yhtenäinen öljyfaasi, joka erottui vedestä. Kuvassa 21 on valokuva näytteestä, joka käsiteltiin 180 °C:ssa 3 h (tehdas A). Muodostunut mäntyöljy oli juokseva, hyvin öljymäinen ja helposti pinnalle nouseva. Samanaikaisesti muodostui kuitenkin hiekkamainen puuro, joka koostui kipsistä, ligniinistä ja öljystä. Osittain öljy erottui tästä puurosta valumalla, mutta erottuminen ei ollut täydellistä. Teknisessä prosessissa tähän puuroon on kiinnitettävä huomiota. Edullisinta olisi saada se sekoitettua muun öljyn kanssa, niin että se liikkuisi tämän mukana polttoon.

Erityisesti korkeissa lämpötiloissa muodostui haisevia kaasuja. Painekeumennus on siksi tehdasprosessissa liitettävä hajukaasujen keräilyyn.

Tehtaiden A ja B näytteet käyttäytyivät käsittelyssä hyvin samanlaisesti, eikä merkittäviä eroja havaittu.

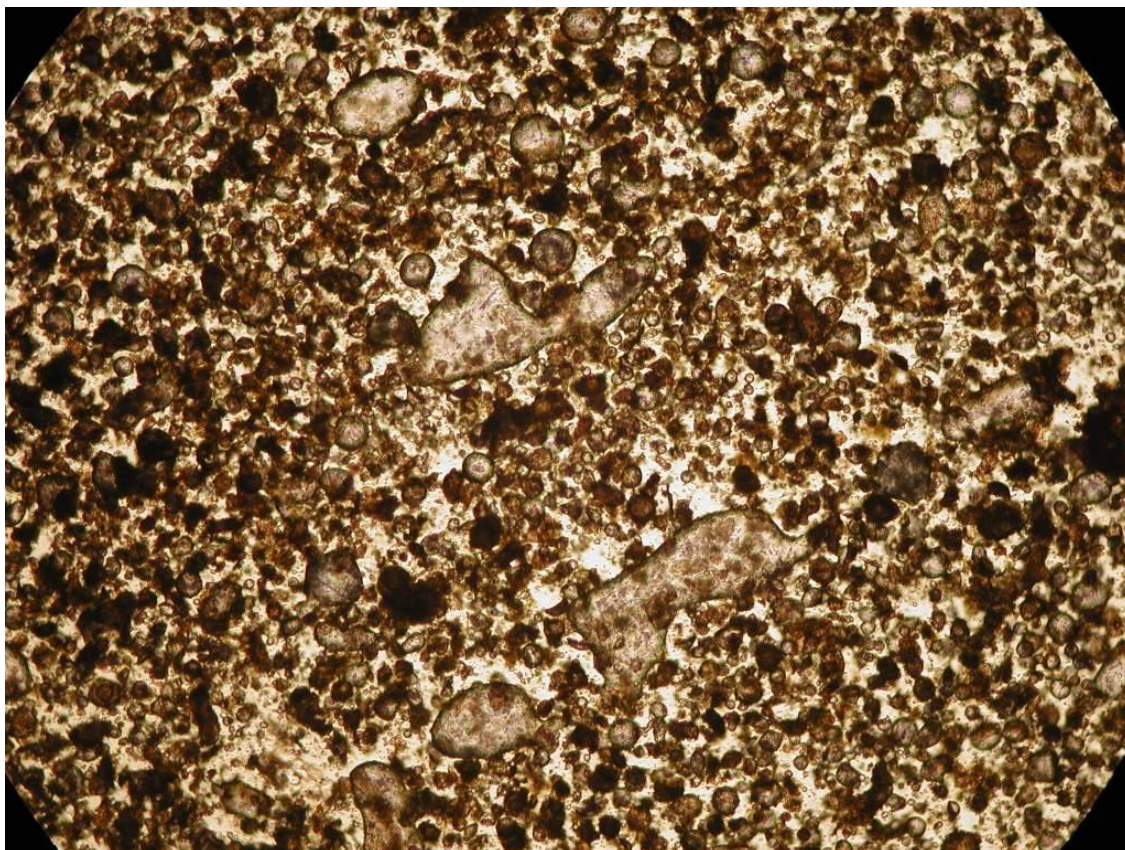


Kuva 21. Ligniinilautasta muodostunut öljy ja ligniini-kipsipuuro.

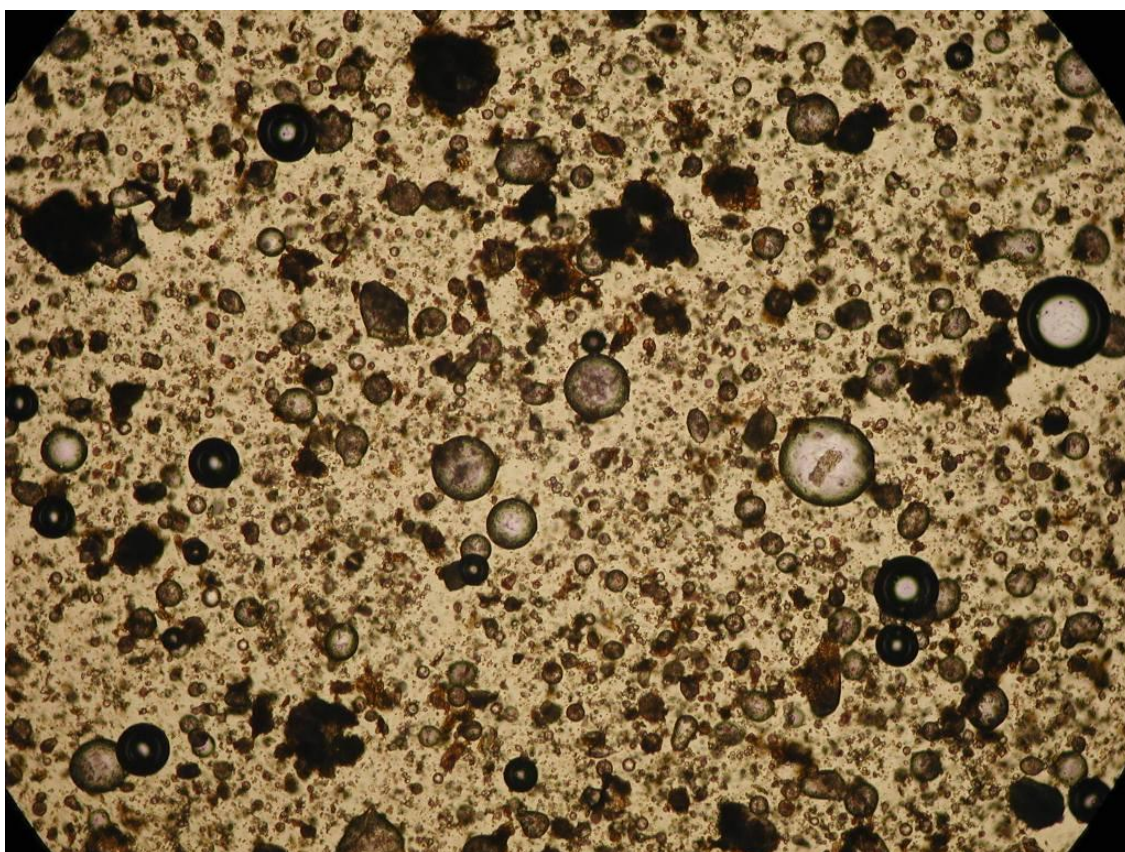
Pinnalle kertyvää öljy+ligniiniosaa tutkittiin mikroskoopilla. Kuvista 22 - 25 käy ilmi muodostuneen kerroksen rakenne tehtaan B näytteestä (havu + koivu). Kuvat otettiin 100x suurennuksessa. Pallot, joissa on paksu musta ulkoraja, ovat ilmakuplia.

Voidaan todeta, että 3h 120 °C:ssa ligniinilautan pallomainen rakenne on edelleen säilynyt. Mahdollisesti on havaittavissa öljypallojen yhteensulamista paikoittain. Käsittelyssä 3h 140 °C:ssa on tapahtunut selvää yhteensulamista. Öljypalloja on kuitenkin vielä melko paljon jäljellä. Näyttää siltä, että öljypallojen välinen veden täyttämä tila on pääasiassa hävinnyt. On mahdollista että vesi esiintyy nyt pyöreissä palloissa. Pääosa aineesta on nyt öljymäistä faasia, jonka sisällä kuitenkin on ligniinin peittämiä öljypalloja. Lämpötila näyttää edelleen olevan liian alhainen. On myös otettava huomioon, ettei tehdasprosessissa kaikki reaktorin alueet välttämättä koe aivan samaa lämpötilaa, vaan jos on kylmempiä kohtia, niin tulos voi olla epätäydellinen. Siksi lienee parempaa nostaa käsittelylämpötilaa edelleen. 160 °C:ssa öljyfaasi on melko yhtenäinen, ainoastaan muutamia palloja on jäljellä.

