

Soodakattilayhdistyksen projekti

Lentotuhkan puhdistus

Kurt Sirén
Sirra T:mi
KCL

Soodakattilapäivä 29.10.2009

Hankkeen tavoite:

Löytää paras (halvin/tehokkain) soodakattilan lentotuhkan puhdistusmenetelmä natriumsulfaatin hyötykäyttöä varten

Motiivit:

- Ei pelkästään suorat tuotot
- Ympäristövaatimukset, mahdollinen liuotuksen kierto
- K & Cl hallinta useissa tehtaissa yhteisesti
- K palautus metsään? Kokopuukorjuu → ravinnevajaus

Projekti toteutettiin neljänä osahankkeena vuosina 2003 - 2009:

- | | |
|--|-------------------|
| I. Prosessin kehittäminen | KCL |
| II. Puhtauskriteerit käyttökohteet | KCL |
| III. Kuljetusmuoto ja radioaktiivisuus | KCL |
| IV. Prosessin koeajo tehdaskaltaisella laitteistolla | Sirra (alih. KCL) |

Prosessin kehittäminen

Pääasialliset puhdistuskeinot:

Liuotus/uutto (ei selvää rajaa)

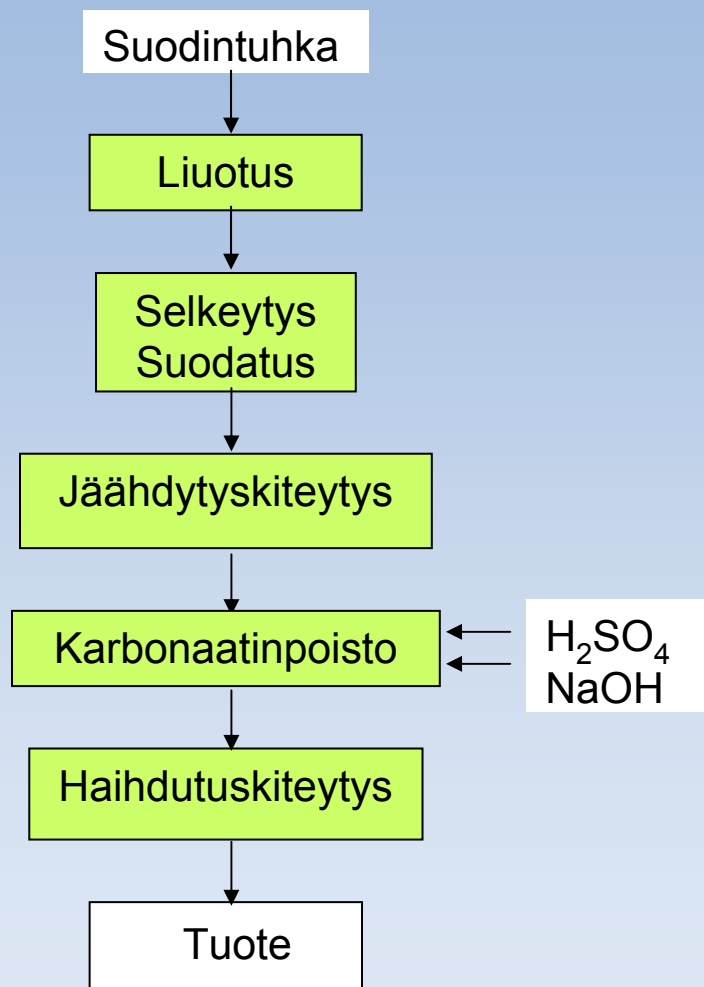
Selkeytys/suodatus

Jäähdytyskiteytys

Haihdutuskiteytys

Kokeilujen
perusteella
muotoutunut
prosessi

Tarkemmat
analyysit



Analyysitulokset: Metallit
mg/kg

	Suodintuhka	Selkeytys, suodatus	Jäähdytys- kiteytys	Haihdutus- kiteytys
Ca	180	25,3	*	8,7
Mg	88	3	*	<1
Fe	46	<0,6	*	<0,6
Mn	52	0,5	*	<0,5
Zn	54	1	*	0,7

* ei määritetty

Selkeytys ja suodatus kaikkein tärkein puhdistusvaihe!

