



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

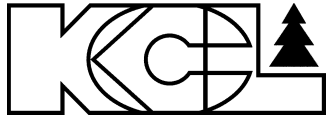
Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö

Esiselvitys Soodakattilayhdistykselle

KCL/Klaus Niemelä

18.2.2003

Raportti 2/2003



SOODAKATTILAN LENTO- TUHKAN HYÖTYKÄYTTÖ

**Esiselvitys Suomen
Soodakattilayhdistykselle**

Klaus Niemelä

KCL

Espoo, 24.1.2003

SISÄLLYS

1. JOHDANTO	7
2. NATRIUMSULFAATTI – VALMISTUS JA KÄYTTÖ	8
2.1 Natriumsulfaatin valmistus ja markkinat.....	9
2.2 Natriumsulfaatin käyttökohteet – markkinakatsaus.....	12
2.3 Natriumsulfaatin käyttökohteet – tekninen katsaus	17
2.3.1 Natriumsulfaatti pesuaineteollisuudessa.....	17
2.3.2 Natriumsulfaatti tekstiiliteollisuudessa.....	19
2.3.3 Natriumsulfaatti lasiteollisuudessa	19
2.3.4 Natriumsulfaatti puunjalostusteollisuudessa	20
2.3.5 Natriumsulfaatti muussa teollisuudessa.....	21
3. SOODAKATTILAN LENTOTUHKKA JA SEN KÄSITTELY	22
3.1 Lentotuhkan koostumus.....	22
3.2 Lentotuhkan käsittely- ja puhdistusprosessit	25
3.2.1 Lentotuhkan natriumsulfaatin uudelleenkiteytys haihduttamalla	26
3.2.2 Lentotuhkan natriumsulfaatin uudelleenkiteytys jäähdyttämällä.....	30
3.2.3 Lentotuhkan uutto	30
3.2.4 Lentotuhkan natriumsulfaatin elektrodialyysi	33
3.2.5 Lentotuhkan ioninvaihtokäsittelyt	35
3.2.6 Muut lentotuhkaprosessit.....	37
3.3 Lentotuhkan natriumsulfaatin myynti – nykytilanne	38
3.4 Lentotuhkan liuotusmäärät kotimaassa.....	39
4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	39
4.1 Natriumsulfaatin valmistus ja käyttö	39
4.2 Lentotuhka natriumsulfaatin raaka-aineena.....	40
4.3 Jatkotoimenpiteet.....	41
5. VIITTEET.....	42

SOODAKATTILAN LENTOTUHKAN HYÖTYKÄYTTÖ

Executive summary

Kotimaisilla sellutehtailla poistetaan soodakattilan lentotuhkaa keskimäärin 5–6 kg (vaihtelu 0–12 kg) sellutonna kohti, etupäässä vesistöihin liuotettavaksi. Tätä saatetaan rajoittaa tulevaisuudessa, jolloin lentotuhkan käsittelemiseen on löydettävä muita vaihtoehtoja. Eräs mahdollisuus on puhdistaa sen pääkomponentti, natriumsulfaatti, muun teollisuuden käyttöön. Tehty selvitys osoitti, että natriumsulfaattia käytetään vuosittain maailmanlaajuisesti yli 4 miljoonaa tonnia. Käytölle ennustetaan jatkuvaa 2–3 %:n kasvua lähes kaikkialla maailmassa, ja kaikilla natriumsulfaatin pääkäyttöalueilla: pesuaine-, tekstiili-, lasi- ja selluteollisuudessa. Tällä hetkellä on olemassa useita vaihtoehtoisia menetelmiä natriumsulfaatin puhdistamiselle soodakattilan lentotuhkasta, joten tällaiseen hyötykäyttöön on periaatteessa riittävät valmiudet.

Projektin tavoite

Selvityksellä oli kaksi tavoitetta: selvittää natriumsulfaatin nykyinen markkina- ja käyttötilanne, sekä selvittää epäpuhtaan natriumsulfaatin (soodakattilan lentotuhkan) puhdistukseen soveltuvat prosessit. Ensimmäisen vaiheen keskeisimmät kysymykset olivat natriumsulfaatin nykyinen valmistus ja käyttö kotimaassa, Euroopassa, ja maailmanlaajuisesti, sen valmistukseen ja käyttöön liittyvät viimeaikaiset suuntaukset, sekä mahdolliset ennustettavissa olevat tulevaisuuden näkymät.

Projektin keskeiset tulokset

- Natriumsulfaatti on merkittävä epäorgaaninen kemian teollisuuden peruskemikaali, jonka maailmanmarkkinoiksi arvioidaan tällä hetkellä runsaat neljä miljoonaa tonnia. Euroopan osuus on noin yksi kolmasosa.
- Markkinoiden on ennustettu lisääntyvän jopa 700 000 tonnilla vuoteen 2006 mennessä.
- Keskeisimmät natriumsulfaattia käyttävät teollisuuden alat ovat pesuaine-, tekstiili-, lasi- ja selluteollisuus.
- Natriumsulfaatista saadaan noin 2/3 kaivosteollisuudesta ja 1/3 muun kemian teollisuuden sivutuotteena.
- Kotimaassa natriumsulfaattia tuottaa vain yksi valmistaja, Säteri, tuotannon ollessa noin 30 000 tonnia vuodessa. Suurin osa tästä menee vientiin, osoittaen varsin pientä kotimaista kulutusta.
- Useimpien valmistajien tuotteissa on natriumsulfaattipitoisuus > 99,5 %.
- Soodakattilan lentotuhka sisältää noin 75–95 % natriumsulfaattia, sekä vaihtelevia määriä natriumkarbonaattia ja natriumkloridia, sekä vastaavia kaliumsuoloja. Sellaisenaan se soveltuu huonosti muun kemian teollisuuden käyttöön.
- Kaliumin ja kloridin poistamiseksi lentotuhkasta on kehitetty lukuisia prosessivaihtoehtoja, joita voitaisiin hyödyntää myös kaupallisen natriumsulfaatin eristämisessä.

Soodakattilan lentotuhka – jäte vai raaka-aine?

Metsäteollisuuden erilaisille kiinteille jätteille on viime aikoina pyritty löytämään mahdollisia hyötykäyttökohteita. Sellutehtaiden tyypillisiä kiinteitä jätteitä ovat erilaiset lietteet, soodasakka, meesa, kuorikattilan tuhka, ja soodakattilan lentotuhka. Lentotuhkaa poistetaan soodakattiloilta kotimaassa lähes yksinomaan tehtaan natrium-rikkitaseen tasapainottamista varten, ja poistettu tuhka liuotetaan yleensä vesistöön. Vuonna 2000 poistettiin Suomessa tällä tavoin runsaat 17 000 tonnia lentotuhkaa. On kuitenkin syytä varautua siihen, että lentotuhkan liuottamista vesistöihin saatetaan lähitulevaisuudessa rajoittaa, jolloin sille on etsittävä muita käsittelytapoja tai käyttökohteita.

Soodakattilan lentotuhkan pääkomponentti (75–95 %) on natriumsulfaatti, minkä lisäksi siinä on natriumkarbonaattia, natriumkloridia, ja vastaavia kaliumyhdisteitä. Tämän vuoksi lentotuhkan hyötykäyttö natriumsulfaatin lähteenä edellyttää toimivien ja edullisten puhdistusprosessien käyttöönottoa, sekä sopivien markkinoiden löytämistä eristetylle natriumsulfaatille. Ilmeistä myös on, että mahdollisen tuotannon on samalla oltava riittävän laajaa ollakseen lisäksi kannattavaa.

Lentotuhkan käsittelyyn kehitetty useita vaihtoehtoisia prosesseja

Soodakattilan lentotuhkan puhdistamiseen muista komponenteista, erityisesti kaliumista ja kloridista, on kehitetty useita vaihtoehtoja. Tehdastasonkin kokemuksia on uudelleenkitetyksestä haihduttamalla ja jäädyttämällä, sekä erilaisista uuttoprosesseista. Lisäksi on tutkittu mm. ioninvaihdon ja elektrodialyysin mahdollisuuksia. Kaikissa näissä on kuitenkin pyritty kaliumin ja kloridin poistoon kemikaalikierrosta, jolloin natriumsulfaattivirta on tyypillisesti palautettu kemikaalikiertoon. Kyseisiä prosesseja ei siis ole optimoitu hyötykäyttöön soveltuvan natriumsulfaatin tuottamiseksi. Silti voidaan niistä saatuja kokemuksia käyttää etsittäessä kotimaan tarpeisiin mahdollisimman hyvin soveltuvia prosesseja.

Natriumsulfaatilla runsaasti käyttökohteita

Natriumsulfaattia käytetään tänä päivänä maailmanlaajuisesti miljoonia tonneja vuodessa, eritoten pesuaineteollisuudessa. Muita pääkäyttäjiä ovat tekstiili-, lasi- ja selluteollisuus. Noin kolmasosa kaikesta natriumsulfaatista käytetään Euroopassa, ja käytölle ennustetaan pientä kasvua lähivuosina. Periaatteessa on siten mahdollista löytää lentotuhkastakin puhdistetulle natriumsulfaatille riittävät markkinat. Tämä kuitenkin edellyttää, että ensin selvitetään tarkemmin mihin puhtausasteeseen on tarkoituksenmukaisinta pyrkiä.

Varautuminen muihin vaihtoehtoihin

Jatkosuunnitelmissa on syytä varautua ainakin alustavasti myös siihen, että odotukset myyntikelpoisen natriumsulfaatin tuottamisesta lentotuhkasta eivät toteudu, mutta lentotuhkan vesistöliuotusta kuitenkin rajoitetaan. Tällöin saattaa osoittautua tarpeelliseksi suunnata tutkimusresursseja lentotuhkan kaatopaikkakelpoisuuden lisäämiseksi, tai sen samanaikaiseksi käsittelemiseksi sellutehtaan muiden kiinteiden jätteiden kanssa.

USES OF RECOVERY BOILER ELECTROSTATIC PRECIPITATOR DUST

Executive Summary

At domestic kraft pulp mills, approximately 5–6 kg (range 0–12 kg) of electrostatic precipitator (ESP) dust per ton of pulp is removed from the recovery boilers. This is mainly directed to recipient waters. In near future, this procedure may be restricted which means that additional ways need to be discovered for the disposal of the ESP dust. Separation and purification of its main constituent, sodium sulphate, as a by-product for external use may provide an option. The current study revealed that more than 4 million tons of sodium sulphate are used annually. The main application areas are detergents, textiles, glass, and pulp production, and 2–3 % annual growth in the consumption is predicted. There are currently several optional processes for the isolation of sodium sulphate from the ESP dust. Thus, the use of the ESP dust for sodium sulphate production is theoretically possible.

Objectives of the study

The main objectives of this study were to prepare survey on current markets and uses of sodium sulphate, and to review processes available for the purification of crude sodium sulphate (ESP dust). The market and production survey was planned to cover the whole world, Europe, and Finland, together with any known recent or future trends.

Overview of the main results

- Sodium sulphate is an important industrial bulk chemical, with a global market of more than 4 million tons. The share of Europe is approximately 33%.
- It is estimated that the consumption of sodium sulphate will increase by 700 000 tons by the year 2006.
- The main end-users of sodium sulphate include detergents, textiles, glass, and pulp production.
- Approximately 2/3 of sodium sulphate is derived from mining and 1/3 as a rest product from other process industries.
- The only Finnish producer of sodium sulphate is Säteri, with the production of 30 000 tons annually. Most of this is exported.
- Industrial sodium sulphate products typically have a purity degree of > 99.5%.
- The ESP dust from recovery boilers typically contains some 75–95% of sodium sulphate, in addition to some sodium carbonate, sodium chloride, and the corresponding potassium salts. As such, it can hardly be used by other chemical industries.
- Potassium and chloride can be removed from the ESP dust by several optional processes. Many of them could apparently be also used for the isolation and purification of sodium sulphate for commercial applications.

ESP dust from recovery boilers – waste or raw material?

Alternative management of solid wastes from pulp and paper industry has recently attracted a lot of interest. Typical solid wastes from kraft pulp mills include different sludges, green liquor dregs, ash from bark boilers, and ESP dust from recovery boilers. In Finland, some ESP dust is typically removed only to adjust millwide sodium-to-sulphur balances. The removed ESP dust is usually directed to recipient waters. Approximately 17 000 tons of ESP dust was removed in Finland this way in 2000. However, it is reasonable to be prepared for restrictions in this type of disposal in near future, by actively searching for other treatment or disposal processes.

The main compound in the ESP dust is sodium sulphate (75–95%). In addition, it contains varying amounts of sodium carbonate, sodium chloride, and the corresponding potassium salts. Due to the impurities, the use of the ESP dust as sodium sulphate source requires adoption of suitable purification processes. It is also necessary to set up reasonable markets for the isolated sodium sulphate grade. It is also evident that the ESP dust based production of sodium sulphate must be voluminous enough to be profitable.

Several processes available for treatment of ESP dust

There are several methods available for the removal of potassium and chloride from the recovery boiler ESP dust. Full-scale applications are based on recrystallisation of the dust (sodium sulphate), and leaching. Other, potential procedures include ion exchange technologies and electrodialysis. The main idea of all these processes is, however, to remove potassium and chloride from recovery cycles and to return the purified sodium sulphate streams. Thus, the processes have not been optimised for the isolation of sodium sulphate as a useful by-product. In any case, experiences from all these processes are highly useful when sodium sulphate production will be of the main interest.

Several applications exist for sodium sulphate

Millions of tons of sodium sulphate are currently being used all over the world, especially for the manufacture of detergents. Other important end-users are textiles, glass, and pulp production. Approximately one third of sodium sulphate is used in Europe, and it is predicted that the use will slightly increase in near future. Thus, it should be possible to find markets for the ESP dust derived sodium sulphate. For that, it will be necessary to find out the most reasonable purity grade for the planned product.

Other options for ESP dust management

If the expectations on the separation of saleable sodium sulphate from the ESP dust turn out to be unrealistic, alternative management or treatment processes may be required (in addition to disposal to recipient waters). Potential alternatives include processing of the ESP dust to improve its suitability for dumping places, or certain joint treatments (such as sintering) with other solid wastes.