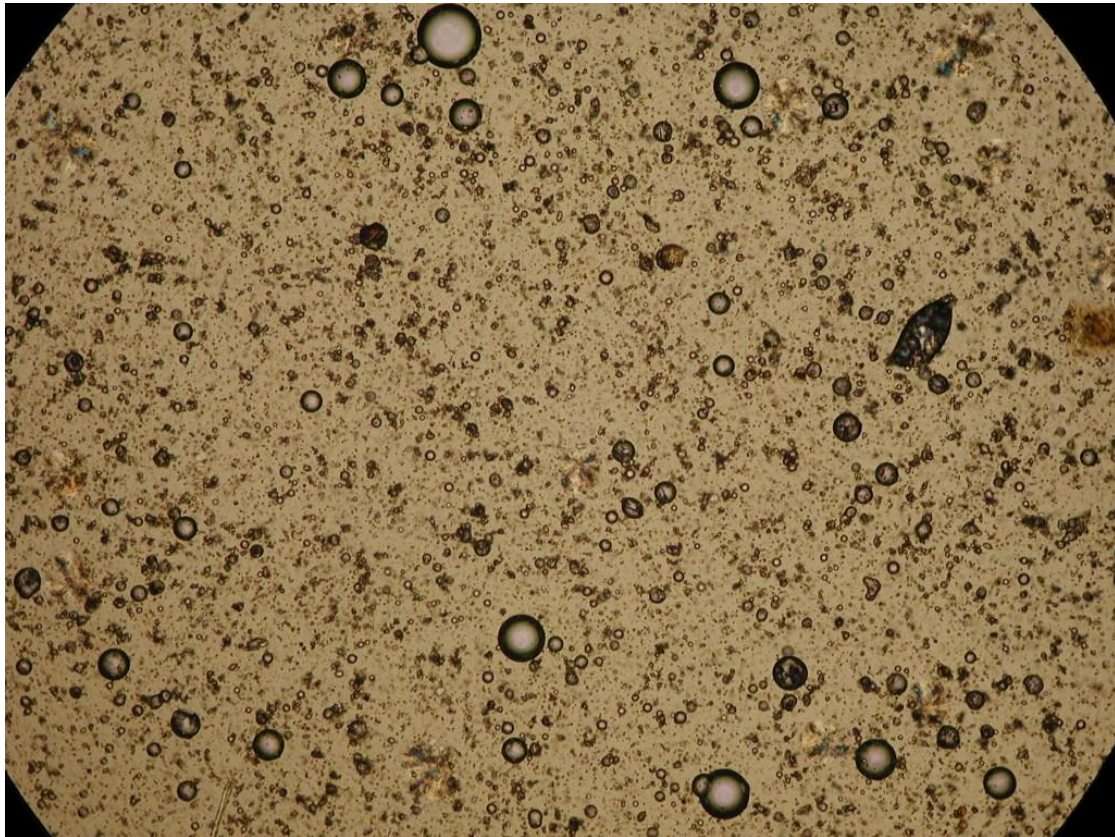
180 °C:ssa öljyn ilme on jälleen muuttunut. Näyttää siltä, että myös ligniini on sulannut, ja lukemattomat erilliset hiukkaset ovat hävinneet. Hiukkasten tilalla on nyt kookkaampia palloja. Tuote on tämän käsittelyn jälkeen varsin tasalaatuisen näköinen, ja hyvin kelpoisen näköinen ainakin polttoainekäyttöön.



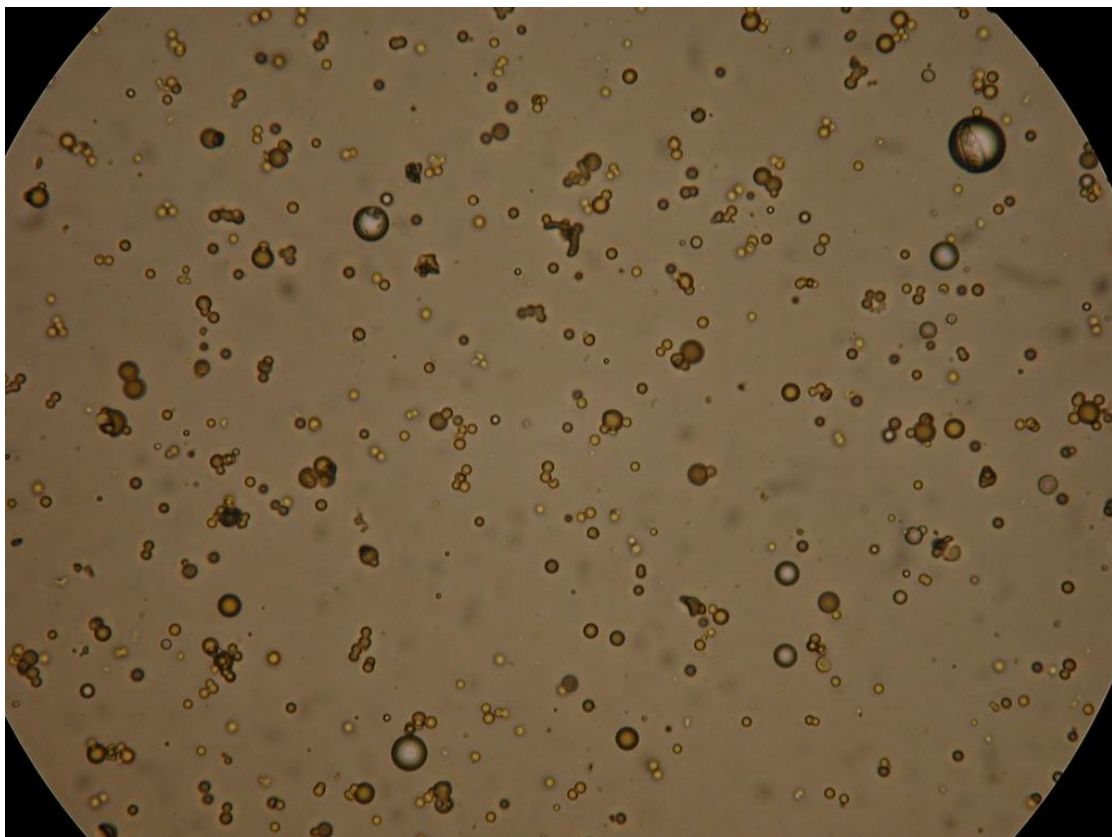
Kuva 22. Tehdas B, käsittely 3 h 120 °C:ssa.



Kuva 23. Tehdas B, käsittely 3 h 140 °C:ssa.



Kuva 24. Tehdas B, käsittely 3 h 160 °C:ssa.



Kuva 25. Tehdas B, käsittely 3 h 180 °C:ssa.

Komponenttialalyysi ja happoluku

Korkeasta lämpötilasta johtuva mäntyöljyn laadun heikkenemistä pyrittiin selvittämään määrittämällä koostumus ennen ja jälkeen käsittelyn, sekä määrittämällä happoluku. Määritykset tehtiin KCL:ssä.

Taulukko 4. Näytteiden suhteelliset koostumukset (%)

Ryhmä/yhdiste	Tehdas B	Tehdas A	P+T käs. B	P+T käs. A
Rasvahapot	49,3	51,4	52,6	52,0
Palmitiinihappo	2,9	1,7	3,3	1,6
Steariinihappo	1,9	0,9	2,4	1,0
Eikosaanihappo	1,5	+	1,9	+
Dokosaanihappo	2,0	0,7	1,7	1,1
Öljyhappo	8,3	10,8	7,4	10,7
Linoleenihappo	4,3	7,3	4,8	6,1
Linoleiinihappo	13,5	15,1	14,2	14,9
Linoleiinihapon isomeerit	8,4	6,4	7,5	6,4
Muut rasvahapot	6,5	8,5	9,4	10,2
Hartsihapot	31,1	41,8	35,6	43,8
Pimaarihappo	3,5	4,6	4,2	5,2
Isopimaarihappo	2,6	3,1	2,9	3,1
Abietiinihappo	9,1	12,4	13,8	18,3
Neoabietiinihappo	3,9	5,2	2,2	3,0
Dehydroabietiinihappo	7,2	10,4	8,0	9,0
Muut hartsihapot	4,8	6,1	4,5	5,2
Neutraaliaineet	19,6	6,8	11,8	4,2
Skvaleeni	2,1	–	2,1	–
β-Sitosteroli	5,5	5,1	4,4	3,7
β-Sitostanoli	1,5	+	+	+
Metyleenisykloartenoli	3,7	+	1,5	+
Sitrostadienoli	2,1	+	1,6	+
Betulinoli	1,3	–	0,8	–
Betulaprenolit	2,3	–	0,5	–
Muut neutraaliaineet	1,1	1,7	0,9	0,5

Komponenttialalyysi osoitti melko vähäisiä muutoksia rasva- ja hartsihappojen pitoisuuksissa, ja useimmat lienevät analyysihajonnan puitteissa. Analyysi ei ilmaise, ovatko hapot vapaina vai esterimuodossa. Eri happoryhmien summapitoisuudet osoittavat pientä nousua. Neutraaliaineissa sen sijaan on havaittavissa merkittävä pitoisuuksien väheneminen. Tulokset viittaavat siihen, että neutraaliaineet haihtuvat suuremmassa määrin kuin hapot, mahdollisesti hajoamisen kautta. Happojen pitoisuuksien nousu lienee vain näennäinen, niiden määrä tuskin kasvaa, mutta pitoisuudet kohoavat kokonaismäärän vähetessä. Komponenttialalyysi ei ilmaise niin suurta laadun heikkenemistä kuin odotettiin.

