# Soodakattilan sähkösuodintuhkan hyötykäyttömahdollisuudet

Osahanke V
Ympäristötyöryhmä

# Sähkökemiallinen käsittely

Kurt Sirén
Oy Sirra Ab

Soodakattilapäivä 31.10.2013
Sokos Hotel, Vantaa

Sirra

## Sellutehtaan suolapäästöt vesistöihin

- Soodakattilan lentotuhka
- Klooridioksidilaitoksen hapan suola
  - suurempi ympäristövaikutus

Haettu ratkaisuja suolapäästöjen vähentämiseen

Sähkökemiallisen käsittelymenetelmän käyttökelpoisuuden arviointi

Sirra

# Sähkökemiallinen käsittely

Elektrolyysi tai dialyysi ionivaihtomembraaneja käyttäen

Membraanien tarkoitus pitää tuotteet erillään, $H_2SO_4$, NaOH

Edistyksellisin versio bipolaarimembraanielektrodialyysi (BME)

BME -tekniikka tutkittu paljon → uutta?

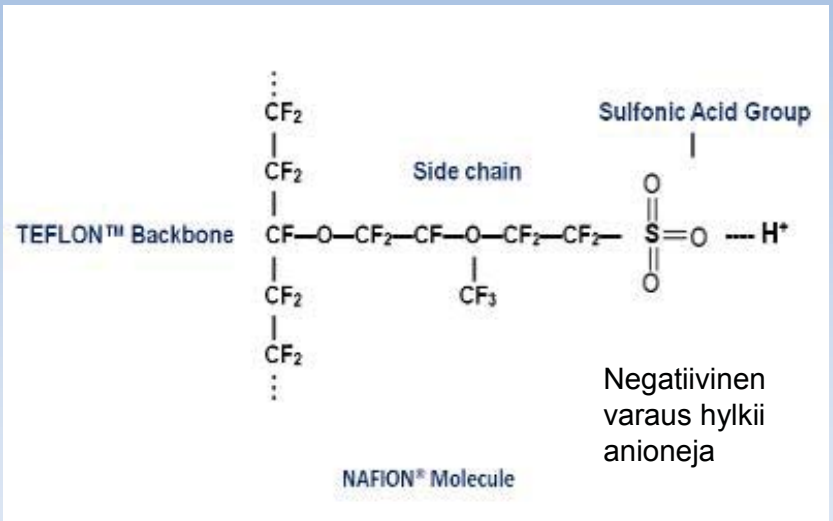
Tässä hankkeessa tarkasteltu taseen kautta kokonaisvaltaisesti



# Membraanit

Kationivaihtomembraanit

Teflonia tai styreeni-divinyylibentseeniä ym.
Varaukselliset ryhmät sulfonaatti- tai/ja karboksyyliryhmiä

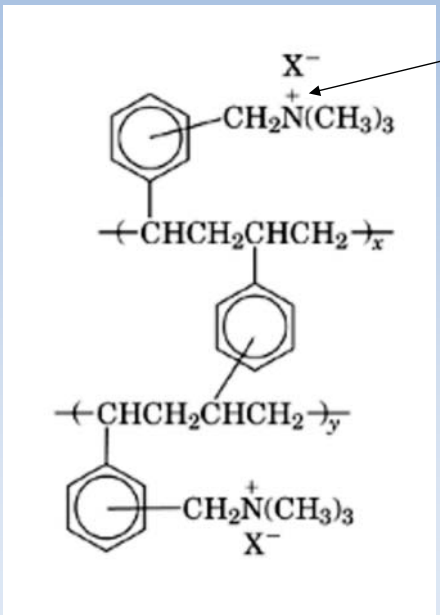



Negatiivinen varaus hylkii anioneja

Kationi liikkuu sulfonaattiryhmästä toiseen membraanin läpi sähkökentän vaikutuksesta. Membraani hylkii anioneja.