Tässä kokeessa K ja Cl n. 1:10 tuhkan pitoisuudesta

Analyysitulokset: Raskasmetallit mg/kg

	Suodintuhka	Selkeytys, suodatus	Jäähdytys- kiteytys	Haihdutus- kiteytys
Cd	2,4	<0,1	*	<0,1
Pb	5,3	<1	*	<1
Cr	<1	<1	*	<1
Ni	<0,5	<0,5	*	<0,5
As	1,9	1,3	*	<1
Se	<1	<1	*	<1
V	0,6	0,6	*	<0,5

* ei määritetty

Niukkaliukoiset karbonaatit poistuivat selkeytyksessä
Anionit jäävät liuokseen, poistuvat jäteliuoksen mukana

Potentiaaliset käyttökohteet

- Pesuaineet
- Lasi
- Tekstiilivärjäys
- Lannoitteet (n. 3000 t/vuosi)

Yhteensä löydetty noin 6000 t/vuosi

Suomessa vuosittain liuotettu määrä noin 20 000 t

Siis: Kaikki ei mahdu Suomen markkinoille. Hyvä rikin tasapainottamismenetelmä muutamille tehtaille

Laatuvaatimukset verrattuina saatuun puhtauteen mg/kg

	Puhd.tuote	Lannoite	Lasi	Tekstiili (**	Pesuaine
K	4800	-	(<3000)*	-	-
Cl	620	-	-	-	-
Ca	8,7	-	-	Ca+Mg+Zn<60	300
Mg	<1	-	-	Ca+Mg+Zn<60	-
Fe	<0,6	-	-	-	<50
Mn	<0,5	-	n.5	-	-
Zn	0,7	-	-	Ca+Mg+Zn<60	<5

* ei ehdoton **) vrt Säteri

Tekstiilivärjäys: Metalleja kompleksoidaan

Laatuvaatimukset verrattuna saatuun puhtauteen mg/kg

	Puhd.tuote	Lannoite	Lasi	Tekstiili	Pesuaine(**
Cd	<0,1	<1	- (*)	-	<1?
Pb	<1	<5	- (*)	-	<1
Cr	<1	Alhainen	n. 5	-	<1
Ni	<0,5	”	n. 5	-	<1
As	<1	<5	-	-	<1
Se	<1	-	n. 5	-	-
V	<0,5	Alhainen	-	-	-

*) elintarvikepakkausvaatimukset **)vrt fosfaattiin

Lasi: Väriä antavat siirtymämetallit haitallisia

Lisävaatimus kaikilla: Karkeus, liian hieno paakkuuntuu

Kuljetusmuoto

Ongelma: Suodintuhkan pieni tilavuuspaino

- Noin 200 kg/m³
- Kuljetus sellaisenaan ei taloudellista
- Tilavuus rajoittaa rekan kuormaa, ei paino

Kokeiltiin eri menetelmiä kohentaa tilavuuspainoa (Kemira)

- rakeistus
- kompaktointi (briketointia, puristus kahden telan väliin)
- pelletointia