Näytteistä määritettiin myös happoluku, tämän ollessa tärkein mäntyöljyn hintakriteeri. Happolukuja alle 130 mg KOH/g pidetään huonoina mäntyöljyn jalostuksen kannalta. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Lämpökäsiteltyjen (3h 180 °C) näytteiden happolukutulokset sekä vertailuarvoja (2).

Mäntyöljy	Happoluku mgKOH/g
Tehdas A (havu)	126
Tehdas B (havu + koivu)	123
Vertailu: mäntyöljy	160
Vertailu: kuusiöljy	140
Vertailu: sekaöljy mänty-koivu	130
Vertailu: puhdas koivuöljy	100

Tuloksista käy ilmi että happoluvulla mitattuna mäntyöljyn laatu (kauppa-arvo) heikkenee merkittävästi painekuumentuksen seurauksena. Erityisesti tehtaan A öljyn laatu heikkenee vertailuarvoihin nähden. Tämä tukee käsitystä että painekuumentuksella tuotettu öljy on lähinnä polttoainetta.

8.3 Muita kokeita

Yllä kuvattujen kokeiden lisäksi tehtiin myös ligniinilautan rakenteen purkamiseen tähtääviä kokeita dispergointiaineilla ja polttoöljyllä. Tarkoituksen oli tässä, kuten aikaisemmissa kokeissa, saada öljypallot liittymään yhteen yhtenäiseksi faasiksi, samalla syrjäyttäen veden ulos rakenteesta. Tuotteen ensisijainen käyttö olisi polttoaineena meesauunissa. Kumpikaan periaate ei johtanut yhtenäisen öljyfaasin syntymiseen. Öljyä ei saatu erilleen, ja ligniini muodosti edelleen puuromaisen rakenteen, jossa vedenosuus oli merkittävä.

Linkous olisi periaatteessa mahdollinen keino, mutta tehdaslaitteisto on kallis, ja periaatteessa se korvaisi HDS:n, eikä siten ole mielekäs sen jatkeena. Linkousta ei siksi tutkittu.

9. MAHDOLLISIA PROSESSIRATKAISUJA

Koetulokset johtavat useisiin mahdollisiin prosessiratkaisuihin. Sellutehtaalla halutaan yleensä minimoida uusien laitteiden lisäämistä, sillä ne lisäävät huolto ja ylläpitotyötä sekä valvontaa. Kuitenkin tehtaan tuottavuuden parantamispyrkimykset johtavat vääjäämättä uusiin laitteisiin. Mäntyöljyn arvo on siinä määrin merkittävä, erityisesti biopolttoaineita suosivana aikana, ettei uusia laitteita pidä karttaa sen saannon parantamisessa. Alla esille tuodut prosessiratkaisut kattavat sekä yksinkertaisia, vähän investointeja vaativia että edistyneempiä vaihtoehtoja. Yleisesti ottaen yksinkertaiset vaihtoehdot ovat helppoja ja halpoja toteuttaa, mutta mitä edistyneempi prosessi, sitä suuremmat ovat tuotot.

Mäntyöljyn saannon parantamisen taloudelliset vaikutukset ovat jokseenkin laskettavissa. Haihduttamon toiminnan parantaminen voi kuitenkin olla paljon

merkittävämpi seikka, mutta sen merkitystä on hyvin vaikeaa laskea. Vaikutukset ovat hyvin tehdaskohtaisia. Jos sellun keittoja menetetään haihduttamon likaantumisen takia, kustannukset poisjääneen tuotannon muodossa voivat olla hyvinkin suuria. Emäveden käsittelyprosessin hyödyt voivat siksi olla varsin merkittäviä.

Ligniinilautan ja kipsiveden käsittelyt ovat periaatteessa erillisiä prosesseja, jotka voidaan toteuttaa toisistaan riippumatta. Siksi ei siis voida puhua yhdestä emäveden käsittelyprosessista, vaan kahdesta, joita voidaan yhdistää eri tavoilla, tai toteuttaa erikseen, saavuttaen eri hyötyjä. Keskeinen seikka on se, ettei HDS:n ligniiniloukusta ja pohjasta otettavia kipsivesivirtoja yhdistetä, kuten nykyisin, vaan viedään ne eri teitä omiin käsittelyihinsä.

9.1 Ligniinin liuottaminen lipeällä

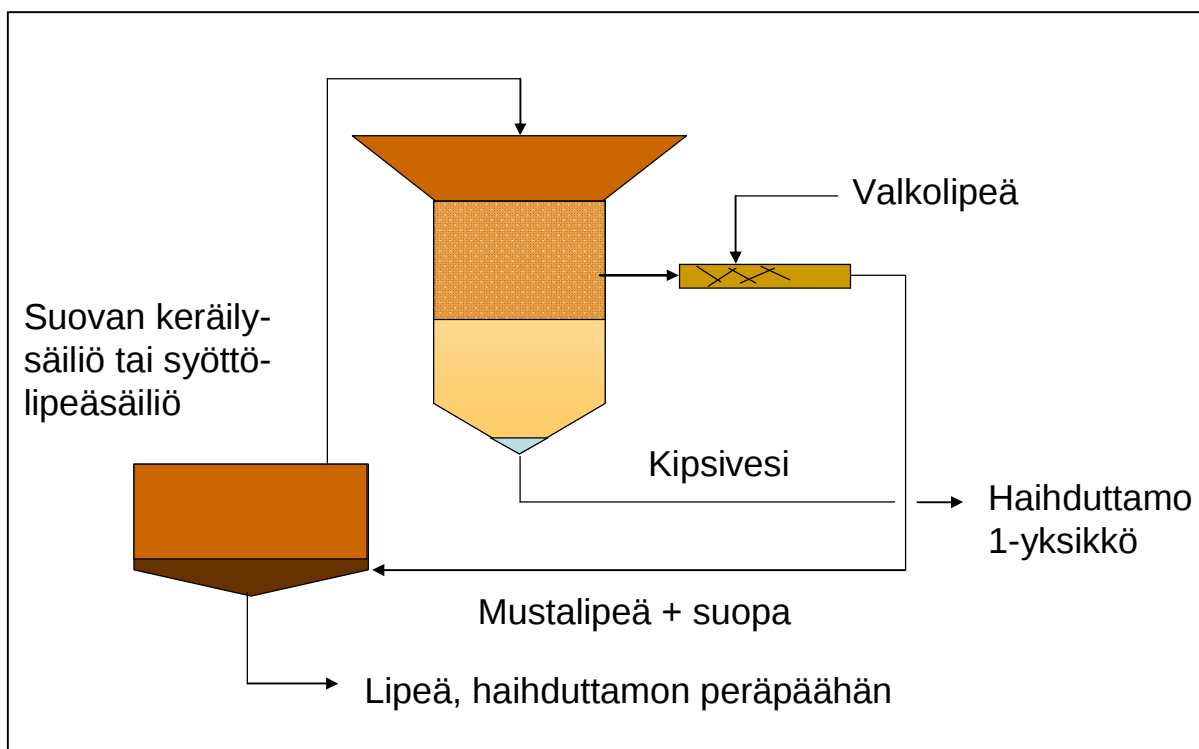
Kaikki ligniinin uudelleen liuottamiseen perustuvat prosessivariaatiot aiheuttavat jonkun verran rikkihapon kulutuksen kohoamista. Hapon hinta on sinänsä lähes merkityksetön, mutta kustannuksia syntyy siitä, että sulfiditeetin takia joudutaan liuottamaan jonkun verran enemmän lentotuhkaa kuin aikaisemmin, jolloin natrium on korvattava. Korvattava määrä riippuu siitä, millainen keittosaanto on lähtötilanteessa, ts. siitä, miten paljon öljyä joudutaan muuttamaan takaisin suovaksi, ja keittämään uudestaan.

Koetuloksista (kuvat 18 - 20) voidaan todeta, että öljystä saatu suopa muodostaa laajoja yhtenäisiä kokkareita. Tästä syystä ne nousevat nopeasti pinnalle. Suovan nousunopeuden riippuvuutta hiukkaskoosta on tutkittu aikaisemmassa Soodakattilayhdistyksen hankkeessa (2), jossa todettiin että yli noin 100 µm hiukkaset nousevat pinnalle melko nopeasti. Kuviissa 18 ñ 20 esitetyt suopakokkareet ovat huomattavasti tätä suurempia, joten ne nousevat vaivatta ylös. Laajojen yhtenäisten suopamuodostelmiin perustuen voidaan olettaa että nousu on niin tehokasta, että käytännössä kaikki nousee pinnalle. Kun suovalla ei ole muita ulospääsyeiteitä kuin ulos menevä mäntyöljy, niin on perusteltua olettaa että voidaan päästä lähes 100 % keittosaantoon.

9.1.1 Yksinkertaisin ratkaisu

Yksinkertaisimmassa muodossaan koetuloksien perusteella muodostettava prosessi olisi seuraavanlainen: ligniinivirtaa ja kipsivesivirtaa ei yhdistetä, vaan viedään kumpikin omaa tietään. Ligniinivirta tehdään uudelleen alkaliseksi valkolipeällä, jolloin ligniini liukenee, ja öljystä muodostuu uudelleen suopaa. Ligniinilautan rakenne hajoaa. Virta viedään sen jälkeen takaisin joko suovan keräilysäiliöön tai laihalipeäsäiliöön. Säiliössä suopa nousee muun suovan joukkoon, ja menee uudestaan mäntyöljykeittoon. Liuennut ligniini palaa muun mustalipeän joukkoon, ja jatkaa haihduttamolle.