## Anionivaihtomembraanit

Varaukset kvaternäärisiä ammoniumryhmiä




Anioni liikkuu $N^+$-varauksesta toiseen

Styreenidivinyyli-bentseeniä

Positiivinen varaus hylkii $H^+$, $Na^+$ $K^+$



## Membraanien rajallisuudet

Anionimembraanit: $H^+$ liikkuva, vaikea estää

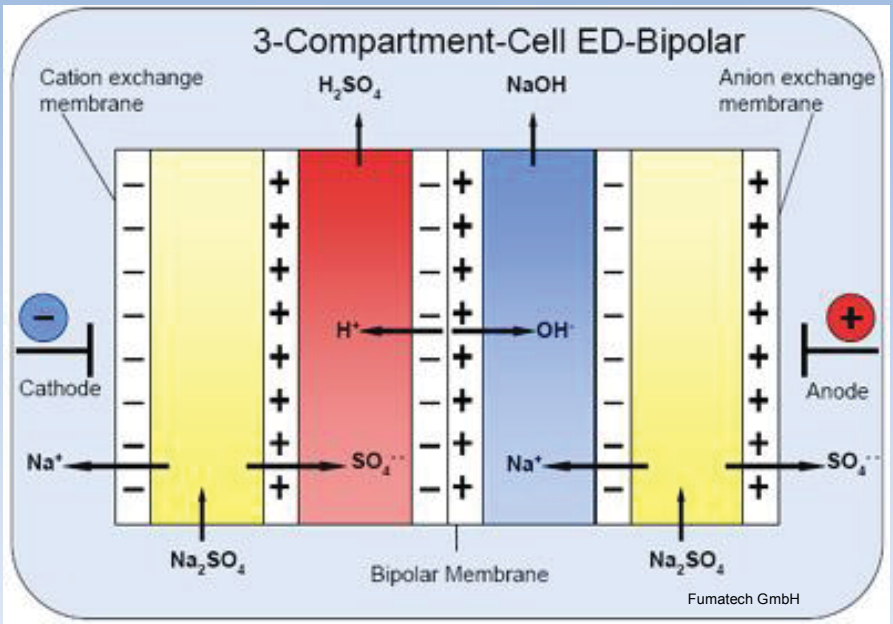
Vuodot alentavat sähkön hyötysuhdetta

$H_2SO_4$ 8 – 10 %

NaOH suurempi väkevyys, vuodot pienempiä

Kationimembraanit herkkiä 2+ ja 3+-kationeille
- saostuvat membraanin sisään alkaliselle puolelle
- rajoittaa membraanin elinikää
- poistettava erittäin hyvin (ionivaihto ym.)

BME, bipolar membrane electrodialysis




Veden dissosiaatio → sähkökenttä vie $OH^-$ ja $H^+$ eri puolille, membraanit estävät uudestaan yhtymisen. Vastaioni liikkuu vapaasti toisen membraanin läpi sisään.

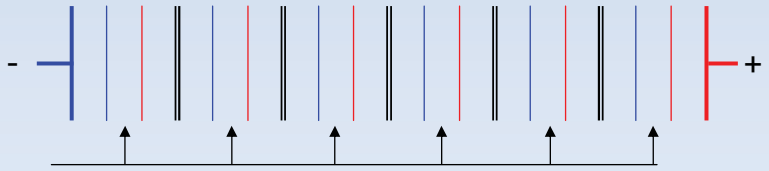


BME-tekniikan edut:

Matala jännite, 2,1 – 2,4 V → pieni sähkönkulutus
- vrt. suora elektrolyysi 5,5 – 6 V

Ei hapetus- tai pelkistysreaktioita → ei synny vetyä, happea tai klooria (vain vähän elektrodeilla)