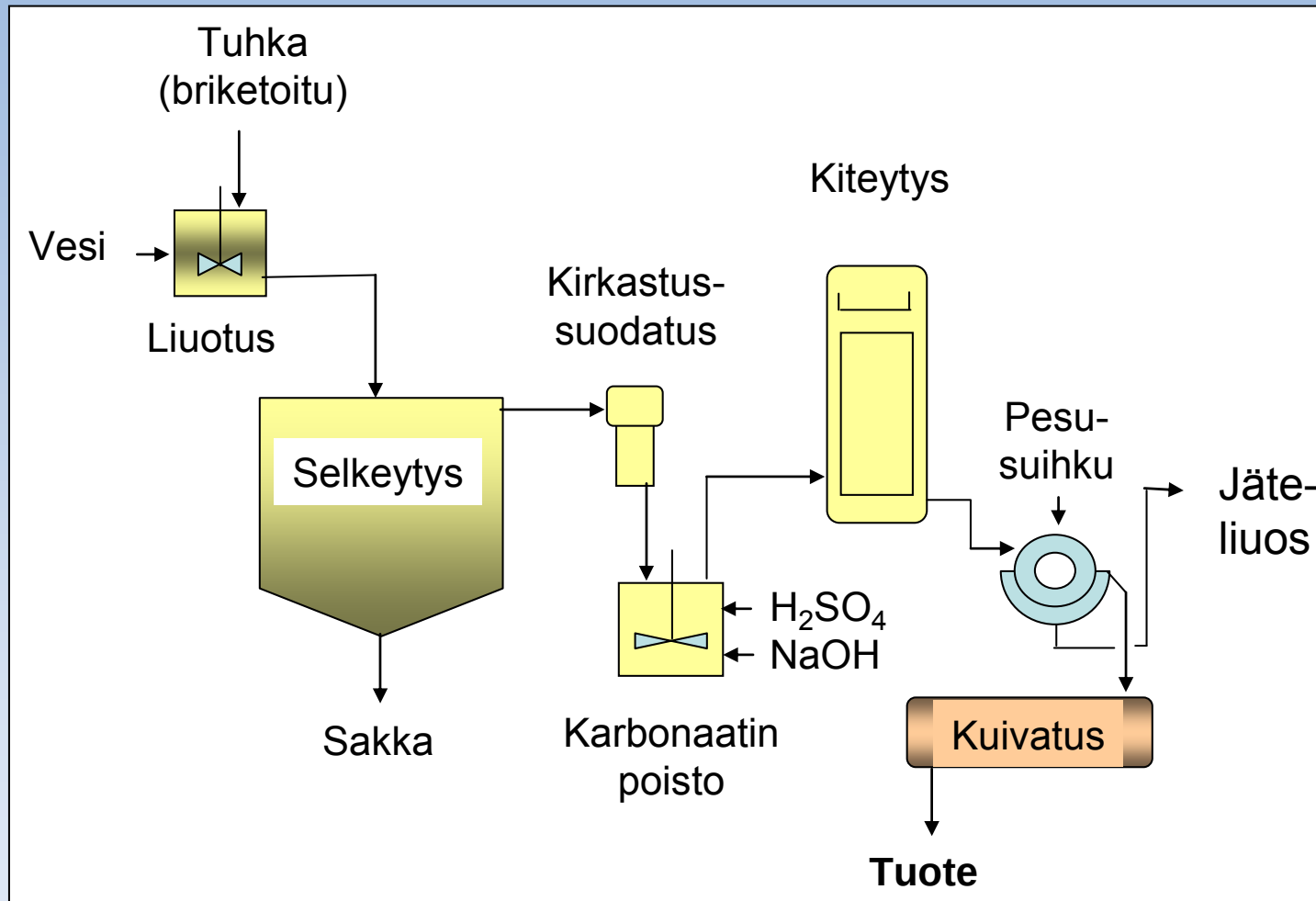
Ainoastaan kompaktointi onnistui. **Selvä valinta!**