Kipsivesi voidaan viedä neutraloimattomana haihduttamon keulaan (ei missään tapauksessa haihduttamon perään). Tärkeätä on se, että se syötetään kohtaan missä saostuu burkeittia, eli 1-yksikköön. Tilanne vastaa silloin kalsiumin osalta nykyistä emäveden syöttötapaa, mutta veden määrä on vähentynyt noin puoleen. Toinen veden puolisko (ligniinivirran mukana kulkeva) haihdutetaan nyt haihduttamon peräpäässä, missä se tapahtuu energiataloudellisesti edullisemmin. Prosessi on esitetty kuvassa 26.



Kuva 26. Prosessi yksikertaisimmassa muodossaan.

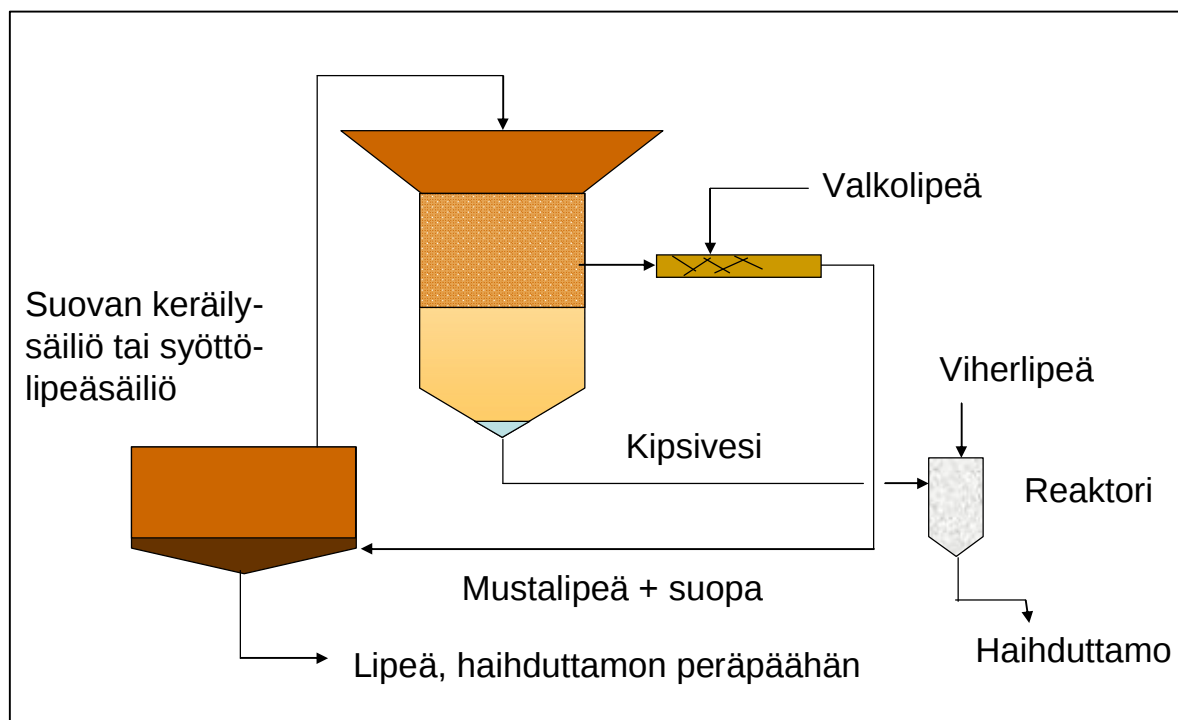
Prosessin hyödyt ovat parempi mäntyöljyn keittosaanto ja jonkin verran parempi taloudellisuus mustalipeän haihdutuksessa. Haihduttamon likaantuminen kalsiumin vaikutuksesta ei muutu, sillä sitä menee 1-yksikköön saman verran kuin aikaisemmin. Kalsium vaikuttaa myös burkeitin saostumiseen, minkä vuoksi pesuväli on likimain sama kuin ennen. Suovan mahdollisesti aiheuttama likaantuminen vähenee.

Yksinkertaisimmassa muodossaan prosessi on hyvin helppo ja halpa toteuttaa. Täyttää potentiaalista hyötyä haihduttamon likaantumisen suhteen ei kuitenkaan saavuteta.

9.1.2 Haihduttamon suojaaminen

Edellisessä kohdassa oleva prosessi voidaan parantaa siten, että kipsivesi käsitellään viherlipeällä ennen sen syöttämistä haihduttamoon. Käsittelyllä muutetaan kipsi kalsiumkarbonaatiksi reaktion (1) mukaisesti. Tällä tavalla voidaan välttää haihduttamon likaantumista aiheuttava reaktio, eli kipsin liukeneminen ja kalsiumin saostuminen karbonaattina lämpöpinnoille. Kun kalsium on karbonaattimuodossa jo syötettäessä haihduttamoon, se ei enää liukene, ainakaan vahvaan lipeään, ja kulkee passivisena hiukkasmuodossa haihduttamon läpi.

On ilmeistä, että jos viherlipeäkäsittely tehdään linjassa staattisella sekoittimella, linja tukkeutuu hyvin nopeasti. Siksi käsittely on tehtävä laajemmassa astiassa, joka ei tukkeudu, ja joka tarvittaessa voidaan ohittaa jos tarvitaan puhdistusta. Prosessi on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27. Prosessi haihduttamoa suojaavalla viherlipeäkäsittelyllä.

Viherlipeäkäsittelyllä voidaan todennäköisesti parantaa haihduttamon toimintaa merkittävästi. Burkeiittisaostumat vähenevät todennäköisesti vahvassa päässä, jolloin pesuväli pitenee. On mahdollista, joskaan ei varmaa, että voidaan syöttää myös tämä virta haihduttamon perään ilman että se aiheuttaa likaantumista. Kalsium-karbonaatti voi olla stabiili jo laihassa lipeässä, mutta tästä ei ole täyttä varmuutta. Tätä seikkaa olisi syytä selvittää tutkimuksin.

9.1.3 Kalsiumin poisto kokonaan

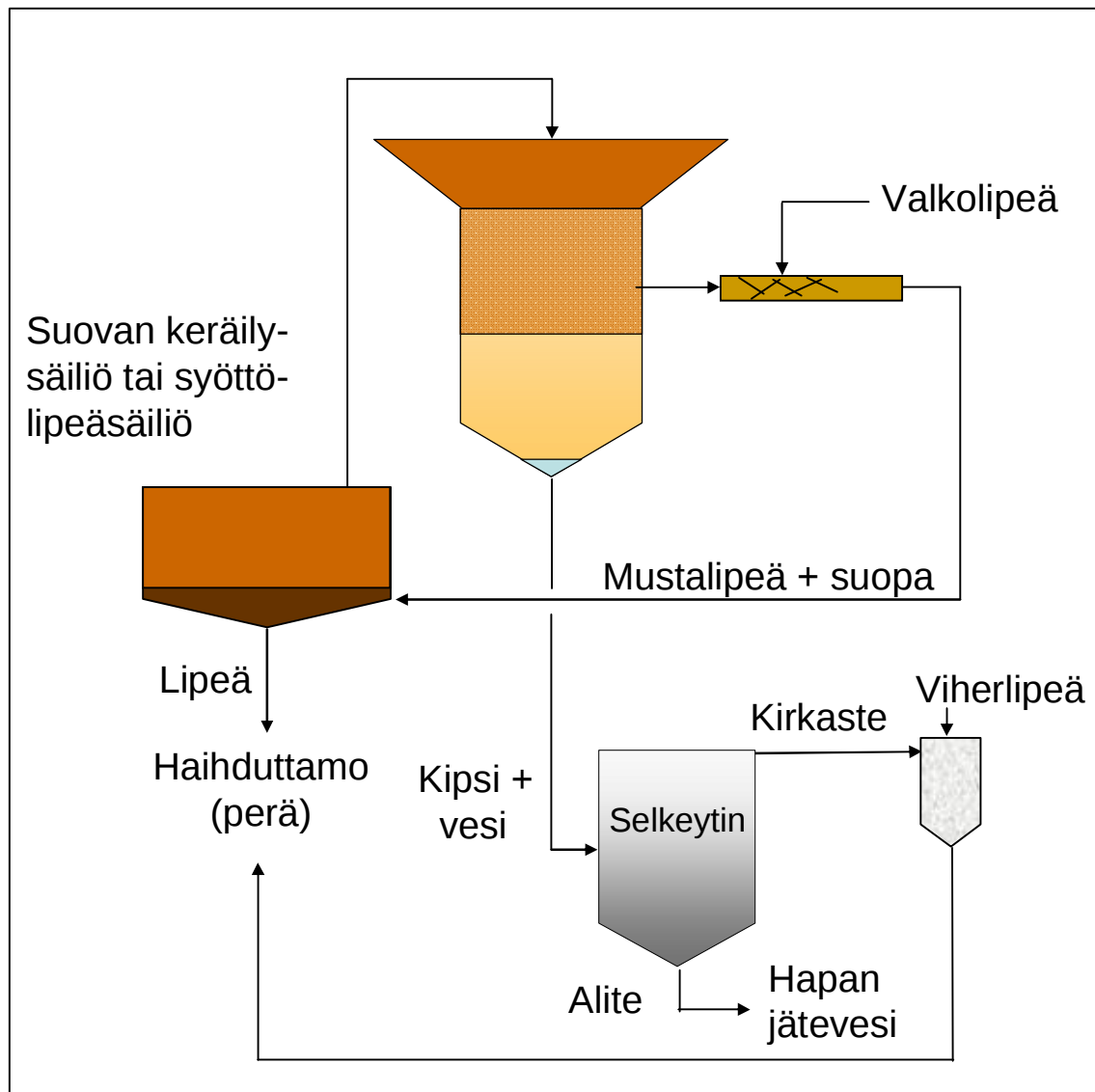
Vaikka yllä kuvatuissa prosessiratkaisuissa konvertoidaan kipsi kalsiumkarbonaatiksi, ja siten oletettavasti tehdään kalsium vaarattomaksi, kaikkein turvallisinta olisi kuitenkin erottaa se kokonaan, eikä viedä sitä haihduttamoon lainkaan. Tähän kohdassa 5 ja 6 esitetyt kokeet tähtäsivät.