1. JOHDANTO

Tausta. – Metsäteollisuuden kiinteät jätteet ovat viime vuosina olleet lisääntyneen mielenkiinnon kohteena. Tämä kiinnostus on selvästi havaittavissa niin kotimaassa (esim. Toikka 1998, 1999, Rantanen 2000, Rokka et al. 2000, Räsänen et al. 2000, Soukka et al. 2000, Toikka ja Pesari 2000, Pekkala 2001, Sydänmaa 2001) kuin esimerkiksi Ruotsissa (Ek et al. 1996, Ek ja Sundqvist 1998, Anon. 1999, Axegard ja Backlund 2002, Larsson 2002), Amerikassa (esim. Miner ja Unwin 1992, Wiegand 1993, Wiegand ja Unwin 1994a, 1994b, Gay ja Carr 1997), tai vaikkapa Japanissa (Anon. 2000a). Huomiota on tyypillisesti kiinnitetty syntyvien jätemäärien vähentämiseen, niiden mahdolliseen hyötykäyttöön ja erinäisiin ympäristönäkökohtiin, kuten jätteiden loppusijoitukseen.

Merkittävimmät sellutehtaiden kiinteät jätteet ovat erilaiset lietteet, soodasakka, meesa, kuorikattilan tuhka, ja soodakattilan lentotuhka. Näistä soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttömahdollisuuksia on toistaiseksi pidetty erityisen vaatimattomina ja täten vähäisen mielenkiinnon kohteena, lähinnä seuraavista syistä:

1. Soodakattilan lentotuhka on koostumukseltaan epäpuhdasta natriumsulfaattia, jonka markkina-arvo sellaisenaan on hyvin vähäinen.
2. Lentotuhkaa poistetaan kotimaassa soodakattilasta yleensä ainoastaan tehtaan natriumrikkitaseen tasapainottamista varten. Tämä määrä voi vaihdella tehtaittain huomattavasti, esimerkiksi Suomessa viime aikoina välillä 0–12 kg sellutonnin kohti (Wartiovaara 2001). Muualla lentotuhkaa voidaan poistaa myös lipeäkierron kalium- ja kloriditasojen alentamiseksi.
3. Poistettu lentotuhka on useimmiten voitu liuottaa vesistöön sen pienen ympäristökuormituksen vuoksi.

On kuitenkin mahdollista, että soodakattilan lentotuhkan liuottamista vesistöön tai sijoittamista kaatopaikoille ryhdytään jossain vaiheessa rajoittamaan, tai tähän liittyviä lupaehtoja tiukennetaan. Mikäli tilanne muuttuu näiltä osin, joudutaan sellutehtailla etsimään muita vaihtoehtoja poistettavan lentotuhkan käsittelemiseksi. Mahdollisiin ratkaisuihin kuuluvat mm. riittävän puhtaan natriumsulfaatin erottaminen lentotuhkasta tai sen käsitteleminen paremmin kaatopaikkasijoitukseen sopivaksi. Näistä lähtökohdista on Suomen Soodakattilayhdistys ry tilannut selvityksen soodakattilan lentotuhkan käyttömahdollisuuksista.

Tavoitteet. – Työlle asetettiin kaksi toisiaan tukevaa päätavoitetta: selvittää natriumsulfaatin nykyinen markkina- ja käyttötilanne, sekä selvittää epäpuhtaan natriumsulfaatin puhdistukseen käytettävät prosessit. Ensimmäisen vaiheen keskeisimmät kysymykset olivat:

1. Natriumsulfaatin nykyinen valmistus ja käyttö kotimaassa, Euroopassa, ja maailmanlaajuisesti.
2. Natriumsulfaatin valmistukseen ja käyttöön liittyvät viimeaikaiset suuntaukset.
3. Mahdolliset ennustettavissa olevat tulevaisuuden näkymät.

Yllämainittuja kysymyksiä on tarkasteltu tämän raportin luvussa 2. Tämän jälkeen on luvussa 3 tarkasteltu yksityiskohtaisemmin soodakattilan lentotuhkan koostumusta, sekä ennenkaikkea toista pääkysymystä: natriumsulfaatin (lentotuhkan) puhdistusprosesseja. Esimerkkejä pyrittiin löytämään sekä lentotuhkan kohdalta että muilta kemian prosessiteollisuuden aloilta.

Edellämainittujen kysymysten lisäksi nyt tehtyyn työhön kuului vielä osuus, jossa selvitettiin tehtaille osoitettujen kyselyjen avulla soodakattilan lentotuhkan nykyinen käsittelytilanne. Tällä haluttiin tarkistaa, onko vuoden 2000 jälkeen (Wartiovaara 2001) tapahtunut merkittäviä muutoksia. Kyselyn tuloksista on esitetty lyhyt yhteenveto luvussa 3. Yhteenveto johtopäätöksineen ja jatkotutkimusehdotuksineen on lopuksi esitetty luvussa 4.

Kirjallisuushaut. – Selvityksen vaatimat kirjallisuushaut tehtiin etupäässä KCL:n tietokannoista ja *Paper Village* -tietokannoista (www.ei.org/pv2/pv2.home). *Chemical Abstracts* -tietokannoista etsittiin lisäksi aineistoa natriumsulfaatin valmistuksesta ja puhdistuksesta, sekä sen pelletöinnistä ja rakeistuksesta. Kotimaisia opinnäytetöitä ja muita raportteja natriumsulfaattista ja sellutehtaiden kiinteistä jätteistä etsittiin vielä korkeakoulujen yhteisestä *Linda*-tietokannasta (<http://linda.linneanet.fi>), sekä vastaavia ruotsalaisia julkaisuja *Libris*-tietokannasta (www.libris.kb.se/english/libris.html). Käyttökelpoisia ajan tasalla olevia tuotantolukuja ja muuta aineistoa löydettiin myös Internet-hakujen avulla, esimerkiksi U.S. Geological Survey:n sivuilta (www.usgs.gov).

2. NATRIUMSULFAATTI – VALMISTUS JA KÄYTTÖ

Natriumsulfaatin ominaisuuksista, valmistuksesta ja käytöstä on tiiviit tietopaketit tietosanakirjoissa *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (5. painos, 1993, Vol. A 24, s. 355–368) ja *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (4. painos, 1997, Vol. 22, s. 403–411). Natriumsulfaatin valmistuksesta ja markkinoista on lisäksi kaksi tuoretta liiketaloudellista katsausta (Roskill 1999, GIA 2002), joista jälkimmäinen nyt hankittiin lähdeaineistoksi. Käytettävissä olevan sisällysluettelon perusteella Roskill-raportti saattaisi kuitenkin sisältää yksityiskohtaisempia tietoja mm. natriumsulfaatin valmistuksesta eri maissa.

Kaupallinen natriumsulfaatti on sen kidevedetön muoto (taulukko 1), vaikka kidevedellisellä glaubersuolalla onkin merkitystä välituotteena useissa käyttökohteissa. Natriumsulfaatin markkinahinta on noin 175–190 dollaria tonnilta (GIA 2002).

Taulukko 1. Natriumsulfaatin kidevedettömän muodon (thenardiitin) ja tärkeimmän kidevedellisen muodon (glaubersuolan) ominaisuuksien vertailu (Ullman 1993).

Property	Thenardite Na_2SO_4	Glauber's salt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
M_r	142.040	322.190
Water of crystallization, %	0	55.914
mp , °C	884.0 (decomp. > 884 °C)	“melts” at 32.384 °C in its own water of crystallization (decomp. > 32.384 °C)
Crystal habit	rhombic	monoclinic
Unit cell dimensions	0.586, 1.23, 0.982	1.143, 1.034, 1.290 (angle = 107° 40')
No. of molecules in unit cell	8	4
Refractive indices n_D	1.464, 1.474, 1.485	1.394, 1.396, 1.398
Density, g/cm ³	2.697	1.468
Specific heat capacity c_p at 300 K, J kg ⁻¹ K ⁻¹	899.2	1825.7
Heat of fusion, kJ/kg	147.98	214.52
Heat of solution at 18 °C, kJ/kg	16.2	– 243.8
Enthalpy of formation, kJ/mol	– 1385	– 4327
Entropy S° , Jmol ⁻¹ K ⁻¹	149.60	588.2
Dielectric constant (at 10 ³ Hz)	7.80	7.90
Mohs hardness	2.7	1.5–2

2.1 Natriumsulfaatin valmistus ja markkinat

Natriumsulfaatin tuotanto koko maailmassa on tällä hetkellä runsaat 4–5 milj. tonnia (taulukot 2–3); hieman eri lukuja on ilmoitettu "tuotannolle" (Kostick 1997) ja "markkinoille" (GIA 2002). Vertailun vuoksi voidaan todeta, että ammoniumsulfaatin vuosituotannoksi arvioidaan maailmanlaajuisesti noin 3,5 miljoonaa tonnia (Lauriente ja Sakuma 2000), bariumsulfaatin tuotannoksi noin 7 miljoonaa tonnia (Searls 2001), ja kalsiumsulfaatin (kipsin) tuotannoksi runsaat 100 miljoonaa tonnia (Olson 2001). Myös alumiini- ja kaliumsulfaattia tuotetaan miljoonia tonneja vuodessa.

Vaikka natriumsulfaatin tuotannossa (markkinoissa) on viime vuosina esiintynyt selvää laskea, ennustaa Global Industry Analysts (GIA 2002) kokonaisuutena jopa melkoista nousua lähivuosille (taulukko 3).

Taulukko 2. Natriumsulfaatin tuotanto (tonnia) maittain 1990-luvulla (Kostick 1997). Taulukossa luettelujen maiden lisäksi tuotantoa on ainakin jossain määrin myös Norjassa, Puolassa, Romaniassa ja Sveitsissä.

Country	1993	1994	1995	1996	1997
Natural:					
Argentina (mirabilite)	6,554	7,978	10,604	21,726	15,000
Canada	320,000	317,000	311,000	323,000	305,000
Chile	1,433	1,668	2,488	1,745	1,800
China	900,000	950,000	1,000,000	1,160,000	1,450,000
Egypt	25,600	25,000	25,000	25,000	25,000
Iran	280,000	280,000	280,000	280,000	280,000
Mexico (bloedite)	500,000	527,228	500,000	525,000	525,000
Netherlands	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
South Africa	36,380	44,544	43,971	46,947	55,000
Spain	650,000	600,000	637,525	630,000	600,000
Turkey (concentrates)	170,680	307,049	314,192	300,000	300,000
Turkmenistan	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
United States	327,000	298,000	327,000	306,000	318,000
Total	3,340,000	3,480,000	3,570,000	3,740,000	3,990,000
Synthetic:					
Austria	120,000	120,000	100,000	100,000	100,000
Belgium	250,000	250,000	250,000	250,000	250,000
Bosnia and Herzegovina	1,000	500	500	500	500
Brazil	9,000	9,000	9,000	9,000	9,000
Chile	46,000	43,168	43,000	40,000	41,000
Finland	30,000	30,000	34,000	36,000	36,000
France	62,000	65,000	117,000	124,000	120,000
Germany	106,789	113,000	110,000	120,000	120,000
Greece	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Hungary	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Italy	125,000	125,000	125,000	125,000	125,000
Japan	229,346	200,111	206,893	193,439	195,000
Macedonia	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Netherlands	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
Pakistan	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Portugal	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
Serbia and Montenegro	3,668	3,500	3,500	3,000	3,000
Spain	150,000	150,000	150,000	150,000	100,000
Sweden	100,000	100,000	100,000	--	--
Turkey	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000
United Kingdom	90,000	90,000	60,000	70,000	50,000
United States	210,000	293,000	318,000	296,000	262,000
Total	1,640,000	1,700,000	1,740,000	1,630,000	1,520,000
Grand total	4,980,000	5,180,000	5,310,000	5,370,000	5,520,000

Taulukko 3. Natriumsulfaatin maailmanmarkkinat (kilotonnia) alueittain vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

Region/Country	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
USA	609.45	598.76	592.12	590.94	598.60	613.48	633.08	0.64
Canada	130.09	130.57	131.14	131.78	133.57	136.49	140.53	1.29
Japan	475.52	477.32	479.37	481.67	489.67	501.96	518.31	1.45
Europe	1310.12	1321.41	1333.87	1347.69	1384.24	1444.97	1527.10	2.59
Asia-Pacific	430.02	436.24	443.00	450.29	466.87	492.47	525.00	3.38
Middle East	382.21	389.98	398.28	407.17	423.38	447.90	478.58	3.82
Latin America	380.05	391.02	402.75	415.30	433.15	457.37	488.41	4.27
Rest of World	304.04	312.50	321.51	331.12	344.99	364.49	390.14	4.24
World Total	4021.50	4057.80	4102.04	4155.96	4274.47	4459.13	4701.15	2.64

Kuten taulukosta 2 ilmenee, noin 2/3 natriumsulfaatin tuotannosta perustuu kaivosteollisuuteen (luonnon natriumsulfaatti) ja 1/3 erilaisissa kemian prosesseissa syntyvän rikkihapon tai natriumsulfaatin talteenottoon ja puhdistukseen (synteettinen natriumsulfaatti). Luonnon natriumsulfaatin esiintymistä, erotuksesta, ominaisuuksista ja käytöstä on Garrett (2001) laaatinut perusteellisen esityksen.

Synteettisen natriumsulfaatin tuotantoprosesseja on koottu taulukkoon 4, mutta tarkempia maa- tai yrityskohtaisia lukuja ei nyt pyritty kokoamaan – Yhdysvalloista on kuitenkin julkaistu erillinen katsaus (Kostick 1997). Käytössä olevia eri valmistusprosesseja ei tässä yhteydessä kuitenkaan käsitellä yksityiskohtaisemmin.

Taulukko 4. Esimerkkejä keskeisistä synteettisen natriumsulfaatin tuotantoprosesseista (Ullman 1993). Jäterikkihapon neutralointi käsittää mm. akkuhappojen talteenoton. Merkittävää on myös natriumsulfaatin muodostuminen viskoosikuitujen valmistuksen sivutuotteena.