- hyvä bulkkitiheys, lujat rakeet



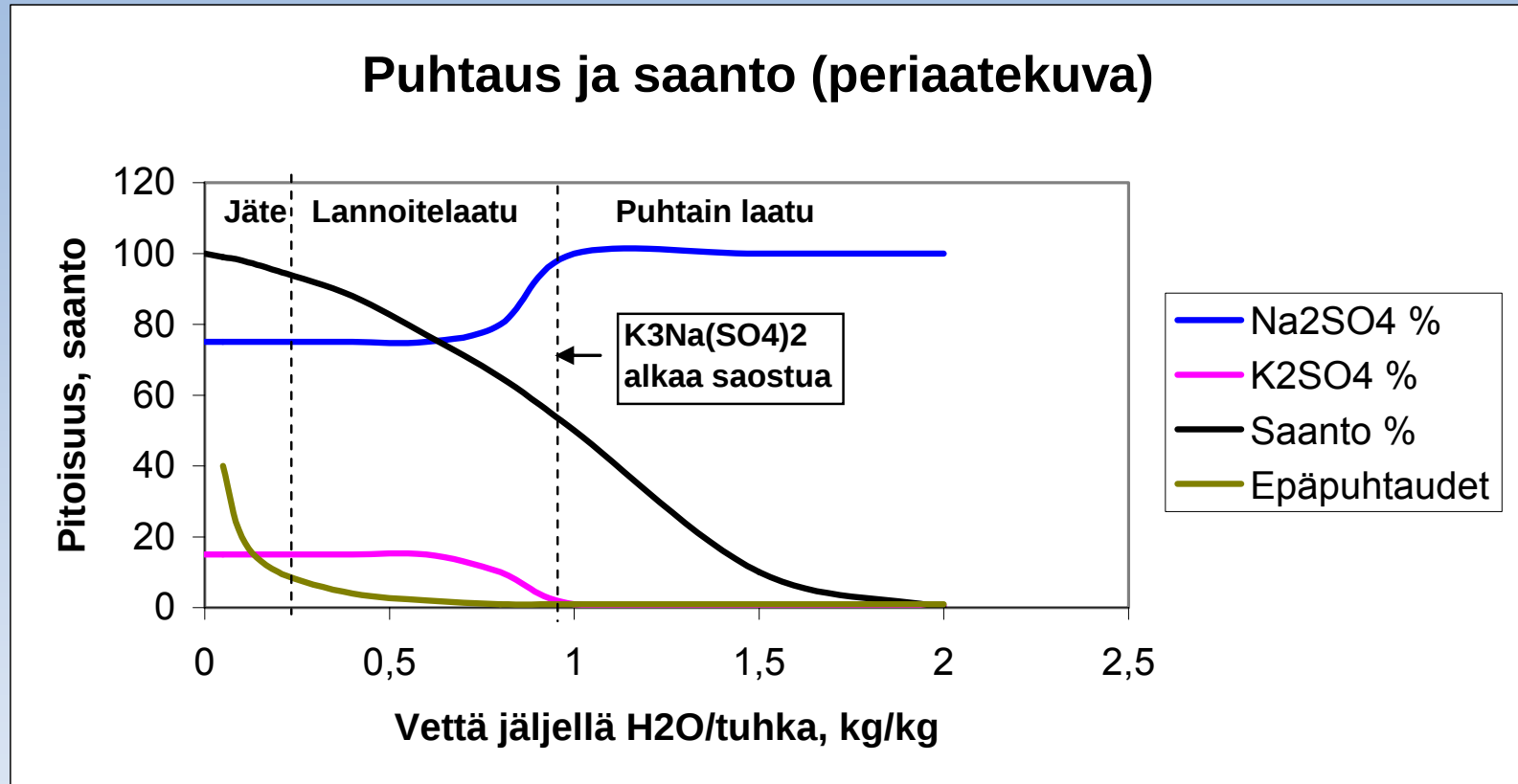
Ehdotettu tehdasprosessi

Jäähdytyskiteytys jätetty pois



Kiteytys voidaan tehdä useassa vaiheessa

Laatu- ja saantorajat



Suosittelavaa: Tuotetaan ensin puhdasta 1. –laatua, sen jälkeen K-pitoista 2. –laatua esim. lannoitekäyttöön

Lopuksi kaikki vesiliukoiset aineet konsentroituvat liikaa, rajoittaa saantoa

Prosessin koeajo tehdaskaltaisella laitteistolla

Haluttiin selvittää:

- Selkeytyksen aikariippuvuus (selkeyttimen mitoitus)
- Saanto ja laaturajat
- Rakeisuus
- Mahdolliset prosessivaikeudet

Lähtömateriaalit

Tehdas	K g/kg	Cs-137 Bq/kg*
A	22	360
B	70	2890
C	43	1100

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

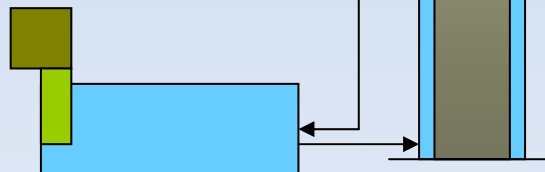
Valintakriteerit: Suuri ja pieni kaliumpitoisuus
Tsernobyllaskeuma-alueen sisällä ja ulkopuolella

Klooripitoisuus pieni, 5 – 10 g/kg

Selkeytyksen testaus

Tarkoitus: Selvittää selkeytykseen tarvittava aika tehdaslaitteiston mitoitus varten

Vesihaude



Lämmitetty
läpinäkyvä
2 m pylväs

Polyakrylaattia

Selkeytyskoe 2 m pylväässä

Lämmitysvaippa pylvään ympärillä (40 °C)