Kuvassa 4 on esitetty tehtaan A kipsiveden selkeytyminen (2 m pylväs). Kuvasta käy ilmi että noin tunnin selkeytys riitti pienentämään kipsisuspension tilavuuden noin 30 %:iin. Tämän jälkeen kerroksen tiivistyminen hidastui, ja 3 tunnin kuluttua se oli pienetynyt 20 %:iin. Kuva viittaa siihen, että tiivistyminen jatkuu tasaisesti, jos aika vielä siitä pidennetään. Jos aika on riittävän pitkä, kipsikerroksen tilavuus vähenee todennäköisesti hyvin pieneksi.

Kipsi voidaan erottaa vedestä selkeyttämällä, suodattamalla tai linkoamalla. Näistä selkeytys lienee halvin ja varmin, ja siten suositeltava menetelmä. Selkeyttimen mitoituksessa on punnittava sen rakennuskustannuksia haluttua alitevirran kokoa vastaan. Jos lähtökohdaksi otetaan että halutaan pienentää alitevirtaa eli kipsikerrosta 20 %:iin, viiveen tulisi olla noin 3 h. Keskipokoisessa sellutehtaassa emäveden kokonaismäärä on 200 ÷ 300 m³ vuorokaudessa, josta kipsiveden osuus on noin puolet, eli 100 ÷ 150 m³. Alitevirta olisi siis suuruusluokassa 20 ÷ 30 m³/vrk. Selkeyttimen koko

olisi tässä tapauksessa suuruusluokkaa 15 ÷ 20 m³. Näin pieni selkeytin saattaa olla vaikea ajaa jatkuvatoimisena. Tästä syystä on mahdollista että tarvitaan puskurisäiliö HDS:n ja selkeyttimen väliin. Eräselkeyttimessä kipsivesi saisi olla täysin rauhallisissa oloissa tarvittavan ajan.

Kuvassa 28 on esitetty prosessi, jossa kipsi poistetaan eikä viedä haihduttamoon lainkaan.



Kuva 28. Prosessi, jossa kipsi ei viedä haihduttamoon.

Alitevirta

Seuraavaksi nousee esille kysymys mihin alitevirta sijoitetaan, kun sitä ei viedä haihduttamoon.

Jos sakka viedään viherlipeäsakkasuotimelle, on olemassa riski että reaktio (1) tapahtuu kun seos tulee kosketukseen viherlipeäselkeytyksen alitteen tai X-Filterin lietteen kanssa. Kalsiumkarbonaatin saostuminen itse suodattimessa voi johtaa tämän tukkeutumiseen. Siksi edellytyksenä on se, että kipsisuspensio konvertoidaan erillisessä reaktorissa kalsiumkarbonaatiksi (kuten aikaisemmissa vaihtoehtoissa) ennen

syöttämistä suotimelle. Seikka, joka mahdollisesti voi aiheuttaa tukkeutumista, on se, että vedessä on jonkin verran liuenneita mäntyöljyn tai rasva- ja hartsihappojen jäännöksiä. Pitoisuudet ovat pieniä, mutta olisi tutkimuksin varmistettava että ne eivät saostu viiroihin tukkeutumista aiheuttaen.

Toinen mahdollisuus on viedä kipsisakka valkaisuun happamiin jätevesiin. Vesiä neutraloidaan joka tapauksessa kalkilla, jolloin syntyy kipsiä. Näin sakka vietäisiin yhteen samanlaisen jätteen kanssa. Kipsiveden sisältämät uuteainejäämät toisivat jonkin verran orgaanista kuormaa jäteveteen, mutta huomioiden että mäntyöljyn ja rasva- ja hartsihappojen liukoisuus on hyvin pieni, ja että veden määrä olisi vain 20 ÷ 30 m³/vrk, COD-lisäyksen osuus koko tehtaan päästöistä olisi merkityksetön. Myös laadullisesti merkitys olisi vähäinen, sillä valkaisuudoksissa on joka tapauksessa uuteaineita. Haluttaessa virtaa voidaan edelleen pienentää, ja konsentroida kipsi yhä pienempään tilavuuteen.

Kolmas mahdollisuus olisi käsitellä sakka kokonaan erillisenä virtana. Tämä kuitenkin tuo lisää laitteita tehtäseen, kuten suodatuslaitteistoa tms.

Kirkaste

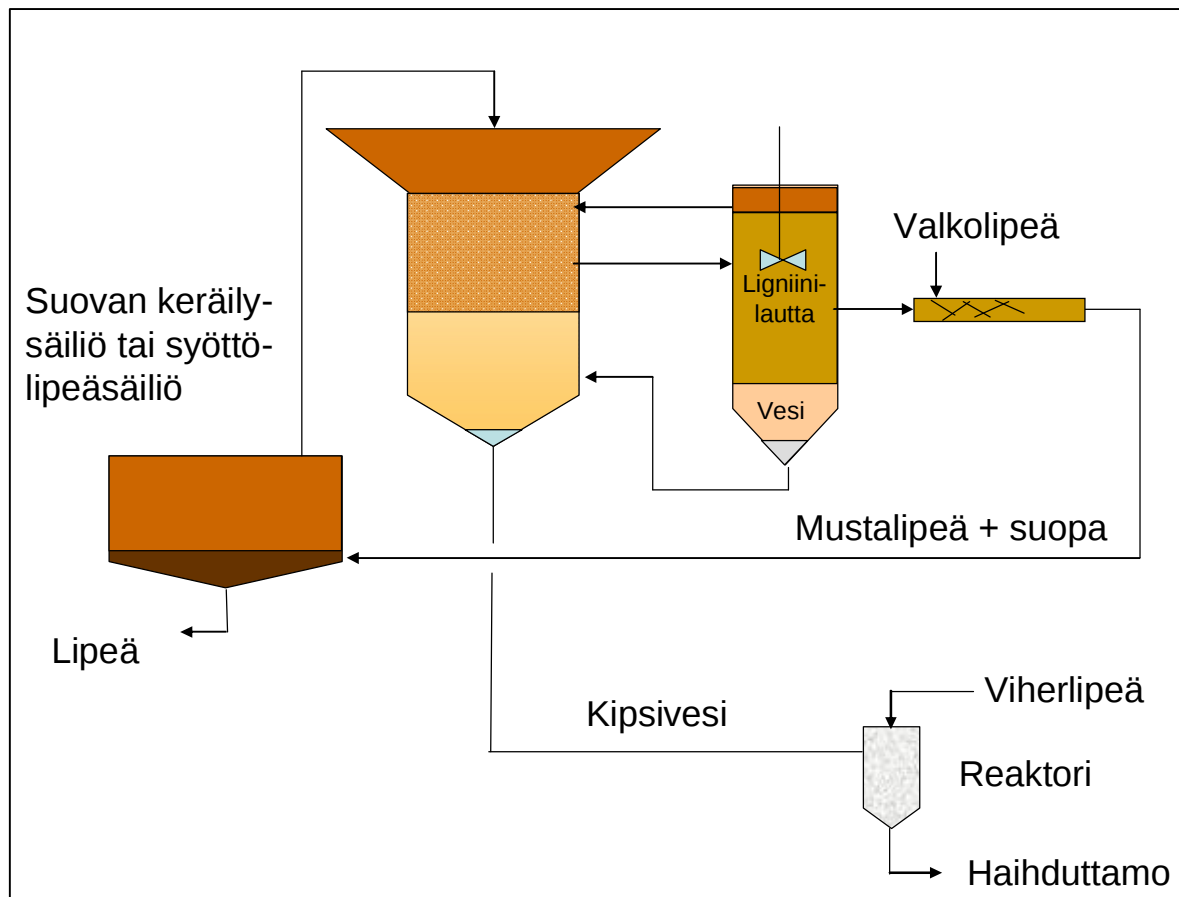
Kipsin liukoisuus veteen on noin 2 g/l. Vaikka pääosa emäveden kipsistä on kiinteänä sakkana, myös liennut osuus tuo haitallisia määriä kalsiumia haihduttamoon, kuten kohdassa 6 todettiin. Haittavaikutusta voidaan vähentää saostamalla liennut kalsium karbonaattina. Muodostunut sakka voidaan joko erottaa ennen haihduttamoon syöttämistä, tai antaa sen mennä sinne, jolloin oletettavasti haittavaikutus on pienempi kuin jos kalsium on kipsimuodossa. Saostaminen on parhaiten tehtävissä viherlipeällä.