Process	Reaction
Production of boric acid	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Production of chlorine dioxide	$2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 \longrightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Production of hydroxylamine	$2\text{HON}(\text{SO}_3)_2(\text{Na}, \text{NH}_4) + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{HONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HSO}_4$
Production of lithium carbonate	$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Production of resorcinol or naphthol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})_2 + 2\text{NaHSO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Production of methionine	$2\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Production of formic acid	$2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{HCOOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
Neutralization of waste sulfuric acid	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Roasting and chlorination of pyrite cinder	$2\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{FeSO}_4 + 8\text{NaCl} + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{CuCl}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$
Desulfurization of flue gases	$2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$; $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Hyvin suuri osa kaikesta tuotetusta natriumsulfaattista käytetään Euroopassa (taulukko 2), mikä ilmenee selvästi myös taulukon 5 osoittamasta suhteellisesta käyttöjakaumasta.

Taulukko 5. Natriumsulfaattimarkkinat (%) vuonna 2000 sekä ennuste vuodelle 2006 (GIA 2002).

Region/Country	2000	2006
USA	15.15	13.47
Canada	3.23	2.99
Japan	11.82	11.03
Europe	32.58	32.48
Asia-Pacific	10.69	11.17
Middle East	9.50	10.18
Latin America	9.45	10.39
Rest of World	7.58	8.29
World Total	100.00	100.00

Euroopassa merkittävimmät natriumsulfaatin käyttäjät ovat Saksa, Ranska, Italia ja Englanti (taulukot 6 ja 7), vaikka käyttöä luonnollisesti löytyy kaikista muistakin maista. Koko Euroopan alueelle enustaa Global Industry Analysts (GIA 2002) kohtalaista lisäystä natriumsulfaatin käytölle. Luvussa 2.2 käsitellään tarkemmin sitä, miten tämän kasvun ennustetaan jakaantuvan eri maissa natriumsulfaatin eri käyttökohteille.

Taulukko 6. Natriumsulfaatin markkinat (kilotonnia) Euroopassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

Region/Country	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
France	216.87	218.39	220.03	221.79	226.37	235.28	248.24	2.28
Germany	292.95	295.05	297.43	300.19	308.80	324.42	344.00	2.71
Italy	179.39	180.62	181.93	183.33	188.08	195.39	204.77	2.23
UK	180.32	181.39	182.55	183.80	188.17	195.26	205.39	2.19
Spain	95.78	96.56	97.50	98.70	101.42	106.19	112.61	2.73
Russia	47.32	47.70	48.15	48.67	50.06	52.44	55.58	2.72
Rest of Europe	297.49	301.70	306.28	311.21	321.34	335.99	356.51	3.06
Total	1310.12	1321.41	1333.87	1347.69	1384.24	1444.97	1527.10	2.59

Taulukko 7. Natriumsulfaattimarkkinat (%) Euroopassa vuonna 2000 sekä ennuste vuodelle 2006 (GIA 2002).

Region/Country	2000	2006
France	16.55	16.26
Germany	22.36	22.53
Italy	13.69	13.41
UK	13.76	13.45
Spain	7.31	7.37
Russia	3.61	3.64
Rest of Europe	22.72	23.34
Total	100.00	100.00

Natriumsulfaatin valmistus ja markkinat Suomessa. – Suomen osalta ei Global Industry Analysts -raportti sisällä yksityiskohtaisempia analyysyjä (GIA 2002), mitä ilmeisimmin varsin pienen markkinaosuuden vuoksi. Natriumsulfaattia on kotimaassa viime vuosina valmistanut ainoastaan Säteri Oy Valkeakoskella (Oksa 1988), missä sitä erotetaan noin 30 000 tonnia vuodessa viskoosikuitujen valmistuksen yhteydessä (vrt. taulukko 2). Tuotannosta yli 70 % menee vientiin (käyttökohteista luvussa 2.2).

Säterin tavoin natriumsulfaattia erottaa moni muukin viskoosikuitujen valmistaja (vrt. Driesen 1970), joista merkittävin on itävaltalainen Lenzing AG yli 100 000 tonnin tuotannolla (Anon. 1987). Muita valmistajia ovat mm. ruotsalainen Svenska Rayon (tuotanto alle 20 000 tonnia) ja amerikkalaiset Lenzing (40 000 tonnia) ja Courtaulds North American (45 000 tonnia). Länsi-Euroopan kokonaistuotanto viskoosiprosesseista saadulle natriumsulfaatille oli vuonna 1990 noin 300 000 tonnia, mutta tämänhetkinen vastaava luku ei ole tiedossa.

2.2 Natriumsulfaatin käyttökohteet – markkinakatsaus

Tässä luvussa tarkastellaan natriumsulfaatin markkinoita sen keskeisimpien käyttökohteiden kannalta. Yhteenvedonomainen tarkastelu pohjautuu jo mainittuun natriumsulfaatin liiketalousraporttiin (GIA 2002) kattaen eri maanosat ja useita yksittäisiä valtioita. Kyseisessä raportissa ei kuitenkaan tarkenneta, millaiseen ja miten käsiteltyyn aineistoon nämä arviot perustuvat. Tämän osuuden jälkeen tarkastellaan luvussa 2.3 lyhyesti natriumsulfaatin käytön teknisiä kysymyksiä.

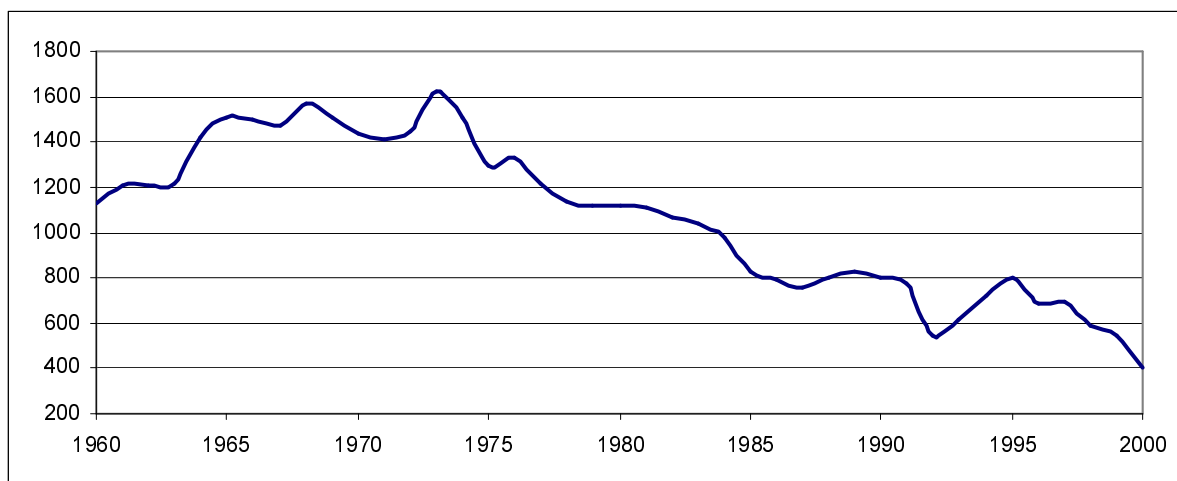
Natriumsulfaatin maailmanlaajuiset pääkäyttökohteet ovat:

- | | |
|---------------------------|------------------|
| 1. Pesuaineteollisuus | osuus noin 40 %. |
| 2. Tekstiiliteollisuus | osuus noin 20 %. |
| 3. Puunjalostusteollisuus | osuus noin 13 %. |
| 4. Lasiteollisuus | osuus noin 13 %. |
| 5. Muu käyttö | osuus noin 14 %. |

Taulukoissa 8–12 on vertailtu natriumsulfaatin nykyistä käyttöä eri kohteisiin koko maailmassa, Yhdysvalloissa, Kanadassa ja Euroopassa. Lisäksi on esitetty arviot käytön kehityksestä vuoteen 2006 saakka. Maailmanlaajuinen ennuste osoittaa natriumsulfaatin käytön kasvavan lähes tasaisella 2,4–2,8 prosentin vuosivauhdilla kaikilla käyttöalueilla, kasvun ollessa kuitenkin selvästi voimakkainta Euroopassa.

Yhdysvalloissa natriumsulfaatin käytön ennustetaan saavuttavan pienen aallonpohjan vuoden 2003 paikkeilla ja nousevan sen jälkeen hitaasti (taulukko 9). Pidemmällä aikavälillä (kuva 1, s. 14) havaitaan kuitenkin miten voimakasta lasku on kokonaisuudessaan ollut Yhdysvalloissa jo viimeisen 30 vuoden ajan, 1970-luvun huippuvuosista. Keskeisin syy vähentyneeseen natriumsulfaatin tarpeeseen on ollut sulfaattiselvitysohjelman korvauskemikaalimäärän pienentyminen tehostuneen keittokemikaalien talteenoton ansiosta. Yksityiskohtaisemmin näitä selluteollisuudessa tapahtuneita kemikaalikysynnän muutoksia, sekä Yhdysvalloissa että Kanadassa, on tarkasteltu useissa katsauksissa (esim. Shockett 1982a, 1982b, 1983, Ducey 1985a, 1985b, 1988, Piccione 1996, 1997, 2002). Vastaavaa aineistoa ei kuitenkaan ole saatavana esimerkiksi Pohjoismaista tai muualta Euroopasta.

[illegible]



Kuva 1. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Yhdysvalloissa vuosina 1960–2000, tilastojen (Porter ja Kostick 2002) pohjalta piirretty. Esimerkiksi 1970–1980-luvuilla jopa yli 2/3 natriumsulfaatista käytettiin selluteollisuudessa.

Koko Euroopan kattavasta natriumsulfaatin käyttötiedoista (taulukko 11) on erikseen saatavana vastaavat tiedot eräille Länsi-Euroopan maille (taulukot 13–18), Venäjälle (taulukko 19), ja muulle Euroopalle (taulukko 20).

Taulukko 13. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Ranskassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	83.71	84.30	84.93	85.61	87.32	90.81	96.26	2.36
Textiles	43.19	43.45	43.74	44.04	44.83	46.49	48.82	2.06
Pulp & Paper	25.02	25.18	25.36	25.56	26.07	27.11	28.55	2.23
Glass	35.35	35.63	35.93	36.26	37.16	38.80	40.93	2.47
Others	29.60	29.83	30.07	30.32	30.99	32.07	33.68	2.17
Total	216.87	218.39	220.03	221.79	226.37	235.28	248.24	2.28

Taulukko 14. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Saksassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	121.09	121.93	122.91	124.14	127.86	134.89	143.66	2.89
Textiles	63.63	64.01	64.46	64.98	66.60	69.60	73.50	2.43
Pulp & Paper	41.81	42.08	42.37	42.69	43.67	45.55	48.15	2.38
Glass	32.49	32.78	33.09	33.42	34.49	36.39	38.57	2.90
Others	33.93	34.25	34.60	34.96	36.18	37.99	40.12	2.83
Total	292.95	295.05	297.43	300.19	308.80	324.42	344.00	2.71

Taulukko 15. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Italiassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	60.66	61.09	61.55	62.04	63.90	66.46	69.78	2.36
Textiles	41.12	41.37	41.63	41.93	42.97	44.61	46.70	2.14
Pulp & Paper	21.87	21.99	22.13	22.27	22.80	23.65	24.74	2.08
Glass	28.97	29.18	29.40	29.63	30.40	31.68	33.26	2.33
Others	26.77	26.99	27.22	27.46	28.01	28.99	30.29	2.08
Total	179.39	180.62	181.93	183.33	188.08	195.39	204.77	2.23

Taulukko 16. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Englannissa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	58.67	59.02	59.41	59.82	61.50	63.96	67.79	2.44
Textiles	46.12	46.35	46.61	46.89	47.83	49.50	51.73	1.93
Pulp & Paper	25.72	25.87	26.02	26.19	26.74	27.70	28.92	1.97
Glass	25.08	25.26	25.45	25.65	26.35	27.45	28.96	2.43
Others	24.73	24.89	25.06	25.25	25.75	26.65	27.99	2.09
Total	180.32	181.39	182.55	183.80	188.17	195.26	205.39	2.19

Taulukko 17. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Espanjassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	34.19	34.43	34.69	34.97	35.84	37.63	40.08	2.68
Textiles	20.45	20.57	20.70	20.85	21.22	22.03	23.35	2.23
Pulp & Paper	8.95	9.03	9.14	9.28	9.56	10.04	10.67	2.97
Glass	15.59	15.77	16.01	16.33	16.94	17.83	18.81	3.18
Others	16.60	16.76	16.96	17.27	17.86	18.66	19.70	2.89
Total	95.78	96.56	97.50	98.70	101.42	106.19	112.61	2.73

Taulukko 18. Natriumsulfaatin käyttö (%) eräissä Länsi-Euroopan maissa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

Käyttö- kohde	Ranska		Saksa		Italia		Englanti	
	2000	2006	2000	2006	2000	2006	2000	2006
Pesuaineet	38,60	38,78	41,33	41,76	33,81	34,08	32,54	33,01
Tekstiili	19,92	19,67	21,72	21,37	22,92	22,81	25,58	25,18
Sellu, paperi	11,54	11,50	14,27	14,00	12,19	12,08	14,27	14,08
Lasi	16,30	16,49	11,09	11,21	16,15	16,24	13,91	14,10
Muut	13,64	13,56	11,59	11,66	14,93	14,79	13,70	13,63
Yhteensä	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Taulukko 19. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Venäjällä vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	15.48	15.62	15.77	15.93	16.40	17.22	18.34	2.87
Textiles	11.16	11.24	11.34	11.44	11.75	12.31	13.05	2.64
Pulp & Paper	5.32	5.35	5.39	5.44	5.58	5.84	6.18	2.53
Glass	8.25	8.32	8.41	8.51	8.76	9.20	9.75	2.82
Others	7.11	7.17	7.24	7.35	7.57	7.87	8.26	2.53
Total	47.32	47.70	48.15	48.67	50.06	52.44	55.58	2.72

Taulukko 20. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) muualla Euroopassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	112.52	114.21	116.04	118.01	122.14	128.24	136.58	3.28
Textiles	59.09	59.92	60.82	61.79	63.83	66.70	70.71	3.04
Pulp & Paper	35.28	35.74	36.24	36.78	37.96	39.63	41.97	2.94
Glass	36.29	36.87	37.50	38.17	39.43	41.24	43.76	3.17
Others	54.31	54.96	55.68	56.46	57.98	60.18	63.49	2.64
Total	297.49	301.70	306.28	311.21	321.34	335.99	356.51	3.06

Taulukoiden 13–20 (sekä 11) perusteella voidaan natriumsulfaatin markkinoista ja käytöstä Euroopan alueella tehdä mm. seuraavat havainnot:

- Pesuaineteollisuus on merkittävin natriumsulfaatin käyttäjä Euroopan eri maissa, suhteellisen osuuden vaihdellessa 32 (Englanti) ja 41 (Saksa) %:n välillä.
- Tekstiiliteollisuudessa suhteellisesti eniten natriumsulfaattia käytetään Englannissa (25 %) ja vähiten Ranskassa (20 %).
- Noin 11–14 % natriumsulfaatista käytetään puunjalostusteollisuudessa ja 11–16 % lasiteollisuudessa.
- Natriumsulfaatin käytölle kaikissa kohteissa enustetaan 2–3 %:n vuotuista kasvua lähiaikoina, hieman yllättäen myös sen käytölle puunjalostusteollisuudessa (keiton korvauskemikaalina).