Voidaan liittää soluja peräkkäin → vain yksi katodi ja yksi anodi

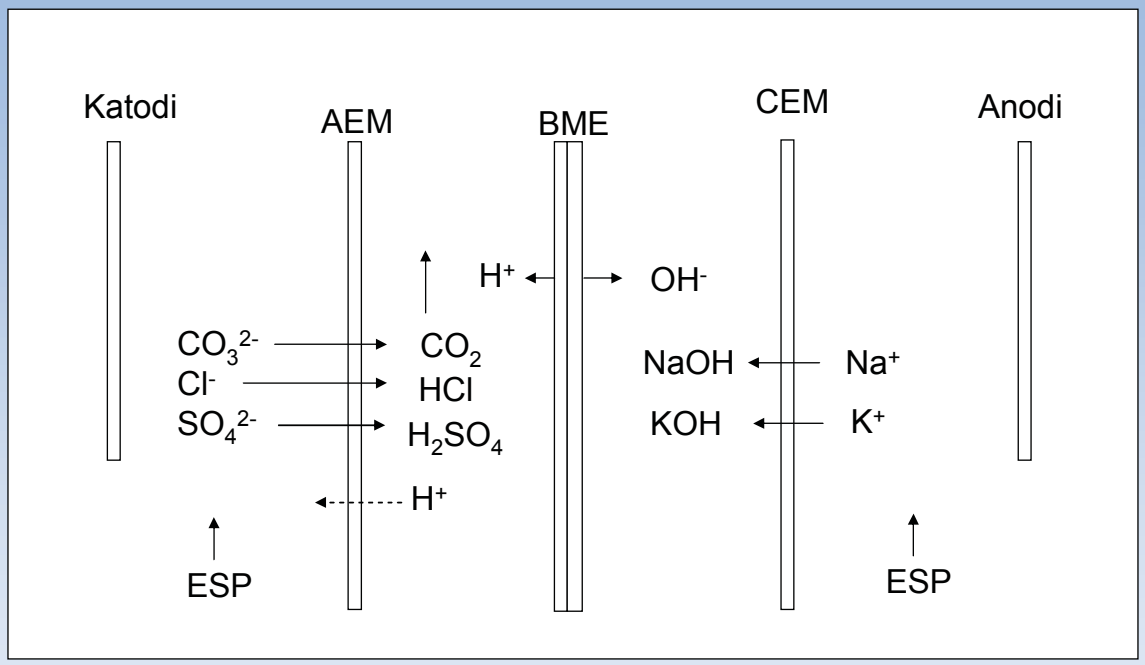


# Tekniikka sovellettuna suodintuhkalle

- Aikaisemmat tutkimukset käyttäneet puhdasta $Na_2SO_4$ - pääkohde ollut klooridioksidilaitoksen jätesuola
- Lentotuhka sisältää myös muita ioneja – mitä tapahtuu niille?



## Reaktiot todellisella lentotuhkalla




BME:ssä ei kloorikaasua, vain elektrodeilla hieman happea ja vetyä
Syöttöosastot pidettävä neutraaleina tai alkalisina (pH:n säätö)

## Muiden ionien vaikutukset:

$CO_3^{2-}$: syö tuotettua happoa, mutta hyödyksi $H^+$-vuodon neutraloinnissa

$Cl^-$: happo valkaisun kautta ulos → saadaan kloorin poisto

$K^+$: KOH-pitoinen alkali valkaisuun → saadaan kaliumin poisto

Vahva asia: lipeä ei sisällä karbonaattia!

Vrt: hapetettu valkolipeä voi aiheuttaa likaantumista alkalisissa valkaisuvaiheissa karbonaatin takia



## $ClO_2$-jätesuolan käyttö BME-prosessin lähtöaineena

- Jätesuola helpompi lähtömateriaali, vähemmän epäpuhtauksia ($Ca^{2+}$ ym.)
- Jo ennestään happoa → pienempi sähkönkulutus
- Saadaan ympäristöhyöty muttei tasehyötyä talteenotossa (S,K,Cl)
- Parempi vaihtoehto: suolojen yhdistämiinen

## Taselaskelmat

- Laskettiin BME-prosessin vaikutuksia keskiarvotehtaaseen
  - 750 000 ADt/vuosi
- Laskettu:
  - ympäristö: suolapäästöt
  - talteenotto: S-tase, K & Cl
  - taloudellisuus (käyttö)
- Myös yhdistetty muiden prosessien kanssa
  - R8 → R10 päivitys
  - GLSS (Green Liquor Simplified Stripping)
  - lentotuhkan uutto ja kiteytys

Tärkeää: Na, K, S ja Cl tarkasteltava yhtaikaa!