Kohdassa 6 esitetyissä kokeissa todettiin, että viherlipeää lisäämällä voidaan vähentää kalsiumpitoisuus jopa tasolle 0,8 ÷ 3 mg/l. Tällainen liuos voidaan syöttää haihduttamon peräpäähän ilman lämpöpintojen likaantumisriskiä. Tämä olisi energiataloudellisesti optimaalinen tapa haihduttaa emävesi, sillä molempien virtojen (ligniinvirran ja kipsiveden) vesi haihdutetaan haihduttamon peräpäässä.

Kokeissa ilmeni että muodostuva sakka on flokkimainen, ja laskeutuu verraten huonosti. Tämä vaikeuttaa jossain määrin sen erottamista. Mahdollisesti voidaan flokkausaineilla nopeuttaa sen laskeutumista. Sakan tumma väri kertoo myös siitä, että se sisältää myös muita metalleja kuin kalsium, todennäköisesti rautaa ja mangaania.

9.1.4 Rikkihappokäytön minimointi

Kun HDS:n ligniiniloukusta otetaan ulos virta, ja annetaan sen seistä jonkin aikaa, pinnalle nousee aina enemmän tai vähemmän öljyä. Määrä vaihtelee HDS:n säädöistä ja ajovauhdista riippuen. Jos sponttaanisesti erottuu paljon öljyä, on epätaloudellista konvertoida se takaisin suovaksi, ja sitten hapottaa se uudestaan. Kuluu turhaan rikkihappoa, mistä seuraa enemmän lentotuhkan liuotusta, mistä vuorostaan seuraa enemmän natriumin korvaustarvetta. Turhan suopareversion minimoimiseksi voidaan sijoittaa HDS:n ja valkolipeän syötön väliin astia, jossa ligniinilautta saa seistä jonkin aikaa erottumaan. Pinnalle noussut öljy palautetaan HDS:ään, pohjalle laskutuva kipsivesi samoin, ja vain puhdistunut ligniinikerros viedään eteenpäin pH:n nostoon. Ligniinikerros sisältää aina kipsiä, ja sen kierrättäminen takaisin suovan keräilyssäiliöön voidaan minimoida. Prosessi on esitetty kuvassa 29.



Kuva 29. Prosessi rikkihappokäytön minimoimiseksi.

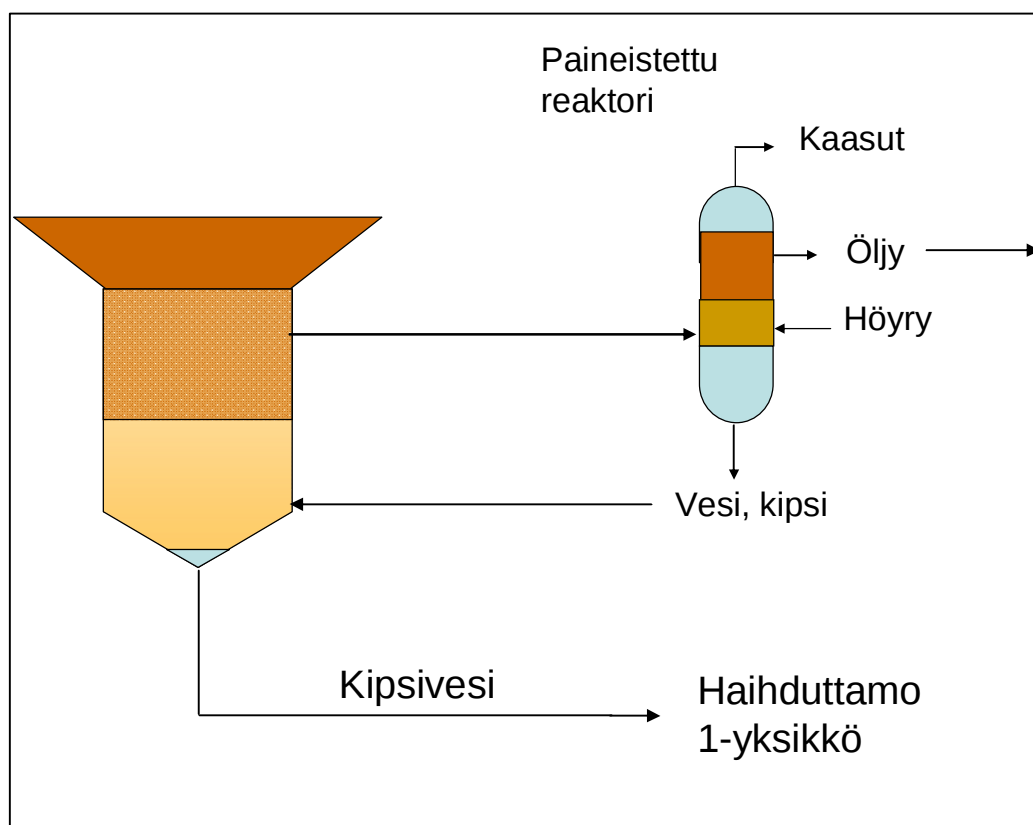
Hiljaa seistessään ligniinilautalla on taipumus jähmettyä. Siksi on mahdollista että astiassa tarvitaan sekoitinta, joka pyörii hiljaa, niin ettei se estä kerroksien erottumista, mutta kuitenkin estää ligniinikerrosta kovettumasta.

Ratkaisu, jossa sekä öljy että kipsivesi palautetaan HDS:ään (eri korkeuksiin), poistaa rajapintojen detektoinnin tarvetta. Jos aikaperusteisessa pumppauksessa jommankumman virran mukana luiskahtaa ligniiniä, niin se vain palaa kiertoonsa, eikä prosessi häiriinny.

9.2 Painekeumennus

Kohdassa 8.2 esitetyissä kokeissa todettiin, että ligniinilautta voidaan hajottaa yhtenäiseksi öljyfaasiksi ja vedeksi lämpötilan noston ja paineen avulla. Ligniini ei liukene, vaan liikkuu edelleen seoksen mukana. Myös kipsiä on mukana. Ligniini ja kipsi muodostavat yhdessä puuron, jonka käsitteleminen saattaa olla tehdasprosessissa jossain määrin hankalaa. Öljyn laatu heikkenee siinä määrin, että tuote tuskin kelpaa normaaliin jalostukseen, vaan on ensisijaisesti polttoaine, jota voidaan käyttää esim. meesauunissa.

Painekeumennusprosessi muodostuisi kuten kuvassa 30 on esitetty. Prosessia voidaan yhdistää eri tavoilla yllä kuvattujen kipsiveden käsittelytapojen kanssa. Kuvassa 30 on esitetty yksinkertaisin vaihtoehto.



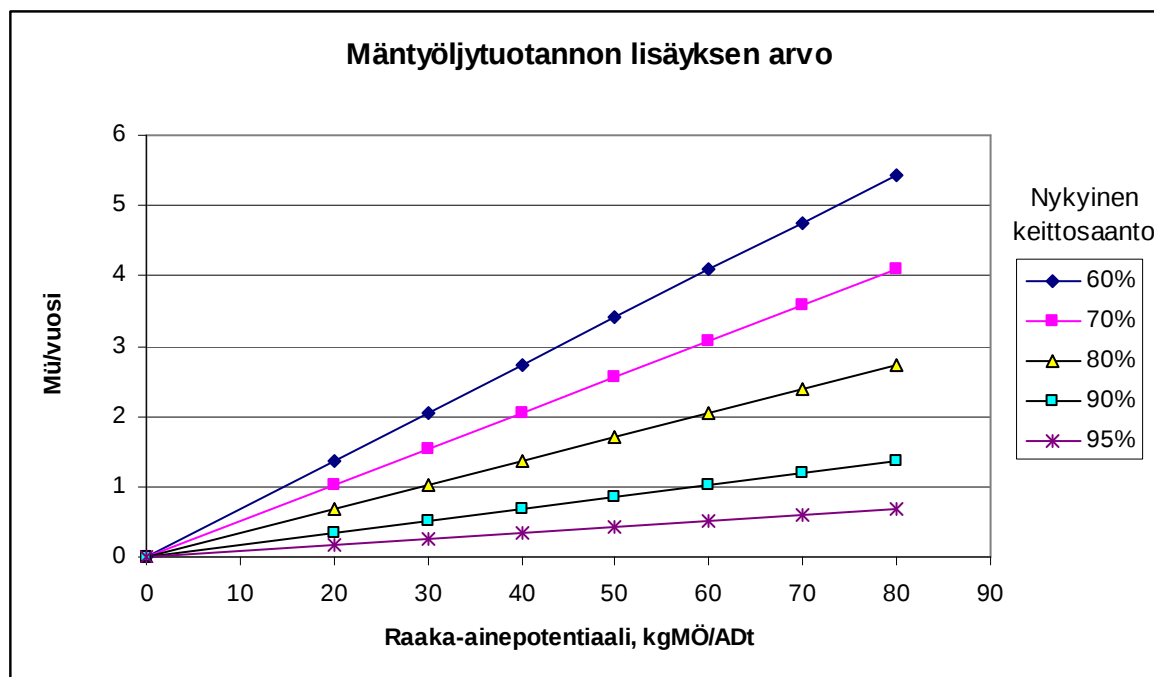
Kuva 30. Painekeumennusprosessi.