Edellämainittuja käyttölujuja voidaan vielä verrata vastaavaan tilanteeseen Japanissa, muualla Aasiassa, Lähi-Idässä, Latinalaisessa Amerikassa, sekä muualla maailmassa (taulukot 21–26). Koottujen tietojen perusteella (vrt. taulukko 5) on natriumsulfaatin käyttö suunnilleen samaa suuruusluokkaa (noin 300–480 t/a) kaikilla näillä alueilla, lievästi eniten kuitenkin Japanissa. Totuttuun tapaan merkittävin käyttäjä on pesuaineteollisuus, mutta kohtalaisia määriä (11–16 %) natriumsulfaatista kuluu myös selluteollisuuden korvauskemikaalina, jopa Lähi-Idässä.

Taulukko 21. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Japanissa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	181.31	182.04	182.86	183.77	187.08	192.69	200.40	1.68
Textiles	91.98	92.25	92.57	92.94	94.25	96.27	98.78	1.20
Pulp & Paper	60.25	60.39	60.57	60.77	61.74	63.16	64.84	1.23
Glass	76.34	76.72	77.14	77.61	78.89	80.78	83.36	1.48
Others	65.64	65.92	66.23	66.58	67.71	69.06	70.93	1.30
Total	475.52	477.32	479.37	481.67	489.67	501.96	518.31	1.45

Taulukko 22. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) muualla Aasiassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	176.49	179.14	182.01	185.10	192.50	204.05	218.34	3.61
Textiles	102.61	103.94	105.40	106.98	110.29	115.81	123.10	3.08
Pulp & Paper	64.88	65.79	66.78	67.85	70.15	73.59	78.15	3.15
Glass	40.79	41.44	42.15	42.90	44.62	47.30	50.32	3.56
Others	45.25	45.93	46.66	47.46	49.31	51.72	55.09	3.33
Total	430.02	436.24	443.00	450.29	466.87	492.47	525.00	3.38

Taulukko 23. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Lähi-Idässä vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	165.14	168.45	171.98	175.77	182.80	193.76	207.33	3.86
Textiles	74.71	76.05	77.50	79.05	81.89	86.32	91.93	3.52
Pulp & Paper	43.41	44.15	44.94	45.79	47.49	50.01	53.31	3.48
Glass	49.72	50.97	52.29	53.70	56.12	59.54	63.83	4.25
Others	49.23	50.36	51.57	52.86	55.08	58.27	62.18	3.97
Total	382.21	389.98	398.28	407.17	423.38	447.90	478.58	3.82

Taulukko 24. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Latinalaisessa Amerikassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	111.81	115.05	118.50	122.17	127.67	135.33	145.48	4.48
Textiles	60.63	62.14	63.76	65.48	68.10	72.05	76.73	4.00
Pulp & Paper	40.02	40.98	42.00	43.10	44.78	47.33	50.26	3.87
Glass	37.26	38.38	39.57	40.84	42.47	44.59	47.72	4.21
Others	54.32	55.95	57.68	59.53	61.97	65.19	69.95	4.30
Total	304.04	312.50	321.51	331.12	344.99	364.49	390.14	4.24

Taulukko 25. Natriumsulfaatin käyttö (%) Japanissa ja muualla Aasiassa sekä Lähi-Idässä ja Latinalaisessa Amerikassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

Käyttö- kohde	Japani		Muu Aasia		Lähi-Itä		Latin. Amerikka	
	2000	2006	2000	2006	2000	2006	2000	2006
Pesuaineet	38,13	38,66	41,04	41,59	43,21	43,32	36,77	37,24
Tekstiili	19,34	19,06	23,86	23,45	19,55	19,21	19,94	19,87
Sellu, paperi	12,67	12,51	15,09	14,89	11,36	11,14	13,16	12,94
Lasi	16,05	16,08	9,49	9,59	13,01	13,34	12,26	12,56
Muut	13,81	13,69	10,52	10,48	12,87	12,99	17,87	17,39
Yhteensä	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Taulukko 26. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) muualla maailmassa (Afrikassa, Australiassa) vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

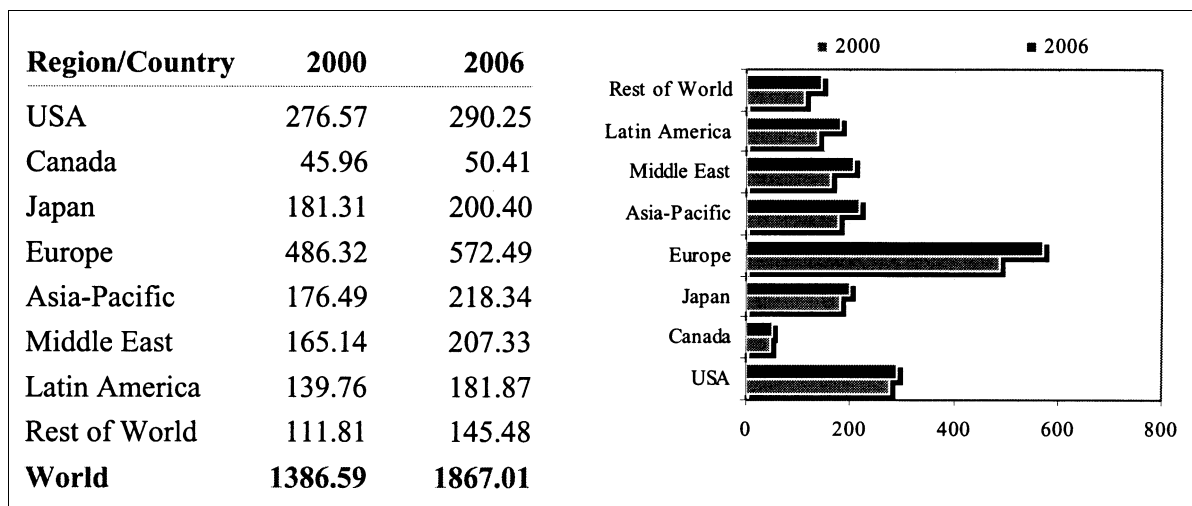
End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	111.81	115.05	118.50	122.17	127.67	135.33	145.48	4.48
Textiles	60.63	62.14	63.76	65.48	68.10	72.05	76.73	4.00
Pulp & Paper	40.02	40.98	42.00	43.10	44.78	47.33	50.26	3.87
Glass	37.26	38.38	39.57	40.84	42.47	44.59	47.72	4.21
Others	54.32	55.95	57.68	59.53	61.97	65.19	69.95	4.30
Total	304.04	312.50	321.51	331.12	344.99	364.49	390.14	4.24

2.3 Natriumsulfaatin käyttökohteet – tekninen katsaus

Natriumsulfaatin pääasialliset käyttökohteet tulivat tutuiksi edellisessä luvussa. Tässä luvussa käsitellään näitä käyttökohteita tarkemmin, erityisesti niiden natriumsulfaatin ominaisuuksien kannalta joihin nämä sovellukset perustuvat. Lisäksi tarkastellaan esimerkinomaisesti valikoi-
tuja muita natriumsulfaatin käyttökohteita.

2.3.1 Natriumsulfaatti pesuaineteollisuudessa

Natriumsulfaattia käytetään vuosittain suuria määriä pesuaineteollisuudessa, erityisesti Euroopassa (kuva 2). Käyttö on keskittynyt yksinomaan pulverimuotoisiin pesuaineisiin, joissa natriumsulfaatti toimii inerttinä, edullisena täyteaineena ja valkoisen värin antajana. Lisäksi natriumsulfaatin lisääminen pulverimaisiin pesuaineisiin parantaa sen käsiteltävyyttä ja auttaa itse pesutapahtumassa, nopeuttaen pesuaineen liukenemista. Nestemäisissä pesuaineissa ei natriumsulfaattia käytetä.



Kuva 2. Natriumsulfaatin käyttömäärät (kilotonnia) alueittain pesuaineteollisuudessa vuonna 2000, sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002). Vain kokonaissumman kohdalla vuodelle 2000 on taulukossa virhe, oikean arvon tulisi olla 1583.36 (vrt. taulukko 8).

Pesuaineet saattavat tyypillisesti sisältää natriumsulfaattia esimerkiksi noin 10–30 % (taulukko 27), mutta eräissä tuotteissa sen pitoisuus on saattanut olla huomattavastikin korkeampi (jopa 60 %). Tavallisesti pesuaineissa käytettävän natriumsulfaatin puhtaus on luokkaa 99,7–99,9 %.

Taulukko 27. Esimerkkejä tyypillisistä kotitaloudessa käytettävien heavy-duty-pesuaineiden koostumuksista. Täyteaineet (fillers) viittaa käytännössä lähes yksinomaan natriumsulfaattiin (lähde: Ullman's Encycl. Chem. Technol., Vol. A 8, s. 373).

Ingredients	Composition, %			
	United States, Canada, Australia	South America, Middle East, Africa	Europe	Japan
Actives	8–20	17–32	8–13	19–25
Foam boosters	0–2		0–3	
Foam depressants			0.3–5	1–4
Builders				
Sodium triphosphate	25–35	20–30	20–35	0–15
Mixed or nonphosphate	15–30	25–30	20–45	0–20
Sodium carbonate	0–50	0–60		5–20
Antiredeposition agents	0.1–0.9	0.2–1	0.4–1.5	1–2
Anticorrosion agents	5–10	5–12	5–9	5–15
Optical brighteners	0.1–0.75	0.08–0.5	0.1–0.75	0.1–0.8
Bleach			15–30	0–5
Enzymes			0–0.75	0–0.5
Water	6–20	6–13	4–20	5–10
Fillers	20–45	10–35	5–45	30–45

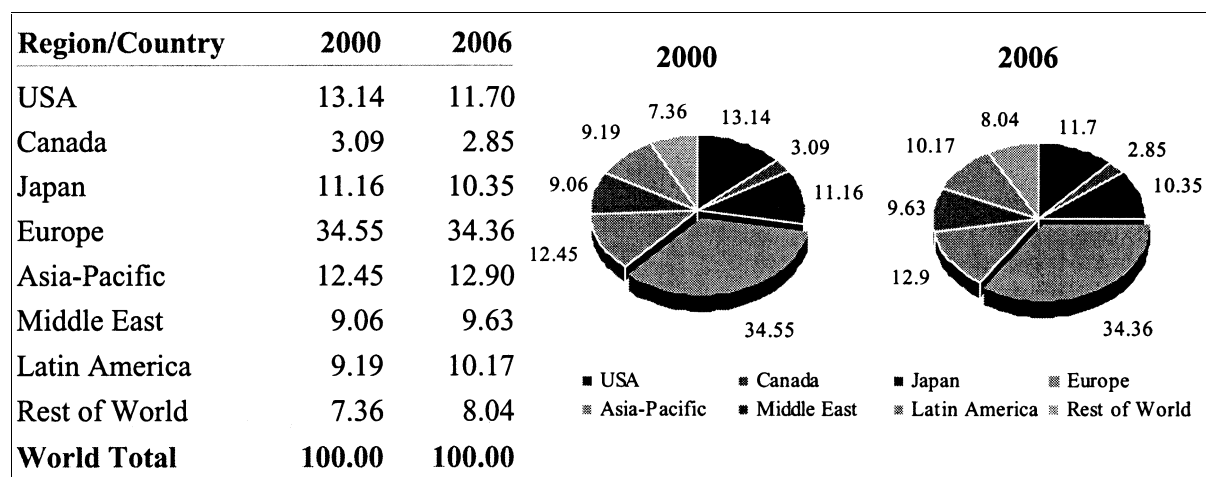
Natriumsulfaatin edullinen hinta natriumkarbonaattiin, silikaatteihin ja zeoliitteihin verrattuna on lisännyt ja tulee jatkossakin lisäämään sen käyttöä pesuaineteollisuudessa (kuten kuvassa 2 ennustetaan). Mahdollisen kotimaisen käytön laajuudesta ei saatu yksityiskohtaisia tietoja. Kuten aikaisemmin on kerrottu, vain noin 20 % Suomessa tuotetusta 30 000 natriumsulfaattitonista jää kotimaahan, mutta sen jakautumaa eri käyttökohteisiin ei ole julkistettu.

2.3.2 Natriumsulfaatti tekstiiliteollisuudessa

Natriumsulfaatin laaja käyttö tekstiiliteollisuudessa perustuu sen kykyyn auttaa väriaineen tasaisessa jakaantumisessa kuituihin – varsinaiseen värjäykseen natriumsulfaatti ei osallistu eikä se liioin sitoudu kuituihin.

Tekstiiliteollisuudessa tavallisesti käytetään vähintään 99,7 %:n puhtauden omaavia natriumsulfaattilaatuja. Lisäksi näiden tulisi sisältää mahdollisimman vähän rautaa, kalsiumia, magnesiumia, kuparia ja sinkkiä sillä nämä saattavat muodostaa väriaineiden kanssa liukenemattomia komplekseja tai aiheuttaa muita ongelmia.

Vuonna 2000 käytettiin koko maailman natriumsulfaattituotannosta tekstiiliteollisuudessa noin 824 250 tonnia, arvion ollessa 954 270 tonnia vuodelle 2006 (GIA 2002). Noin kolmasosa tästä käytetään Euroopassa (kuva 3).