Tässä vain poimintoja taselaskelmista



## Vaihtoehto: pelkkä lentotuhka

Korvataan lentotuhkan liuotus membraani-prosessilla, tuotetaan rikkihappoa ja alkalia = NaOH + KOH

- happo on liian laimeata käytettäväksi suoraan MÖ-keitossa, 8-10%
- voidaan sekoittaa ostohapon kanssa tai konsentroida
- parempi käyttää valkaisussa → Cl ulos
- alkali: NaOH + KOH käyttöön valkaisussa → K ulos

Korvataan lentotuhkan liuotus

## Vaikutukset

Ympäristö: Lentotuhkan liuotus voidaan lopettaa

| | | Na | S |
|---|---|---|---|
| Päästöt: | kg/ADt | -2,68 | -1,65 |
| | % | -28 | -21 |

Talteenotto: K ja Cl ulos, tase ei muutu

| | |
|---|---|
| Lipeä- ja happosäästöä | 1,920 k€ |
| Sähkön kulutus | -456 ” |
| Membraanikulut | -936 ” |
| Käyttökulut (15 %) | -375 ” |
| Tuotto | 153 k€ |

Suurin kustannus membraanit (laskuperusteena 1 vuosi)

Sirra

## Vaihtoehto: suodintuhka ja hapan suola yhdessä

Ympäristö:

| | | Na | S |
|---|---|---|---|
| Päästöt: | kg/ADt | -9,517 | -8,007 |
| | % | -100 | -100 |

Talteenotto: lentotuhkaliuotus voidaan lopettaa

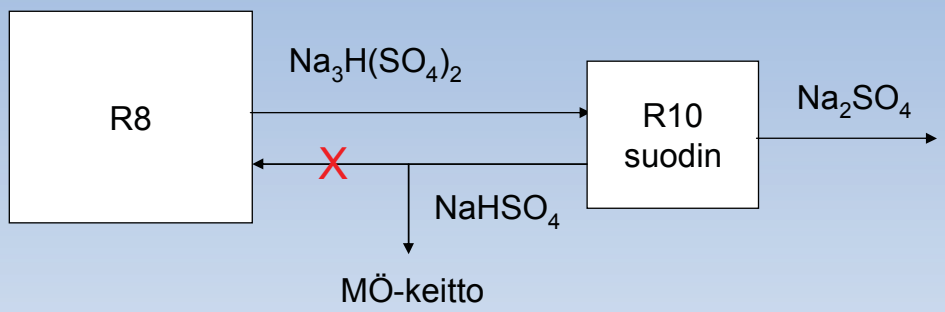
| | |
|---|---|
| Lipeä- ja happosäästöä | 7351 k€ |
| Sähkön kulutus | -1530 ” |
| Membraanikulut | -3145 ” |
| Käyttökulut (15 %) | -675 ” |
| Tuotto | 2001 k€ |

Suolojen liuotus pois kokonaan

Riskitekijä: membraanin kesto 1 vuosi?