Kuumennuksessa voidaan käyttää suoraa höyryä, sillä vettä erotetaan joka tapauksessa reaktorista. Matalapainehöyryn lämpötilan ollessa riittämätön, on ainakin loppuvaiheessa käytettävä välipainehöyryä. Käsittelyssä kehittyy haisevia kaasuja, jotka on johdettava käsittelyyn.

10. ARVIO PROSESSIN RAHALLISESTA HYÖDYSTÄ

Prosessien rahallinen hyötypotentialiaali riippuu hyvin voimakkaasti useista tekijöistä, kuten puuraaka-aineesta, nykyisestä keittosaannosta, säiliösaannosta ja tietenkin mäntyöljyn hinnasta. Lisäksi täytyy ottaa huomioon että jos polttohäviö pienennetään, sähköntuotanto soodakattilassa vähenee. Jos käytettävä prosessi on ligniinin liuotus, rikkihapon kulutus kasvaa jonkin verran, mistä taas seuraa lentotuhkan liuotuksen lisäys ja ostonatriumhydroksidin lisäys. Jos kipsisakka viedään happamien jätevesien neutralointiin, osa rikistä menee ulos tätä tietä, verraten pienillä natriumhäviöillä, mikä taas vähentää lentotuhkan liuotuksen tarvetta. On siis monta tekijää ja mahdollisuutta mitkä on otettava huomioon, jos halutaan tehdä tarkka taloudellinen laskelma. Natrium $\bar{n}$ rikkikysymykset on lähinnä tarkasteltava taseen kautta. Yllämainittujen seikkojen lisäksi on myös huomioitava haihduttamon toiminnan parantuminen, mikä on käytännössä mahdollon laskea.

Jotta saataisiin jonkinlainen käsitys prosessien rahallisesta tuotosta, tehtiin laskelma seuraavilla lähtöolettamuksilla: säiliösaanto on 90 %, ja mäntyöljyn hinta on 350 $\bar{u}/t$. Tehdas tuottaa sellua 1500 ADt päivässä (540000 ADt/vuosi), ja puuraaka-aineen mäntyöljypotentiaali on alueella 20 $\bar{n}$ 80 kg/ADt. Mäntyöljytuotannon lisäys laskettiin eri nykyisille keittosaannoille alueella 60 $\bar{n}$ 95 %. Tulokset on esitetty kuvassa 31.



Kuva 31. Mäntyöljytuotannon lisäyksen arvo eri nykyisillä keittosaannoilla (säiliösaanto 90 %, mäntyöljyn hinta 350 ü/t)

Jos esim. puuraaka-aineen mäntyöljypotentiaali on 60 kg/ADt, säiliösaanto on 90 % ja keittosaanto ennen uuden prosessin käyttöönottoa on 80 %, voidaan uudella prosessilla saada tuottoa noin 2 milj. ü per vuosi. Jos nykyinen keittosaanto on huonompi, hyöty on suurempi, ja vastaavasti pienempi jos keitto jo nyt toimii hyvin. Tästä tuotosta on vähennettävä alentunut sähköntuotanto ja mahdolliset keittokemikaalien lisäyskulut.

Jos käytetään painekuumennusta, kemikaaleja ei kulu, mutta tuotteen arvo on myös pienempi.

Kuten ylläolevasta käy ilmi, prosessien tuottopotentiaali on hyvin tehdas- ja tilannekohtainen, ja laskettava joka tapaukselle erikseen.

11. JOHTOPÄÄTÖKSET

Kokeet vahvistivat ligniilautan rakenteen olevan sellainen, että ligniinipöly asettuu öljypallojen pintaan, estäen niiden yhteenvalumisen yhtenäiseksi öljyfaasiksi. HDS-erottimen ajoittain heikohko saanto johtuu ilmeisesti siitä, että painovoima ei riitä rikkomaan tätä rakennetta. Linkouksessa taas syntyy riittävän suuria voimia rakenteen hajottamiseen.

Kokeet osoittivat että ligniilautan sisältämä mäntyöljy voidaan saada talteen ligniiniä liuottamalla tai painekuumennuksella. Ensimmäisellä menetelmällä laatu säilynee hyvänä, toista käytettäessä tuote kelpaa lähinnä polttoaineeksi. Ligniinin liuottaminen vaikuttaa paremmalta vaihtoehdolta myös siksi, ettei siinä synny ligniini-kipsipuroa, joka voi hankaloittaa teknistä prosessia.

Ligniiniä liuottamalla suopareversio tapahtuu hyvin nopeasti ja kätevästi. Erityisen merkittävä seikka on se, että muodostuu laajoja yhtenäisiä suopakimpaleita.

Hienojakoista suopaa ei juurikaan havaittu. Tästä johtuen suopa nousee hyvin. Siksi se on tehokkaasti saatavissa talteen, joko suovan keräilyssä tai laihalipeässä. Uudella prosessilla suovalla ei ole juurikaan muuta ulospääsyä kuin mäntyöljynä. On siksi perusteltua olettaa, että voidaan päästä erittäin hyvään keittosaantoon, jopa hyvin lähelle 100 %.

Useat prosessiratkaisut ovat mahdollisia. Suositeltavin olisi kuvassa 29 esitetty versio, jossa kipsimuotoisen kalsiumin pääsy haihduttamoon estetään kokonaan. Tällä tavalla voidaan varmuudella parantaa haihduttamon toimintaa. Ligniivirran ja kipsivesivirran prosessit ovat periaatteessa toisistaan riippumattomia, ja niitä voidaan toteuttaa erikseen, tai yhdistää eri tavoilla.

Arviot prosessien taloudellisesta hyödystä viittaavat siihen, että voidaan päästä varsin lyhyisiin takaisinmaksuaikoihin. Yksinkertaisimmat prosessiratkaisut voidaan toteuttaa erittäin halvalla, osittain nykyisiä putkistoja hyödyntäen, kuten neutralointijärjestelmää. Edistyneemmät ratkaisut maksavat luonnollisesti enemmän, mutta tuovat samalla enemmän hyötyä, erityisesti haihduttamon toiminnassa.

Jatkotutkimustarpeet

Kipsin konvertointi kalsiumkarbonaatiksi: miten nopeasti reaktio tapahtuu. Tämä on tärkeää linjojen tukkeutumisen välttämiseksi, sillä viiven olisi oltava reaktorissa niin pitkä, ettei saostumista tapahdu putkilinjoissa.

Kipsiveden puhdistuksessa muodostuvan kalsiumkarbonaattisakan laskeutumisen nopeuttaminen flokkausaineilla.

Selvittää, liukeneeko kipsivedestä saostettu kalsiumkarbonatti laihaan mustalipeään. Tämä kertoo siitä, voidaanko syöttää viherlipeällä käsitelty kipsivesi haihduttamon perään.

Kipsiveden COD:n selvittäminen. Tämä kertoisi COD-kuormituksen lisäyksestä jos kipsisakka ajetaan happamaan jäteveeseen.