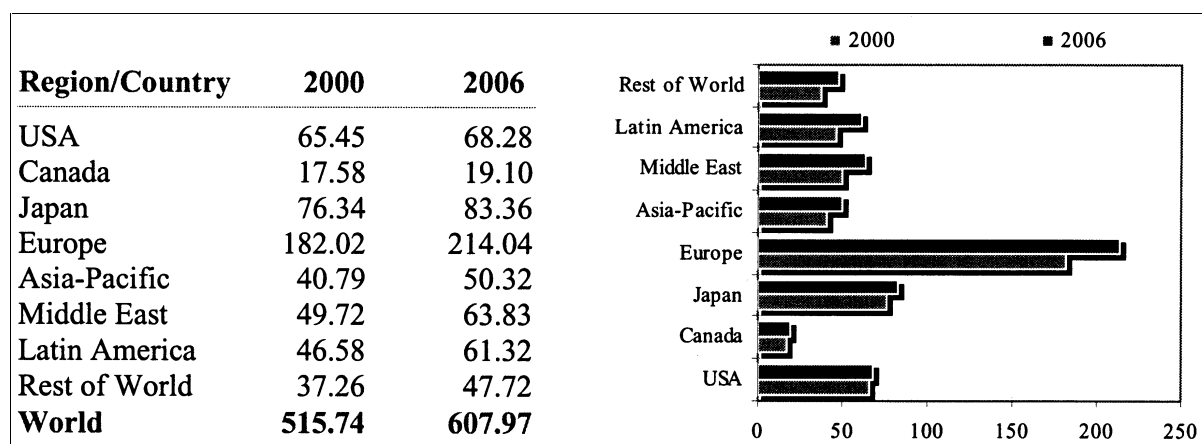
Kuva 3. Maantieteellinen jakaantuminen (%) natriumsulfaatin käytölle tekstiiliteollisuudessa vuonna 2000 sekä ennuste vuodelle 2006 (GIA 2002).

2.3.3 Natriumsulfaatti lasiteollisuudessa

Natriumsulfaatin käyttö lasiteollisuudessa perustuu sen kykyyn parantaa lasin sulamiskäyttämistä ja poistaa haitallisia kaasukuplia. Lisäksi natriumsulfaatin käyttö vähentää kuonanmuodostusta lasin pinnalle. Useimpiin lasisulatteisiin on natriumsulfaatin liukoisuus yhden painoprosentin luokkaa, mikä asettaa tiettyjä rajoituksia sen käytölle.

Natriumsulfaatin edullinen hinta verrattuna muihin vastaaviin kemikaaleihin lasiteollisuudessa (natriumoksidi, arseenitrioksidi, antimonitrioksidi) on keskeisimpiä syitä sen suosioon ja lisääntyvään käyttöön. Noin yksi kolmasosa kaikesta lasiteollisuudessa käytettävästä natriumsulfaatista käytetään Euroopassa (kuva 4).

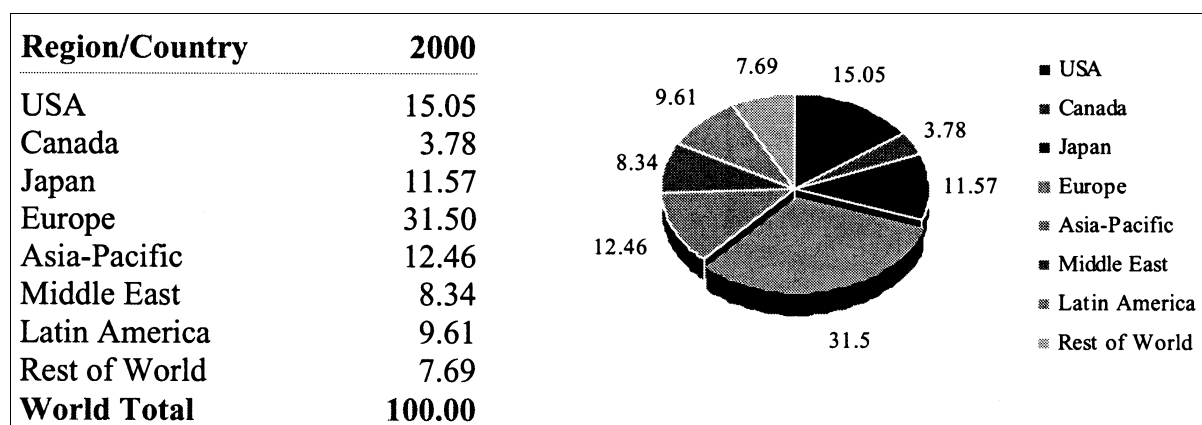
Perinteisesti lasiteollisuudessa on käytetty luonnon natriumsulfaattia, sen suuremman puhtausasteen johdosta. Synteettisen natriumsulfaatin merkitys tälläkin alueella on kuitenkin viime vuosina lisääntynyt, koska riittävän puhtaita laatuja on saatu markkinoille. Tyypillisesti lasiteollisuudessa vaaditaan yli 99,7 %:n puhtautta ja pientä (alle 0,2 %) natriumkloridipitoisuutta.



Kuva 4. Natriumsulfaatin käyttömäärät (kilotonnia) alueittain lasiteollisuudessa vuonna 2000, sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

2.3.4 Natriumsulfaatti puunjalostusteollisuudessa

Puunjalostusteollisuudessa natriumsulfaattia on käytetty yksinomaan sulfaattikeiton korvauskemikaalina, mikä onkin aikaisemmin ollut jopa sen pääasiallinen käyttökohde (vrt. kuva 1). Edelleen noin 11–14 % maailman natriumsulfaatista käytetään tähän tarkoitukseen (taulukot 12, 20, 25), mille Global Industry Analysts (GIA 2002) ennustaa jopa pientä kasvua lähitulevaisuudessa. Tämän mukaan puunjalostusteollisuuden käyttömäärä nousisi tasolta 520 000 tonnia tasolle 600 000 tonnia vuosina 2000–2006. Maantieteellisesti merkittävien alue on Eurooppa, jonka puunjalostusteollisuuden on arvioitu kuluttavan noin yhden kolmasosan alan vaatimista natriumsulfaattimarkkinoista (kuva 5).



Kuva 5. Maantieteellinen jakaantuminen (%) natriumsulfaatin käytölle puunjalostusteollisuudessa vuonna 2000 (GIA 2002).

Selluteollisuuden korvauskemikaalina käytetyltä natriumsulfaatilta on tavallisesti vaadittu noin 96–98 %:n puhtautta, mutta tänä päivänä useat valmistajat tuottavat tähänkin tarkoitukseen jopa yli 99,7 % puhdasta tuotetta. Eräs tällainen laatu, sisältäen 99,5–99,75 % natriumsulfaattia, on peräisin natriumvetykarbonaatin valmistusprosessista ja on väriltään vaaleankeltaista.

Viime vuosina on Säteri toimittanut kotimaassa natriumsulfaattia selluteollisuuden tarpeisiin vain hyvin satunnaisesti.

2.3.5 Natriumsulfaatti muussa teollisuudessa

Natriumsulfaatista noin 11–16 % käytetään muissa kuin yllä kuvatuissa sovelluksissa (taulukot 12, 20, 25). Tällaisia käyttökohteita ovat mm. (v. Plessen et al. 1989, GIA 2002):

- Kaliumsulfaatin ja natriumaluminiumsulfaatin valmistus.
- Natriumsulfidin, natriumtiosulfaatin ja natriumsilikaatin valmistus.
- Rikkihapon ja natriumhydroksidin valmistus.
- Lisäaineena painomusteissa, keraamisissa tuotteissa, ja lukuisissa muissa tuotteissa.
- Lisäaineena elintarvikkeissa, farmaseuttisissa tuotteissa, ja karjan rehuissa.

Kaliumsulfaattia voidaan valmistaa natriumsulfaatista kaliumkloridin avulla yli 98 %:n saannolla. Tällaisia tuotantolaitoksia on mm. Venäjällä ja Kanadassa, mutta valtaosa maailman kaliumsulfaatituotannosta perustuu kuitenkin muihin lähteisiin. Suomessa Kemiran tuotantolaitoksilla Ykspihlajassa on kaliumsulfaatituotannon kapasiteetti 210 000 tonnia. Lähtöaineet ovat rikkihappo ja kaliumkloridi. Natriumaluminiumsulfaattia tuotetaan esim. Yhdysvalloissa vielä tuhansia tonneja vuodessa leivinjauheissa käytettäväksi, mutta Euroopassa sen käytöstä on luovuttu.

Natriumsulfidin ja natriumsilikaatin valmistus ovat esimerkkejä natriumsulfaattia käyttävistä pelkistävistä prosesseista (kuva 6). Näiden merkitys on kuitenkin vähäinen, ja ehdoton valtaosa mainituista tuotteista valmistetaan nykyään muilla tavoin. Esimerkiksi Leblanc-prosessia ei enää käytetä natriumkarbonaatin valmistamiseen, vaan nykyinen yli 30 miljoonan tonnin vuosituotanto saadaan kaivosteollisuudesta.

Leblanc process	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS} + 2 \text{CO}_2$
Production of sodium sulfide	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{C} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{CO}_2$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Production of aluminum oxide (Peniakoff process)	$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (bauxite)} + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} \longrightarrow 4 \text{NaAlO}_2 + 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ $2 \text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Al(OH)}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
Digestion of phosphate rock for fertilizer production	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 8 \text{C} \longrightarrow \text{CaNa}_4(\text{PO}_3\text{S})_2 + 2 \text{CaO} + 8 \text{CO}$
Production of sodium silicate (water glass)	$2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{SiO}_2 + \text{C} \longrightarrow 2 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2$

Kuva 6. Esimerkkejä natriumsulfaatin pelkistysreaktioista (Ullman 1993).

Leblanc-prosessilla voidaan natriumsulfaatista valmistaa myös natriumsulfidia, mutta tätäkään mahdollisuutta ei tällä hetkellä hyödynnetä teollisesti, vaan natriumsulfidia valmistetaan esim. bariumsulfaatista tai natriumhydroksidista.

Natriumsulfaatin hajottamista rikkihapoksi ja natriumhydroksidiksi käsitellään lähemmin luvussa 3.2, jolloin tarkastellaan myös kyseisen reaktion soveltuvuutta lentotuhkan hyödyntämiseksi.

Natriumsulfaattia käytetään lisäaineena (happamuuden säätöaineena, lisäaine E514) useissa elintarvikkeissa, kuten ketsupissa, leivinjauheissa ja sinapissa. Minkäänlaisia yhteenvetoja eri käyttökohteista ja käyttömääristä ei kuitenkaan ole saatavilla. Esimerkiksi kotimaista Säterin natriumsulfaattia markkinoidaan tällaisiin sovelluksiin, sen puhtauden ollessa > 99,9 %. Epäpuhtautena esiintyviä metalleja (rautaa, sinkkiä, magnesiumia, kuparia) kyseisestä tuotteesta löytyy ppm-tasolla.

Natriumsulfaattia käytetään lisäaineena myös erilaisissa farmaseuttisissa tuotteissa, eläinlääkkeissä, ja karjan rehuissa. Yksityiskohtaisempia katsauksia tai yhteenvetoja ei kuitenkaan ole saatavilla.

Edellämainittujen sovellusten lisäksi on natriumsulfaatille ehdotettu ja kehitetty valtaisa joukko muitakin käyttökohteita (vrt. v. Plessen et al. 1989), joita löytyy helposti esimerkiksi *Chemical Abstracts* -tietokannoista tehtävien hakujen avulla. Tässä yhteydessä ei pyrittykään tekemään näistä perusteellisempaa yhteenvetoa. Mikäli soodakattilan lentotuhkalle ja sen sisältämälle natriumsulfaatille löytyy mielekkäitä käyttökohteita, ovat ne mitä ilmeisimmin tunnettujen pääkäyttökohteiden joukossa.

3. SOODAKATTILAN LENTOTUHKA JA SEN KÄSITTELY

Tässä luvussa tehdään lyhyt yhteenveto soodakattilan lentotuhkan koostumuksesta (luku 3.1). Tämän jälkeen käsitellään ehdotettuja tai käyttöönotettuja lentotuhkan käsittely- ja puhdistusprosesseja (luku 3.2) sekä niitä tunnettuja tapauksia, joissa lentotuhkasta on saatu markkinointikelpoista tuotetta (luku 3.3). Lopuksia tarkastellaan kotimaisilta soodakattiloilta nykyään erotettavan ja liuotettavan lentotuhkan määriä (luku 3.4).

3.1 Lentotuhkan koostumus

Soodakattilan lentotuhkan pääkomponentti on tunnetusti natriumsulfaatti, minkä lisäksi se sisältää vaihtelevia määriä natriumkarbonaattia, natriumkloridia, ja vastaavia kaliumsuoloja. Tyypilliset vaihteluvälit ovat seuraavat:

- Natriumsulfaatti 65–90 %; natriumkarbonaatti 0–20 %.
- Natriumkloridi 2–10 %; kaliumyhdisteet 5–10 %.

Pääkomponenttien lisäksi soodakattilan lentotuhkasta voidaan todeta pieniä määriä lukuisia eri vierasaineita. Näistä annetaan myöhemmin esimerkkejä.

Kotimaisten soodakattiloiden lentotuhkista on Wartiovaara (2001) äskettäin selvittänyt niiden pääkomponentit karbonaattia lukuunottamatta (taulukko 28), sekä merkittävimmät vierasaineet, etupäässä raskasmetallit (taulukko 29). Tulokset osoittavat lentotuhkien sisältävän natriumia 27–31 %, kaliumia 3–6,5 %, kloridia enimmillään noin 1 %, ja sulfaattia useimmissa tapauksissa 59–67 % (vastaten natriumsulfaattipitoisuutta 85–98 %). Vain yhden tehtaan lentotuhkanäytteessä todettiin hieman alhaisempi (51 %) sulfaattipitoisuus, viitaten siten korkeampaan karbonaattipitoisuuteen. Saatujen analyysitulosten perusteella voidaan arvioida useimpien näytteiden sisältäneen 0–6 % karbonaattia (yhden näytteen sisältäessä sitä lähes 15 %).

Taulukko 28. Kotimaisten soodakattiloiden lentotuhkan pääkomponentit (g/kg). Karbonaattipitoisuuksia ei kuitenkaan määritetty (Wartiovaara 2001).