Alkuvaihe

Sirra

15 min



Pohja 15 min
(alimpana vaalea
rengas on osa
laitteistoa)



1 h 30 min



Sirra



Pohja 1h 30 min



1 vrk

Tilavuusosuus n. 3 %

Selkeytyminen
yllättävän hidasta

Suositus: selkey-
tetään yön yli



Kiteytyslaitteisto



Kiteytys

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

Raskasmetallit

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

Ei hälyttäviä pitoisuuksia

Radioaktiivisuus

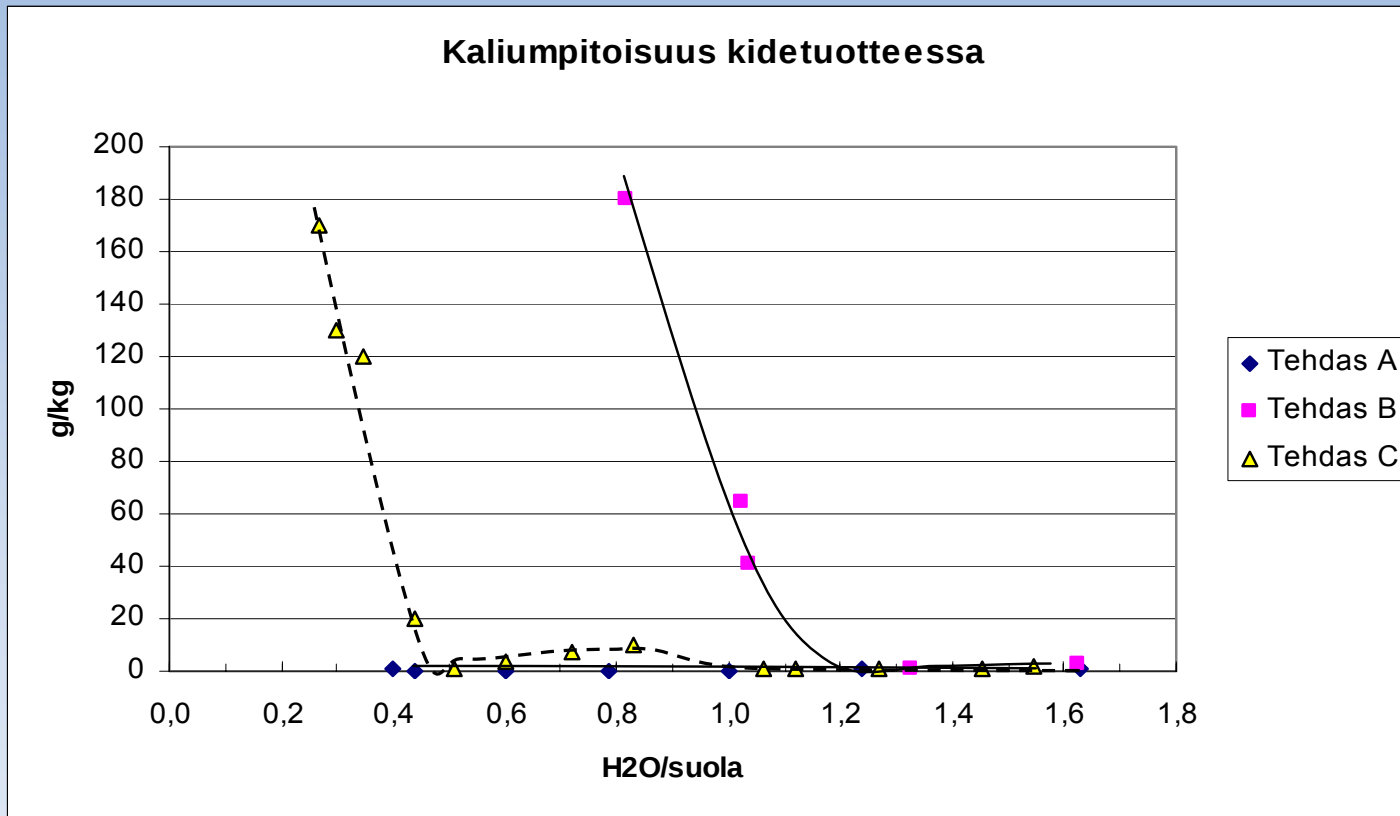
Tehdas	Vesi/suola	Cs-137, Bq
A	0,44	3,3
B	1,04	17,3
C	0,27	420