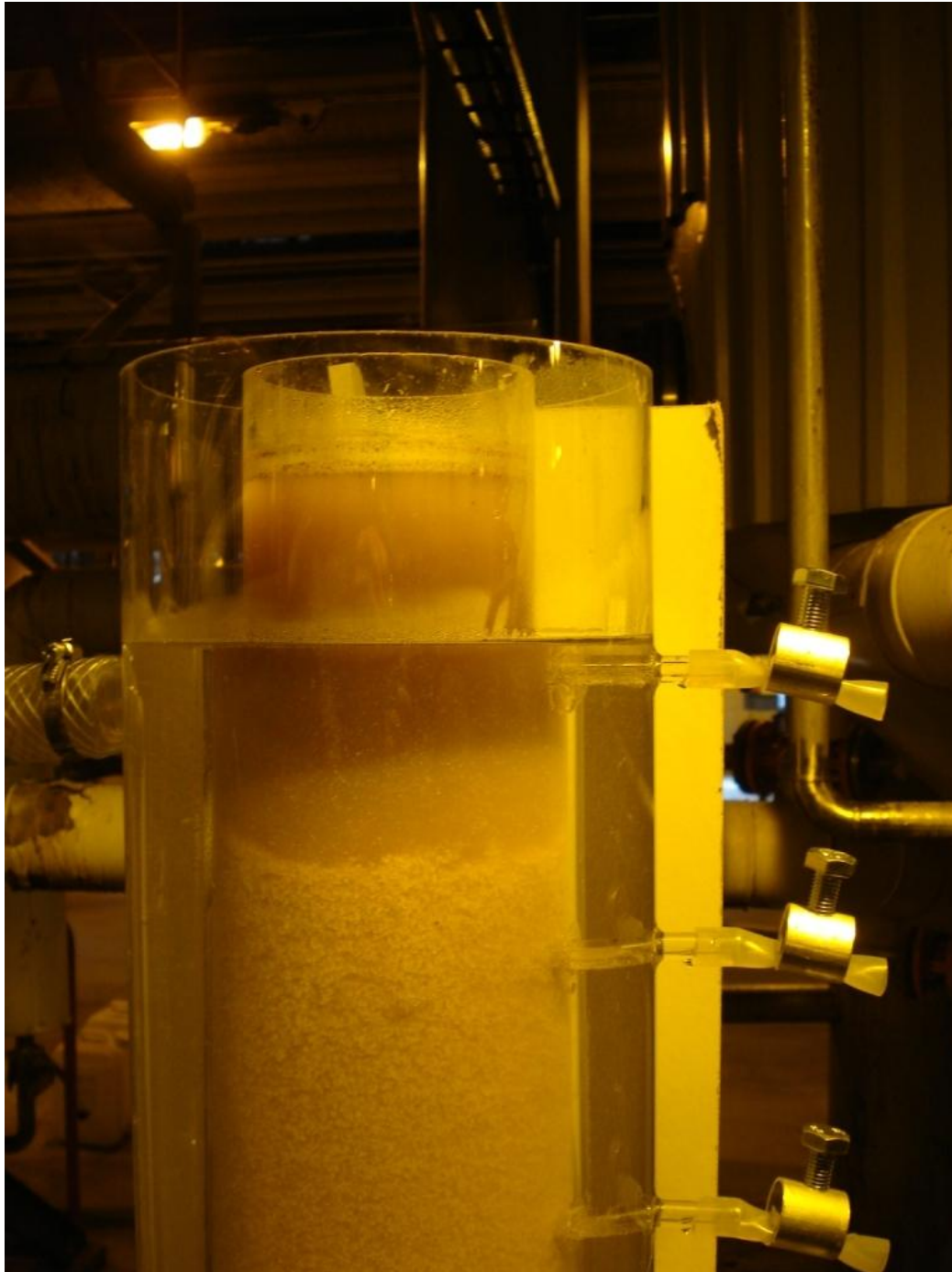
Prosessien rahallisen hyödyn tarkempi laskeminen. Otettava huomioon lisääntynyt mäntyöljyn tuotanto, vähentynyt sähköntuotanto soodakattilassa, lisääntynyt rikkihapon käyttö ja korvausnatriumin kustannus, sekä arvioitava investoinnin suuruus. Huomioitava myös tehdaskohtainen keittosaanto ja mäntyöljyn määrän vaihtelu raaka-aineen ja vuodenajan mukaan.

Viitteet

- (1) KCL, M. Tehomaa, henkilökohtainen tiedustelu 2009.
- (2) Sirén, K: Mechanisms and rate of soap separation, KCL Seloste 2875, 2007.

LIITTEET

Liite 1. Tehtaalla A tehdyn selkeytyskokeen valokuvat.



Yläosa 7 min. Rajapinta muodostuu nopeasti.



Pohja 7 min.



45 min. Selkeytynyt osa 64 %.



3 h 40 min. Selkeytynyt osa 86 %.

Liite 2. Tehtaalla B tehdyn selkeytyskokeen valokuvat.



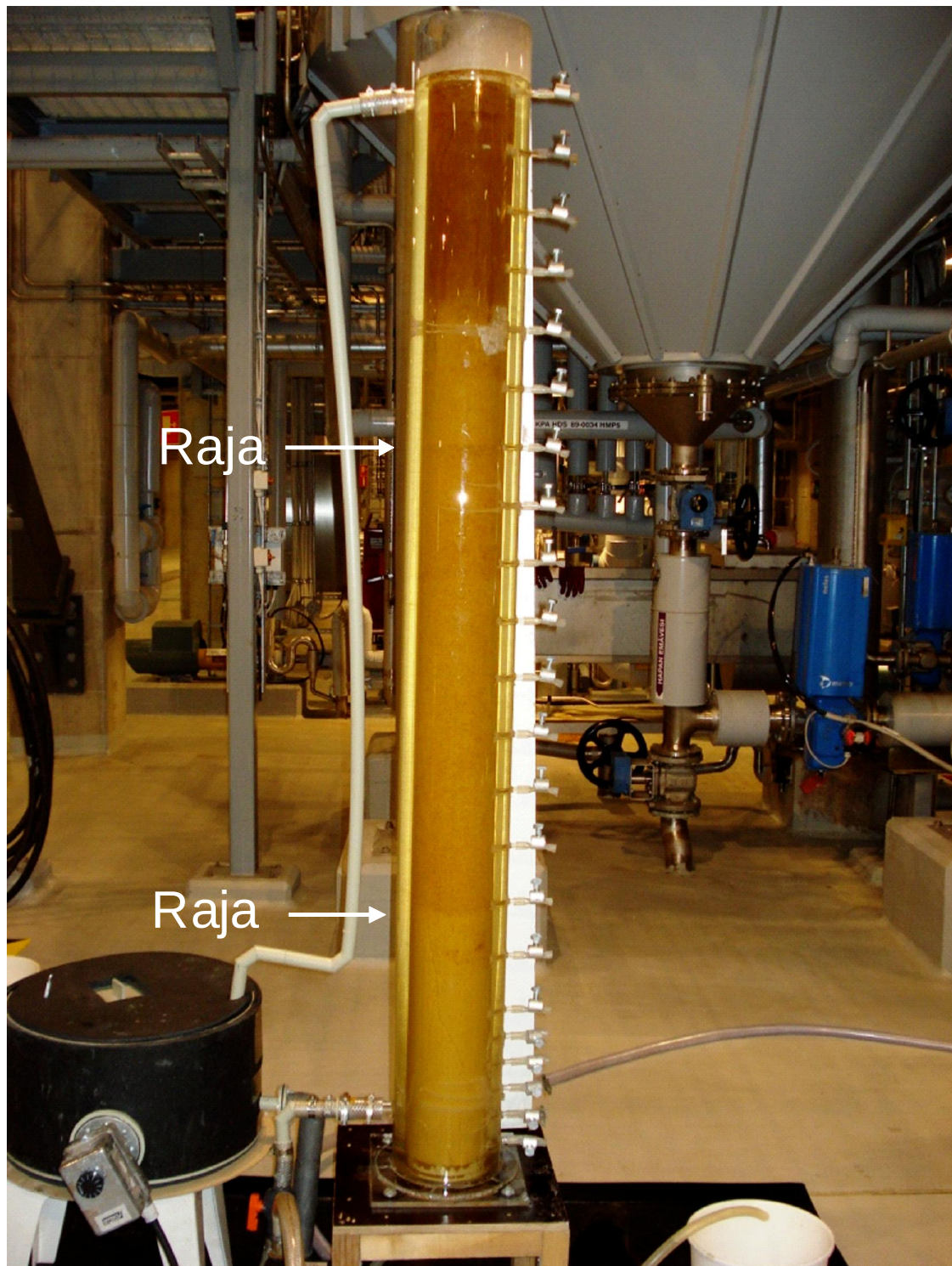
Heti täytön jälkeen



Yläosa 45 min.



Alaosa 45 min. Noin viidennen hanan kohdalla on liikkuvan ja liikkumattoman kipsin raja.



1,5 h. Ylä- ja alarajapinnat selvästi näkyvissä.



4,5 h yläosa.



4,5 h alaosa.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 22.1.2009, esitelmät
Sokos Hotel Vaakuna, Kouvola/UPM Kymmene Oyj, Kymin tehdas, Kuusankoski
(16A0913-E0099) 22.1.2009
- 2/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2008
(16A0913-E0100) 2.4.2009
- 3/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Pöytäkirja. Vuosikokous 2.4.2009, Pöyry Industry Oy, Vantaa
(16A0913-E0101) 16.4.2009
- 4/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan keon lämmönsiirto-ominaisuudet – Kirjallisuuskatsaus
Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto, Professori Esa Vakkilainen
(16A0913-E0102) 30.12.2008
- 5a/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Utveckling och användning av en korttidssond vid mätningar av överbäring
i sodapannor
Åbo Akademi, Niklas Vähä-Savo
(16A0913-E0103) 25.9.2009
- 5b/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Minuuttison-di-projekti
Åbo Akademi, Niklas Vähä-Savo
(16A0913-E0104) 25.9.2009
- 6/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Sähkösuodintuhkan puhdistus. Osa IV
Prosessin koeajo tehdaskaltaisella laitteistolla
Sirra, KCL, Kurt Sirén
(16A0913-E0105), 13.10.2009
- 7/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 29.10.2009
Sokos Hotel Flamingo, Vantaa
(16A0913-E0106)
- 8/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Muutosilmiöt soodakattilakeossa
Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto, Tanja Pentisaari
(16A0913-E0107), 5.11.2009

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2010 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 11.2.2010, esitelmät
Scandic Oscar Varkaus/Stora Enso Oyj, Varkauden tehdas
(16A0913-E0108) 29.1.2010
- 2/2010 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Once-through and reheater recovery boiler – concept studies
Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology. Departement of Energy Technology
Esa Vakkilainen, Juha Kaikko, Marcelo Hamaguchi
(16A0913-E0110) 17.3.2010
- 3/2010 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Emäveden jatkokäsittely
Kurt Sirén, Sirra T:mi
(16A0913-E0111) 15.3.2010