Tehdas	Natrium	Kalium	Kloridi	Sulfaatti	Yhteensä
A	290	45	7	600	942
B	290	47	6,7	660	1004
C	280	42	0,9	660	983
D	290	35	9,1	610	944
E	290	58	9,1	640	997
F	310	28	5,3	510*	853
G	280	65	11	600	956
I	270	52	12	670	1004
J	290	50	8	590	938
K	300	23	3,3	630	956
L	300	31	3,2	600	934
M	280	62	12	620	974
N	290	49	8,6	620	967
O	280	54	0,5	670	1005
P	270	60	9,9	650	990
Keskiarvo	287	47	7,1	624	—

*Muita alhaisempi sulfaattipitoisuus johtuu todennäköisesti korkeasta karbonaattimäärästä.

Taulukko 29. Arseenin, seleenin ja eäiden metallien pitoisuudet (mg/kg) kotimaisten soodakattiloiden lentotuhkassa (Wartiovaara 2001).

Tehd.	Zn	Al	Cd	Hg	Pb	Ni	Cu	As	Se	Cr
A	30	< 10	3,8	< 0,08	0,8	2,4	1,2	0,2	5,9	0,24
B	31	< 10	1,3	< 0,08	< 0,5	1,3	1,2	0,4	5,4	0,21
C	27	11	2	< 0,08	0,9	10	1,2	0,9	6,4	0,22
D	50	< 10	2,6	< 0,08	1,3	1	1,0	0,9	5,3	< 0,1
E	41	< 10	1,8	< 0,08	1,5	2,1	2	0,8	8,8	0,2
F	79	< 10	1,3	< 0,08	1,0	1,9	1,2	0,4	5,5	0,26
G	39	< 10	1,8	< 0,08	1,3	2,3	1,0	2	2,7	0,47
I	22	< 10	2,2	< 0,08	1,2	9,6	1,9	1	6,4	43*
J	32	< 10	1,8	< 0,08	0,8	2,2	1,4	0,5	5,7	< 0,1
K	29	< 10	0,9	< 0,08	1,0	2,4	1,6	0,2	9,8	0,21
L	62	< 10	1,1	< 0,08	0,9	2,2	1,6	0,2	6,1	0,18
M	63	< 10	2	< 0,08	1,3	2,2	1,2	0,2	5,4	< 0,1
N	30	< 10	1	< 0,08	1,1	1,5	1,4	0,4	6,3	0,13
O	10	< 10	0,7	< 0,08	0,8	1,8	0,7	0,2	5,7	0,13
P	39	< 10	1,8	< 0,08	1,4	2,4	0,9	0,7	6	< 0,1
Ka	40		0,7		1,1	3,1	1,3	0,6	6,1	6,4**

*Rinnakkaismäärityksissä runsaasti hajontaa.

**Epäluotettava tulos em. hajonnan vuoksi.

Yksityiskohtaisia lentotuhka-analyyskejä vierasaineineen on äskettäin julkaistu myös Ruotsista (Ek et al. 1996, Sangfors ja Landner 2000). Kuten taulukoista 30–31 ilmenee, ovat tulokset odotetusti hyvin samankaltaiset kuin kotimaassakin todetut. Lentotuhkan raskasmetalleihin on Ruotsissa kiinnitetty runsaasti huomiota; esimerkiksi tietyssä tapauksessa korkeat kadmium-pitoisuudet ovat johtaneet erityisten puhdistusprosessien kehittämiseen ja käyttöönottoon (vrt. luku 3.2.6).

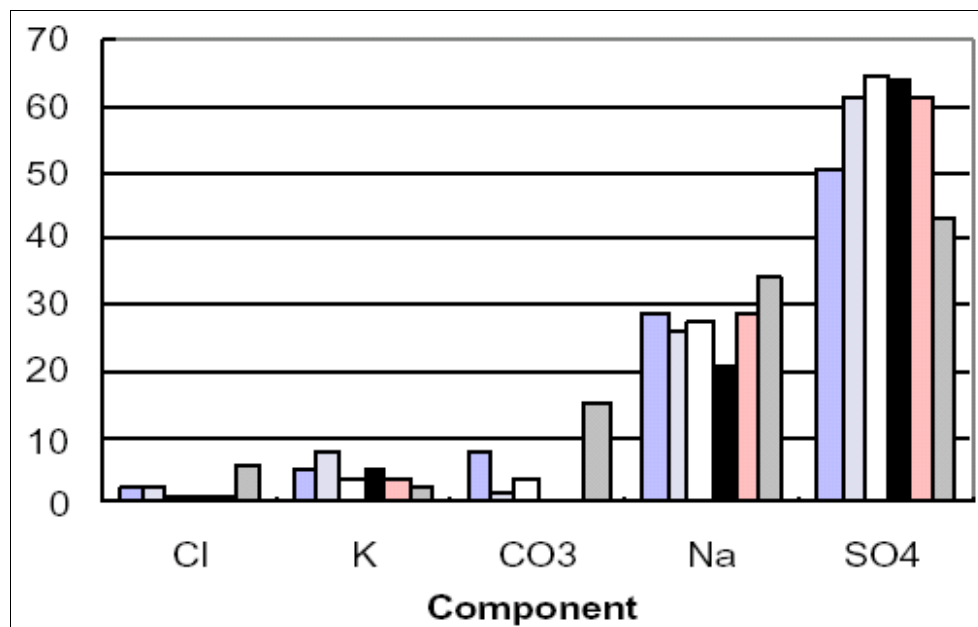
Taulukko 30. Viideltä ruotsalaiselta soodakattilalta otetun lentotuhkan analyysitulokset (Sangfors ja Landner 2000).

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	LOI	MgO	MnO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Summa	TiO ₂	TS
	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	%
P	<0,034	<0,092	0,017	3,2	10,5	<0,023	0,0098	38	0,020	<0,092	41,2	<0,0023	99,7
K	<0,035	<0,094	0,018	1,4	12,1	<0,024	0,014	39	0,010	<0,094	40	<0,0024	99,7
L	<0,030	<0,081	0,021	2,6	13,6	<0,020	0,0084	39	0,014	<0,081	41,8	<0,0020	99,3
T	<0,035	<0,094	0,010	8,9	4,2	<0,024	0,0065	34	0,0046	<0,094	42,8	0,0032	99,7
B	<0,032	<0,086	0,006	4,9	4,4	<0,022	0,0065	36	0,0082	<0,086	40,9	<0,0022	99,9
	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	La	Mo	Nb		Na ₂ SO ₄
	mg/kg TS	mg/kg TS	Mg/kg TS	Mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS		%
P	<1,00	3,6	<0,57	1,6	0,093	<1,1	1,0	<0,19	<5,7	<5,7	<5,7		87
K	<1,00	6,3	<0,59	0,42	0,078	<1,5	0,73	<0,19	<5,9	<5,9	<5,9		88
L	<1,00	5,3	<0,50	1,1	0,16	1,6	0,93	0,20	5,7	<5,0	<5,0		90
T	<1,00	5,8	<0,59	4,5	0,070	<1,5	0,79	<0,20	<5,9	8,7	<5,9		77
B	<1,00	2,8	<0,54	5,2	0,30	<3,2	1,8	<0,20	<5,4	<5,4	<5,4		82
	Ni	Pb	Sc	Sn	Sr	V	W	Y	Zn	Zr			
	Mg/kg TS	mg/kg TS	Mg/kg TS	Mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS			
P	<0,39	5,2	<1,2	<23	<1,2	<2,3	<57	<2,3	81	<2,3			
K	0,51	1,7	<1,2	<24	2,7	<2,4	<59	<2,4	120	<2,4			
L	2,0	1,6	<1,0	<20	1,2	6,1	<50	10	74	2,3			
T	<0,39	2,6	<1,2	<24	1,5	6,9	<59	<2,4	64	2,7			
B	0,55	12	<1,1	<22	<1,1	<2,2	<54	<2,2	99	<2,2			

Taulukko 31. Raskasmetallipitoisuuksia (mg/kg) eräissä ruotsalaisissa soodakattilan lentotuhkanäytteissä (Ek et al. 1996). Näytteiden todettiin lisäksi sisältävän fosforia keskimäärin 20 mg/kg.

Prov	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	3,1	1,2	<2	0,7	19	53	<2	<6	54
2	1,7	<1	<2	2,3	27	32	<2	<6	60
3	1,6	1,1	<2	1,2	12	33	<2	<6	33
4	1,4	1,8	<2	1,7	<10	37	<2	<6	49
5	5,6	<1	<2	1,7	49	40	<2	7	87
Medel	2,7	<1,2	<2	1,5	<23	39	<2	<6	57
Min	1,4	<1	<2	0,7	<10	32	<2	<6	33
Max	5,6	1,8	<2	2,3	49	53	<2	7	87

Useissa muissakin lähteissä on annettu esimerkkejä soodakattilan lentotuhkan koostumuksesta (ja poltto-olosuhteiden vaikutuksista), keskittyen tuhkan pääkomponentteihin. Analyysituloksia ovat julkaisseet mm. Tran (1986), Walsh et al. (1993), Someshwar (1994), Backman et al. (1995), Järvinen (1996), Mikkanen et al. (1996, 1998), Minday et al. (1997), Mikkanen (2000), Orko (2000), Tamminen et al. (2002), sekä Vakkilainen ja Pekkanen (2002). Eräs esimerkki ulkomaisista analyysituloksista on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Esimerkkejä amerikkalaisten soodakattiloiden lentotuhkan koostumuksesta (Minday et al. 1997).

Soodakattilan lentotuhkan analyysituloksia on esitetty lisäksi useissa sellaisissa töissä jotka keskittyvät etupäässä sellutehtaan kalium- ja kloridipitoisuuksien hallintaan lentotuhkan käsittelyllä. Näitä töitä on lyhyesti käsitelty seuraavassa luvussa.

3.2 Lentotuhkan käsittely- ja puhdistusprosessit

Kaliumin ja kloridin rikastuminen mustalipeästä soodakattilan lentotuhkaan on hyvin tunnettua ja perusteellisesti selvitettyä (esim. Tran et al. 1990, Reis et al. 1995, Vakkilainen et al. 1995, Jordan ja Bryant 1996, Minday et al. 1997, Sirén 1998, Warnqvist et al. 1998, Koskiniemi et al. 1999, Jemaa et al. 2000), eikä sitä käsitellä nyt yksityiskohtaisemmin. Kaliumin ja kloridin poistamiseksi lentotuhkasta – ja siten koko kemikaalikierrosta – on kehitetty monia vaihtoehtoisia ratkaisuja, joista lupaavimmat ovat jatkuvassa käytössä useillakin tehtailla. Näiden poistosta jäljelle jäänyt, puhdistettu natriumsulfaatti on useimmin palautettu kemikaalikiertoon, mutta eräissä harvoissa tapauksissa siitä on saatu myös myyntiin kelpavaa tuotetta. Keskeisimmät lentotuhkan käsittelyprosessit (luvut 3.2.1–3.2.6) ovat:

- Uudelleenkiteytys haihduttamalla
- Uudelleenkiteytys jäädyttämällä
- Ututto
- Elektrodialyysi
- Ioninvaihto
- Muut prosessit

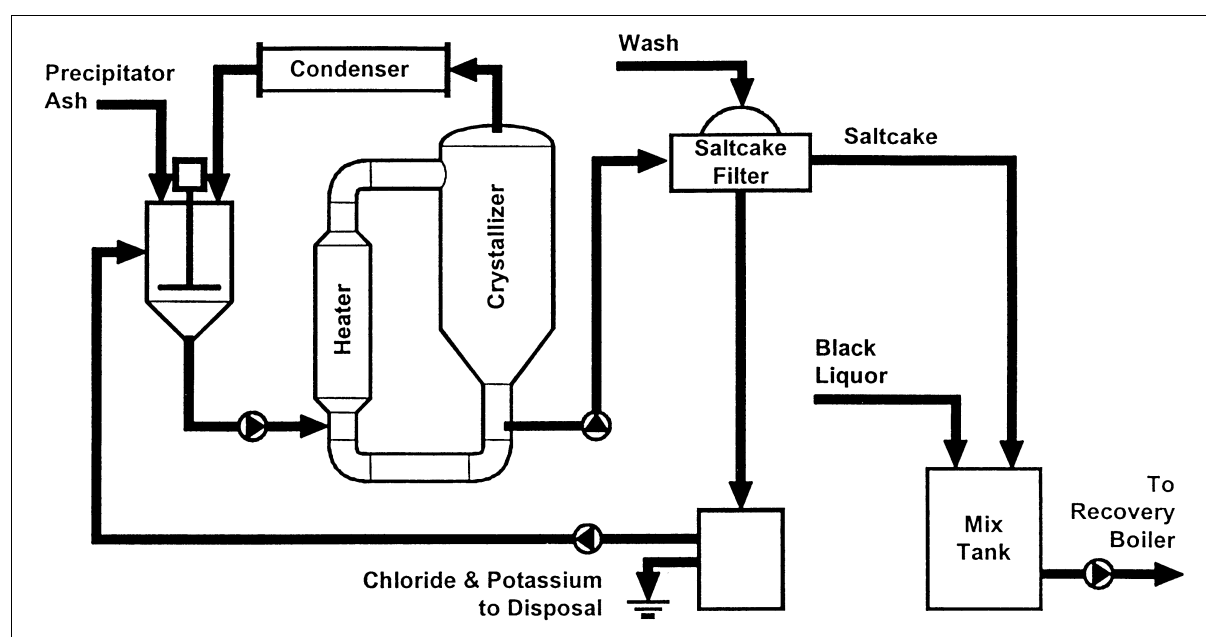
3.2.1 Lentotuhkan natriumsulfaatin uudelleenkiteytys haihduttamalla

Soodakattilan lentotuhkan sisältämä natriumsulfaatti voidaan liuotuksen jälkeen kiteyttää uudelleen, joko haihduttamalla tai jäädyttämällä. Molemmat vaihtoehdot on toteutettu myös teollisessa mittakaavassa. Haihdutukseen perustuvia prosesseja ovat:

- CRP-prosessi, Chloride Removal Process. Kehittäjä Sterling Pulp Chemicals Inc., USA. Käytössä ainakin kahdella yhdysvaltalaisella tehtaalla, joista toisen käyttäkokemuksia julkaistu runsaasti 1990-luvun puolivälissä ja loppupuolella.
- PDR-prosessi, Precipitator Dust Recovery. Kehittäjä Eka Chemicals (prosessikuvaus esimerkiksi Internet-sivulla www.ekachem.com/chlorine/4.2.1.2.asp). Mahdollisia kaupallisia sovelluksia ei ole julkistettu.
- ARC-prosessi, Ash Recrystallization. Kehittäjä Andritz Oy (Ahlstrom Machinery). Tuloksia mm. tehdasmittakaavan koeajoista (Pietarsaaressa).
- Muut vaihtoehdot, lähinnä laboratoriomittakaavaiset tutkimukset.