Sirra

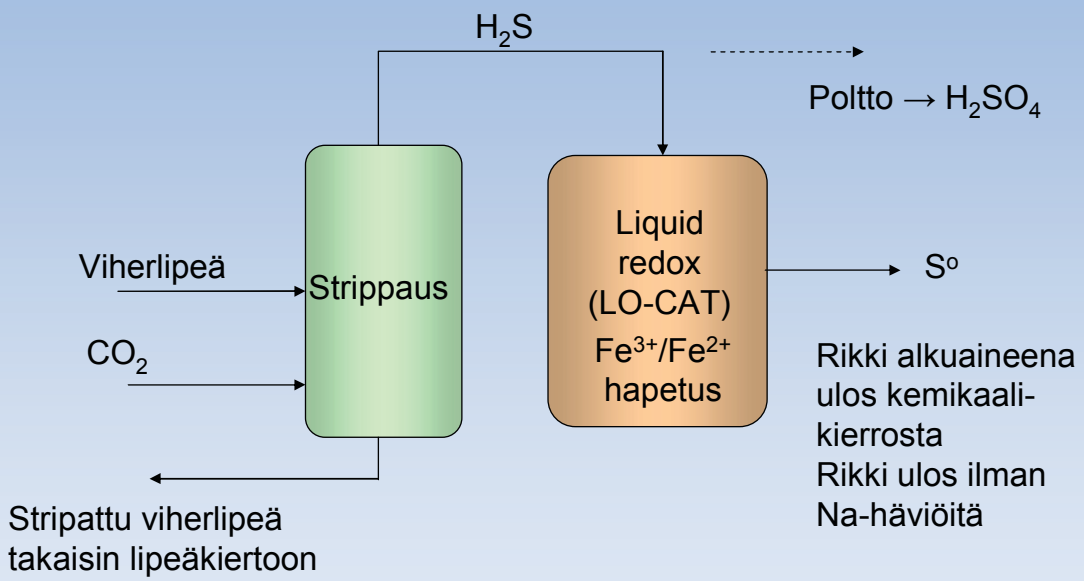
## Yhdistäminen muiden keinojen kanssa




- R8-suolan käyttö sellaisenaan MÖ-keitossa mahdollista vain osittain
- R10 –suodin parantaa happamuuden hyötykäyttöä
- $NaHSO_4$ tuo talteenottoon vähemmän rikkiä happoa kohden kuin $Na_3H(SO_4)_2$ mutta enemmän kuin $H_2SO_4$
- Rikkitase: lentotuhkan liuottamisen lisääminen huono vaihtoehto

Sirra

## Rikkitaseen hoito: GLSS (Green Liquor Simplified Stripping):




KCL:n rikkiprojektissa kehitetty
Metson kanssa jatkettu pilot-asteelle

Sirra

## Strippaus ja rikinpoisto

Erkki Välimäki
Soodakattilapäivä 2012

17 | © Metso

Sirra metso

Alkuainerikin muodostus tapahtuu helposti, ei herkkä pitoisuusvaihteluille

## Eri tekniikoita yhdistämällä:

- Rikkitase hoidetaan GLSS:llä
- Hapan suola sisään talteenottoon:
  - hapan $NaHSO_4$ MÖ-keittoon R10-suotimen kautta
  - neutraali $Na_2SO_4$ talteenottoon
- K ja Cl -poisto BME-tekniikalla valkaisun kautta tai vaihtoehtoisesti perinteisellä K & Cl -poistoprosessilla

## Vaihtoehto BME + R10 + GLSS

| | | Na | S |
|---|---|---|---|
| Ympäristö: | Päästöt: kg/ADt | -9,517 | -8,007 |
| | % | -100 | -100 |

Talteenotto: lentotuhkaliuotus lopetettu

| | |
|---|---|
| Lipeä- ja happosäästöä | 5664 k€ |
| Sähkön kulutus | -458 ” |
| Membraanikulut | -942 ” |
| Käyttökulut (15 %) | -1008 ” |
| Tuotto | 3256 k€ |

Suolojen liuotus pois kokonaan
Riskit pienemmät kuin pelkällä BME-prosessilla
Lipeä tehdään kaustisoinnilla, vain osa sähköllä

Sirra

## Vaihtoehto AshLeach + R10 + GLSS

| | | Na | S |
|---|---|---|---|
| Ympäristö: | Päästöt: kg/ADt | -8,314 | -7,258 |
| | % | -87 | -91 |

Talteenotto: lentotuhkaliuotus lopetettu, K & Cl-prosessin jätevirta jää → ei nollapäästöjä

| | |
|---|---|
| Lipeä- ja happosäästöä | 3894 k€ |
| Sähkön kulutus (BME) | 0 ” |
| Membraanikulut | 0 ” |
| Käyttökulut (15 %) | -885 ” |
| Tuotto | 3009 k€ |

Kiteytysprosesseilla samankaltaiset tuotot
Ei membraanien rikkoontumisriskiä

Sirra

# Johtopäätöksiä

- K & Cl-poisto myös mahdollinen BME-tekniikalla
- Suurin avoin kysymys: membraanien elinikä → kustannus
- Edullisimmat vaihtoehdot näyttävät olevan yhdistelmät R10 + GLSS + BME ja R10 + GLSS + perinteinen K & Cl -prosessi
- On mahdollista lopettaa lentotuhkan ja happaman suolan liuottaminen kokonaan
- BME-lipeä karbonaattivapaa → voidaan välttää kerrostumia valkaisimossa
- Nykyisillä kemikaalihinnoilla taloudellisuus näyttää hyväksyttävältä, mutta 1 v. takaisinmaksuaikavaatimuksesta luovuttava