Vertailu: EU:n elintarvikerajat 400 – 1250 Bq/kg

- Tuotteessa varsin alhaiset aktiivisuudet
- Ainoastaan pitkälle viety kiteytys nostaa hieman

Kalium ja kloori

Kalium: Hyvin riippuvainen lähtötasosta



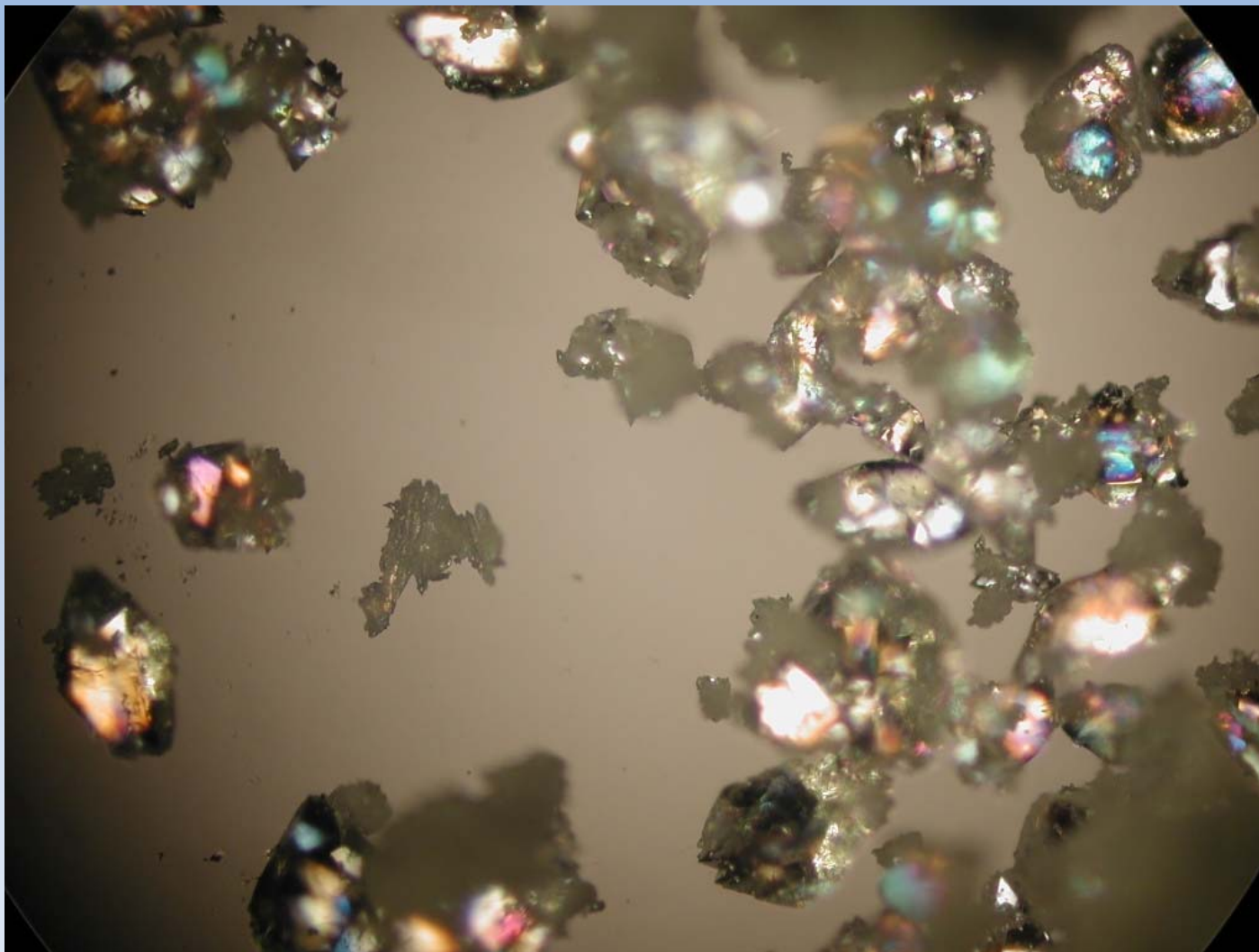
Ykköslaadun alueella: Kalium < 0,1 %
Kloori: < 0,1 %