CRP-prosessin avulla erotetaan soodakattilan lentotuhkasta kaliumia ja kloridia Yhdysvalloissa kahdella tehtaalla: Blue Ridge Paper Products (aik. Champion) -yrityksen Cantonin tehtaalla ja International Paper -yrityksen Eastoverin tehtaalla. Näistä Cantonin tehtaan prosessia ja tuloksia on käsitelty, sen demonstraatioluonteisen merkityksen johdosta, yksityiskohtaisesti lukuisissa julkaisuissa (Maples et al. 1994, Canovas ja Maples 1995, 1997, Caron ja Fleck 1995, Caron ja Williams 1996, 1997, Ferguson 1996, Fleck et al. 1996, Shenassa et al. 1996, Caron ja Delaney 1997, Digón 1997, Derlaney ja Patel 1998, Earl ja Lawless 1998, Stratton ja Ferguson 1998, Warnqvist et al. 1998). Jälkimmäisen tehtaan kohdalla tietyistä yksityiskohtia ei ole annettu julkisuuteen.

CRP-prosessissa (kuva 7) lentotuhka (Cantonissa 120 t/d) liuotetaan veteen ja johdetaan haihduttimeen ja sieltä edelleen kiteyttimeen. Haihdutus viedään niin pitkälle, että natriumsulfaatti alkaa kiteytyä, mutta kaliumsulfaatin liukoisuusraja ei ylitä.



Kuva 7. CRP-prosessin yksinkertaistettu kaavio (Earl ja Lawless 1998). Erotettu natriumsulfaatti (saltcake) johdetaan takaisin tehtaan kemikaalikiertoon.

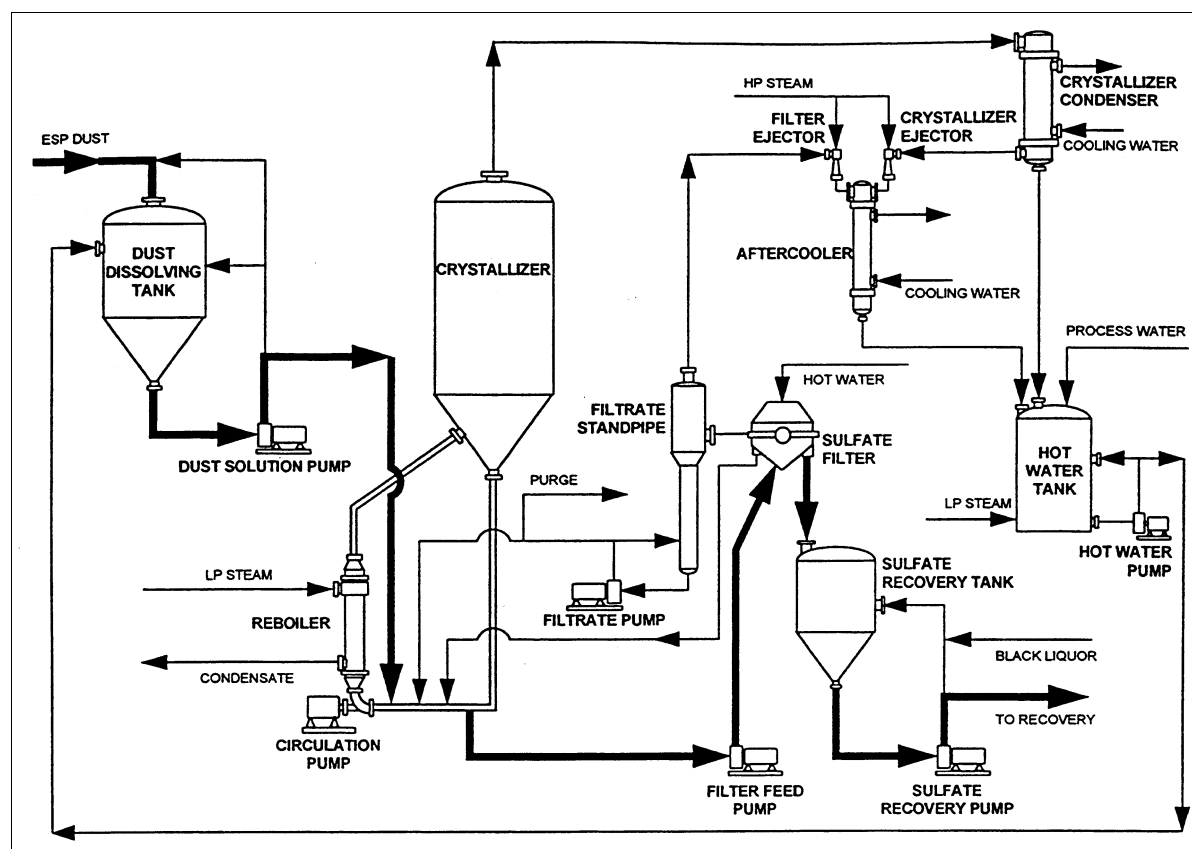
Muodostuneet natriumsulfaattikiteet erotetaan rumpusuotimella ja johdetaan takaisin kemikaalikiertoon. Prosessin toimintaa kaliumin ja kloridin erottamiseksi (natriumsulfaatin puhdistamiseksi) kuvaa taulukko 32.

Taulukko 32. Esimerkki soodakattilan lentotuhkan käsittelystä CRP-prosessilla (Shenassa et al. 1996).

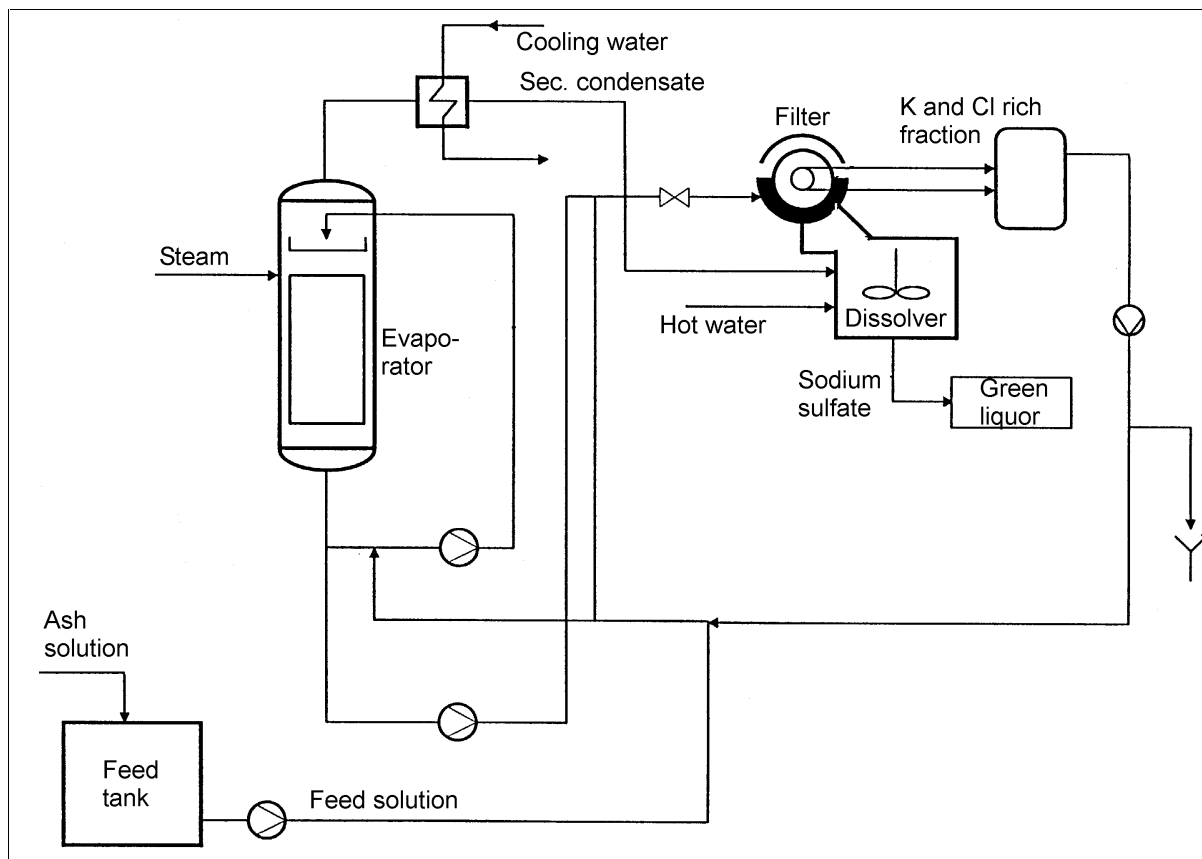
Components	Precipitator catch	Feed solution		Product solution		Product crystals
	Weight %	Weight %	M	Weight %	M	Weight %
Sodium (Na)	32.1	8.45	4.7	9.89	5.5	29.0
Sulphate (SO_4^{-2})	58.7	15.5	2.1	11.4	1.5	57.6
Carbonate (CO_3^{-2})	2.8	0.75	0.16	1.57	0.34	2.08
Chloride (Cl)	4.5	1.20	0.43	6.65	2.4	0.51
Potassium (K)	1.9	0.50	0.16	1.84	0.60	0.84

PDR- ja ARC-prosessit ovat keskeisiltä osin CRP-prosessin kaltaisia (kuvat 8 ja 9), ja niillä voidaan saavuttaa kaliumille ja kloridille yli 90-prosenttinen poisto (laskettuna lentotuhkan arvoista). ARC-prosessin tehdaskoeajojen yhtyedessä erotetun natriumsulfaatin todettiin sisältävän kaliumia noin 0,5–0,7 % ja kloridia noin 0,3–0,5 %. Keskeisimmät prosessien väliset erot liittyvät mm. erilaiseen tekniseen toteutukseen, ja ne on yksityiskohtaisemmin kuvattu näitä prosesseja käsittelevässä kirjallisuudessa:

- PDR-prosessi: Ferguson ja Finchem (1997), Minday et al. (1997).
- ARC-prosessi: Kottila (1998), Kuusio ja Koskiniemi (1998), Koskiniemi et al. (1999), Heinonen ja Niemelä (2000).

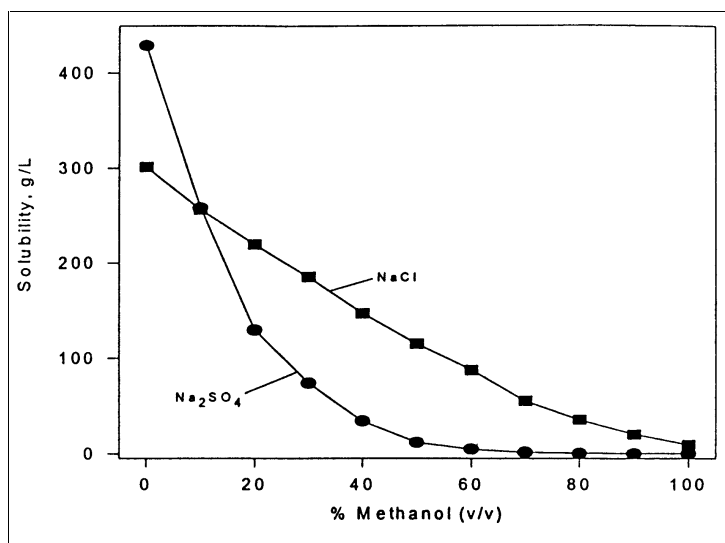


Kuva 8. Eka Chemicals:n PDR-prosessi kaliumin ja kloridin poistamiseksi soodakattilan lentotuhasta (Minday et al. 1997).



Kuva 9. Andritz Oy:n ARC-prosessin yksinkertaistettu kaavio kaliumin ja kloridin poistamiseksi soodakattilan lentotuhkasta (Koskiniemi et al. 1999, Heinonen ja Niemelä 2000).

Natriumsulfaatin erotuksen tehostaminen orgaanisilla liuottimilla. – Natriumsulfaatin kiteytymistä vesiliuoksista voidaan tehostaa vesiliukoisten orgaanisten liuottimien avulla. Lentotuhkan käsittelyn yhteydessä tätä mahdollisuutta on tutkittu laboratoriomittakaavassa (Earl ja Lawless 1998). Tällöin on pyritty edistämään natriumsulfaatin kiteytymistä CRP-prosessin natriumkloridirikkaasta vesiliuoksesta (natriumsulfaattikiteiden erotuksen jälkeen). Erotus perustuu natriumsulfaatin pienempään liukoisuuteen natriumkloridiin verrattuna (kuva 10).



Kuva 10. Natriumsulfaatin ja natriumkloridin liukoisuudet veteen 50 °C:ssa metanoliolosuuden funktiona (Earl ja Lawless 1998).

Tutkimuksissaan Earl ja Lawless (1998) selvittivät useiden vesiliuokoisten orgaanisten liuottimien soveltuvuutta natriumkloridin ja natriumsulfaatin erottamiseen (taulukko 33). Tehokkaimmaksi osoittautui metanoli, jonka avulla voitiin tutkitusta virrasta saostaa noin 97 % natriumsulfaatista, kloridin jäädessä liuokseen jopa 95-prosenttisesti.

Taulukko 33. Soodakattilan lentotuhkan haihdutuskiteytyksessä natriumsulfaatin erotuksen jälkeisen vesiliuoksen (purge) fraktiointi saostuvaan natriumsulfaattifaasiin ja liukoiseen natriumkloridifaasiin orgaanisten liuottimien avulla (Earl ja Lawless 1998).