Puhtaus > 99,8 %

Tuotteen rakeisuus



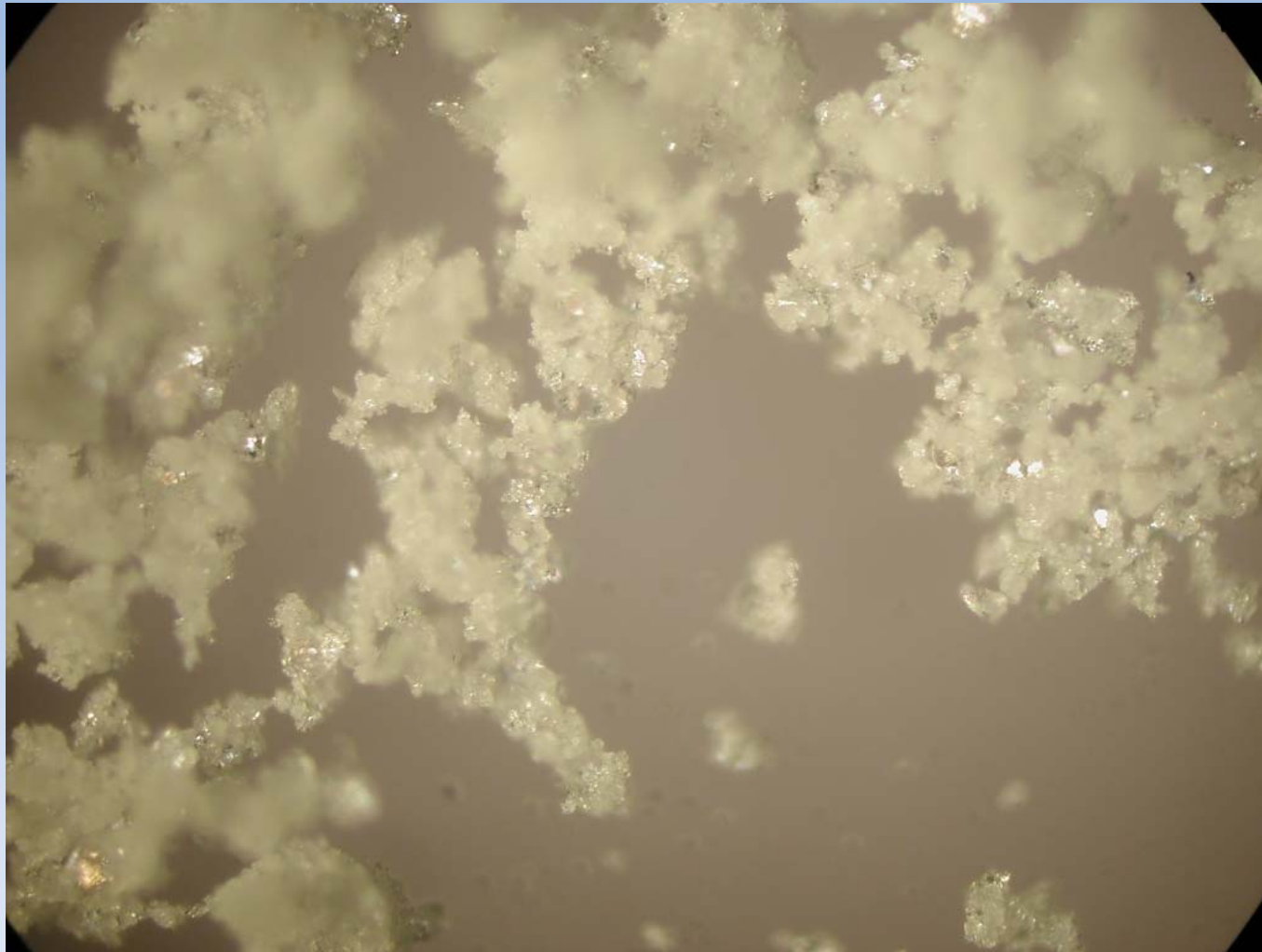
Tehdas A. Pieni kaliumpitoisuus, vesi/suolasuhde 0,44
Kidekoko 0,2 mm k.a.



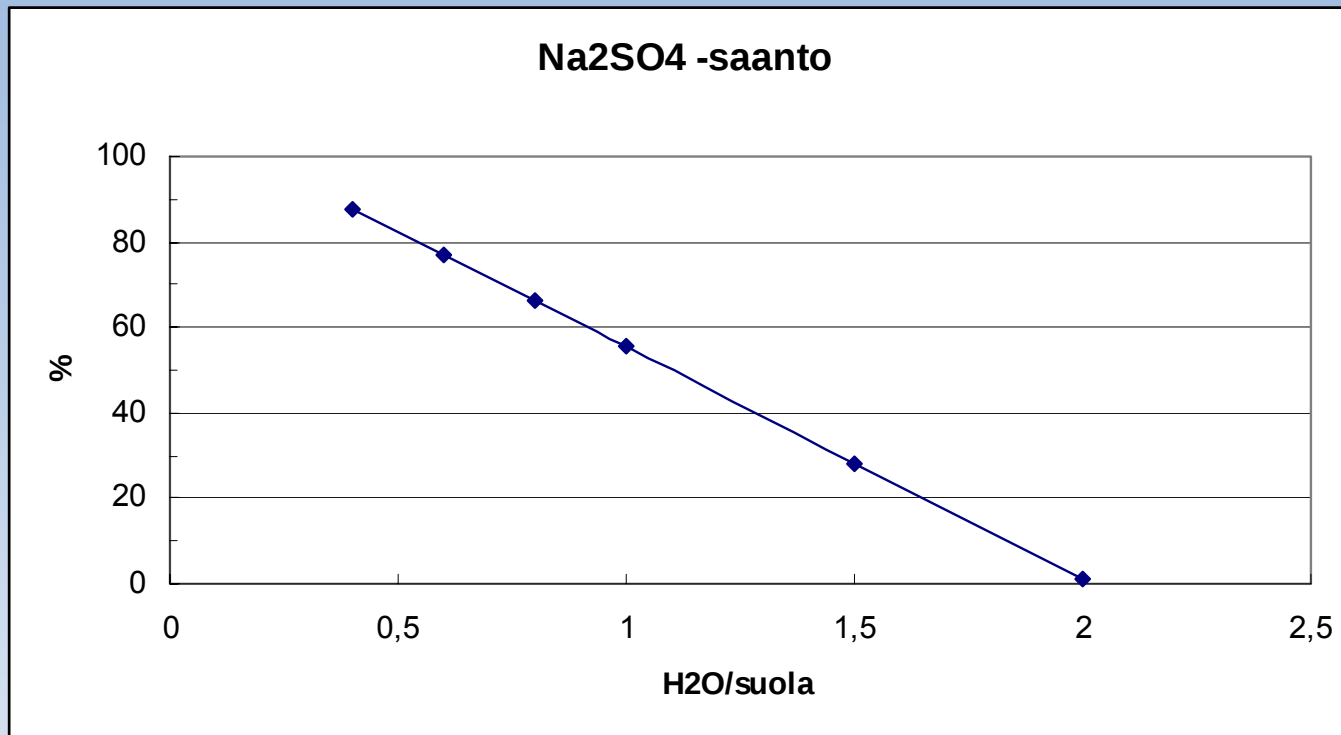
Tehdas C. Keskinkertainen kaliumpitoisuus, vesi/suolasuhde 0,3.
Hienorakeinen faasi lienee $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ (glaseriitti)



Tehdas B. Suuri kaliumpitoisuus, vesi/suolasuhde 1,02 .
Hienorakeista faasia aikaisessa vaiheessa



Tehdas B. Suuri kaliumpitoisuus, vesi/suolasuhde 0,82 .
Runsaasti hienorakeista faasia, kakun pesu vaikeutuu



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

Johtopäätökset

- Saatiin esille toimiva melko yksinkertainen prosessi suodintuhkan puhdistamiseen
- Yksikköprosessien teknologia on olemassa
- Kuljetusongelma hoidettavissa briketoinnilla
- Tuote kelpoinen sekä puhtauden että rakeisuuden osalta
- Rikkitaseen ratkaisu muutamille tehtaille, mutta kaikki sulfaatti ei mahdu Suomen markkinoille

^{137}Cs deposition
1.5.1986