Solvent	Reaction Time (hr)	Solvent: Purge Ratio	SO ₄ ⁻² Recovered in Precipitate (%)	Cl ⁻ Remaining in Solution (%)	Molar Purity (%)
Dioxane	1	50:50	98.1	87.1	97.3
	1	60:40	100	47.7	100
Ethylamine	0.25	60:40	98.0	63.6	96.2
	0.50	60:40	97.8	61.6	95.8
	1	60:40	99.1	72.9	98.4
Propylamine	1	50:50	97.4	88.1	96.3
	1	60:40	97.7	89.4	96.8
Isopropylamine	1	50:50	97.5	---	96.9
	1	60:40	100	88.1	100
Acetone	1	70:30	97.4	83.5	96.1
Acetonitrile	1	50:50			
Aqueous phase			22.0	n/m	63.3
Organic phase			0	4.3	100
N-Butanol	1	50:50			
Aqueous phase			22.5	82.1	31.7
Organic phase			99.3	1.6	48.9
Methanol	1	50:50	96.4	95.6	95.7
	1	60:40	97.7	92.6	97.6

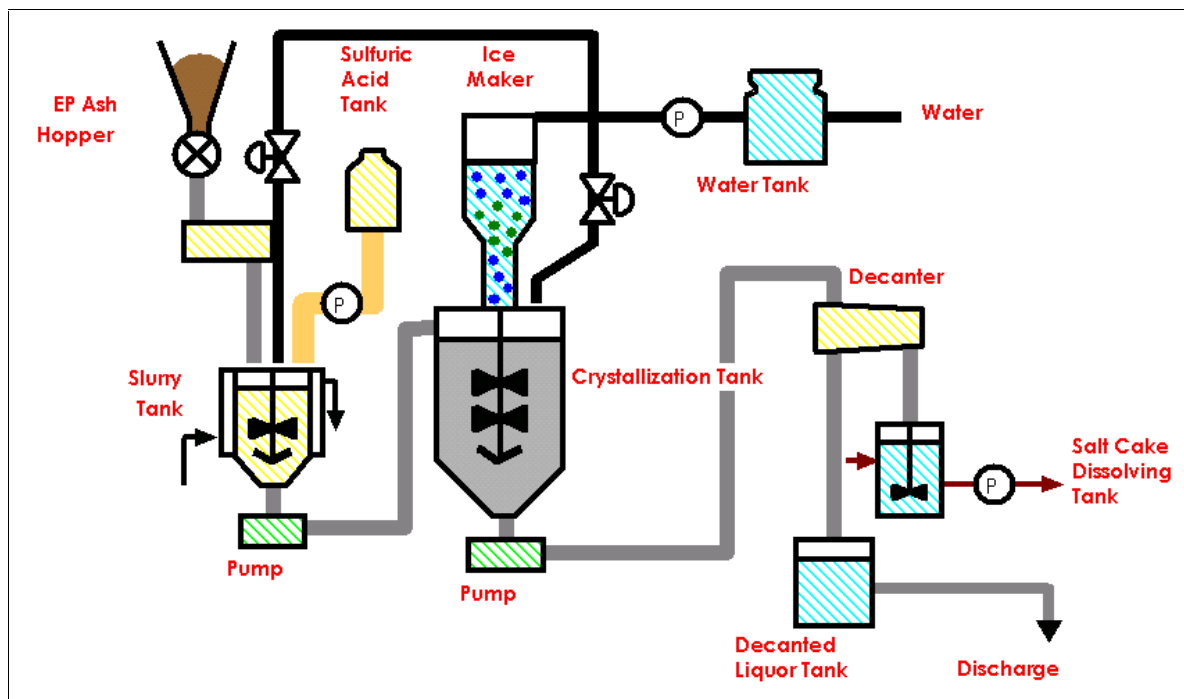
Edellä kuvattu CRP-prosessivirran käsittely orgaanisilla liuottimilla on esimerkki niinsanotusta ulossuolausilmiöstä: liuokseen lisätään siihen liukenevaa orgaanista liuotinta, johon liuoksen sisältämä (ulossuolattava) yhdiste liukenee vain niukalti ja sen vuoksi saostuu liuoksesta (Shreve 1957, Alfassi 1979). Natriumsulfaatin kiteyttämistä vesiliuoksesta ulossuolauksen avulla on eri tahoilla tutkittu perusteellisesti (muissa yhteyksissä kuin lentotuhkan käsittelyssä), ja sitä on hyödynnetty myös teollisessa mittakaavassa. Tutkittuja natriumsulfaatti-vesi-liuotinsysteemejä ovat mm. seuraavat:

- Etanoli (Vener ja Thompson 1950, Dhar et al. 1982).
- Etyleeniglykoli (Vener 1949, Vener ja Thompson 1949).
- Metanoli (Fleischmann ja Mersmann 1984a, 1984b, Fleischmann 1985, Mina-Mankarios ja Pinder 1991).

Näiden lisäksi on natriumsulfaatin ulossuolausta metanolin ja etanolin avulla tutkittu eräissä amerikkalaisessa oppilaitoksessa, mutta tuloksia käsittelevää opinnäytetyötä (Griesing 1997) ei nyt hankittu. Tiedetään kuitenkin, että meneillään olevissa tutkimuksissa siellä pyritään kehittämään jatkuvatoimista prosessia natriumsulfaatin eristämiseksi sulfaattiseluteollisuuden "prosessista".

3.2.2 Lentotuhkan natriumsulfaatin uudelleenkiteytys jäädyttämällä

Natriumsulfaatti voidaan vaihtoehtoisesti kiteyttää lentotuhkan vesiliuoksesta myös jäädyttämällä. Tähän perustuva kaliumin ja kloridin poistoprosessi (kuva 11) on käytössä useilla japanilaisilla sellutehtailla (Tateishi et al. 1998, Fujisaki et al. 2001, Tran ja Arakawa 2001).



Kuva 11. Kaliumin ja kloridin poisto soodakattilan lentotuhkasta japanilaisella jäädytyskiteytysprosessilla (Tran ja Arakawa 2001). Puhdistettu natriumsulfaatti (salt cake) palautetaan kemikaalikiertoon.

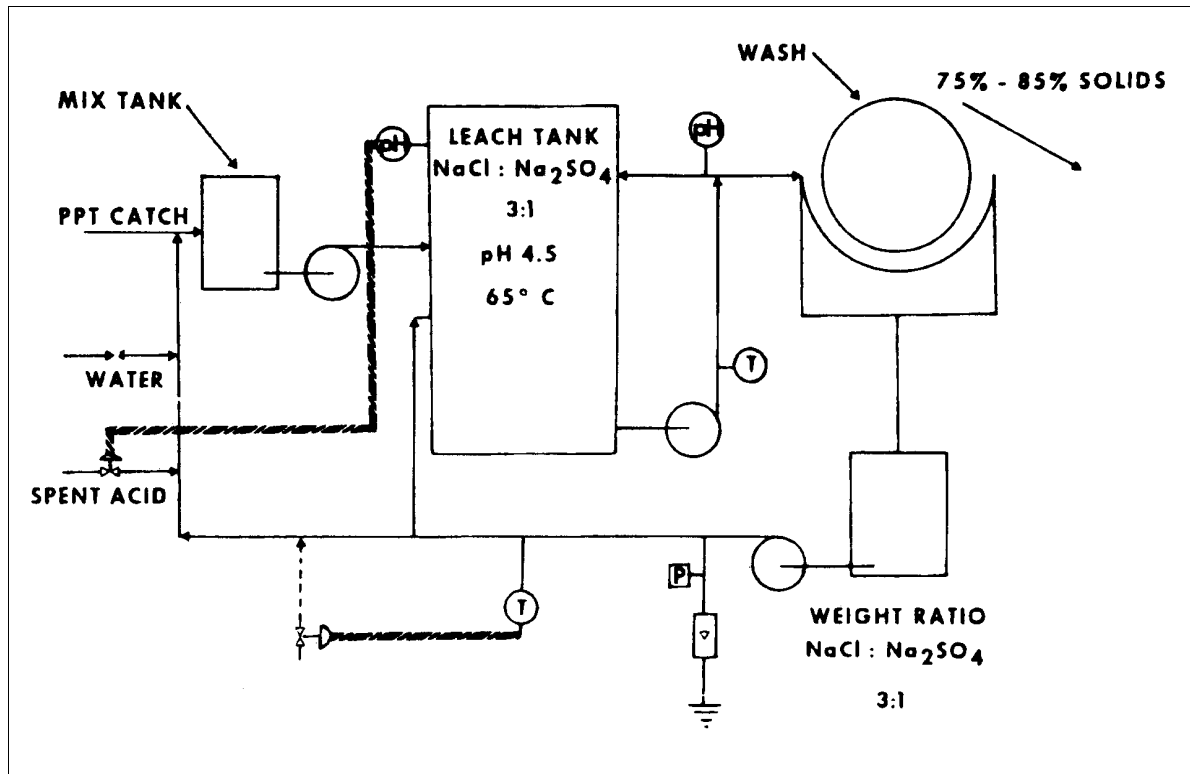
Prosessissa lentotuhka lietetään veteen, jonka lämpötila on 40–45 °C, kaliumsulfaatin ja natriumkloridin liukenemisen takaamiseksi. Veden määrää säännöstellään siten, että kaliumsulfaatti ja natriumkloridi liukenevat kokonaan, mutta natriumsulfaatti vain osittain. Tarvittaessa lisätään hieman rikkihappoa natriumkarbonaatin muuttamiseksi sulfaatiksi. Liete ohjataan kiteytyssäiliöön, ja sen lämpötila alennetaan jään avulla 15 °C:een. Tässä vaiheessa natriumsulfaatti kiteytyy glaubersuolana, joka erotetaan liuoksesta ja palautetaan kemikaalikiertoon. Prosessilla saavutetaan kaliumille 75 %:n ja kloridille 90 %:n poistotaso.

3.2.3 Lentotuhkan uutto

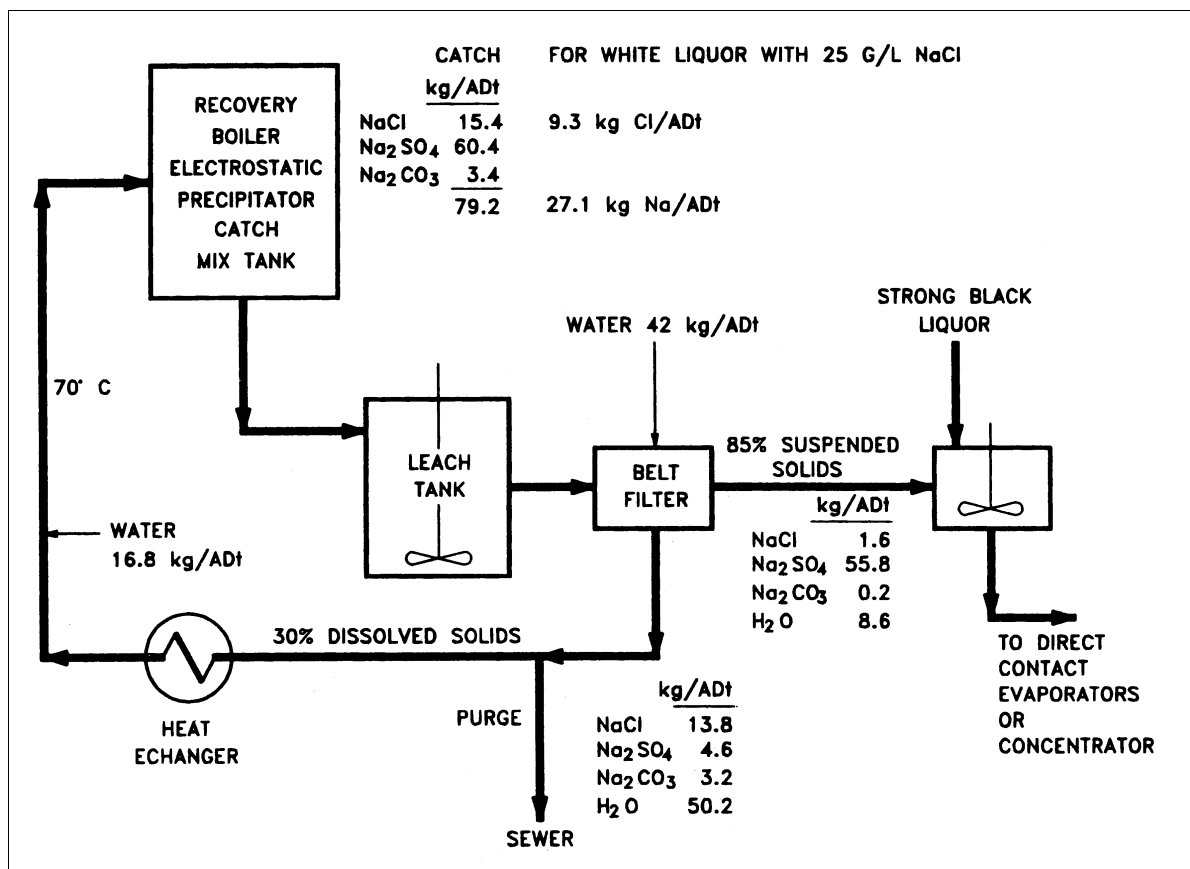
Lentotuhkan uutto vedellä on varhaisimpia prosesseja, joita on ehdotettu soodakattilan lentotuhkan käsittelyyn tehtaan kloriditason kontrolloimiseksi (Wright 1956). Kokemusta on myös tehdastason sovelluksista seuraavasti:

1. Harmac, Kanada. Uuttoprosessi käytössä vuosina 1973–1976.
2. Mogi Guacu, Brasilia. Tiedot käytöstä hyvin niukat.
3. Aracruz, Brasilia. Uuttoprosessi otettu käyttöön keväällä 2002.

Harmacin tehtaan uuttoprosessi ja esimerkki kemikaalitaseista on esitetty kuvissa 12 ja 13. Natriumkloridin poistoaste oli 60–70 % ja natriumsulfaatin talteenottoaste 85–95 %.



Kuva 12. Harmacin tehtaalla Kanadassa vuosina 1973–1976 käytössä olleen lentotuhkan uuttoprosessin kaavio (Moy et al. 1974).

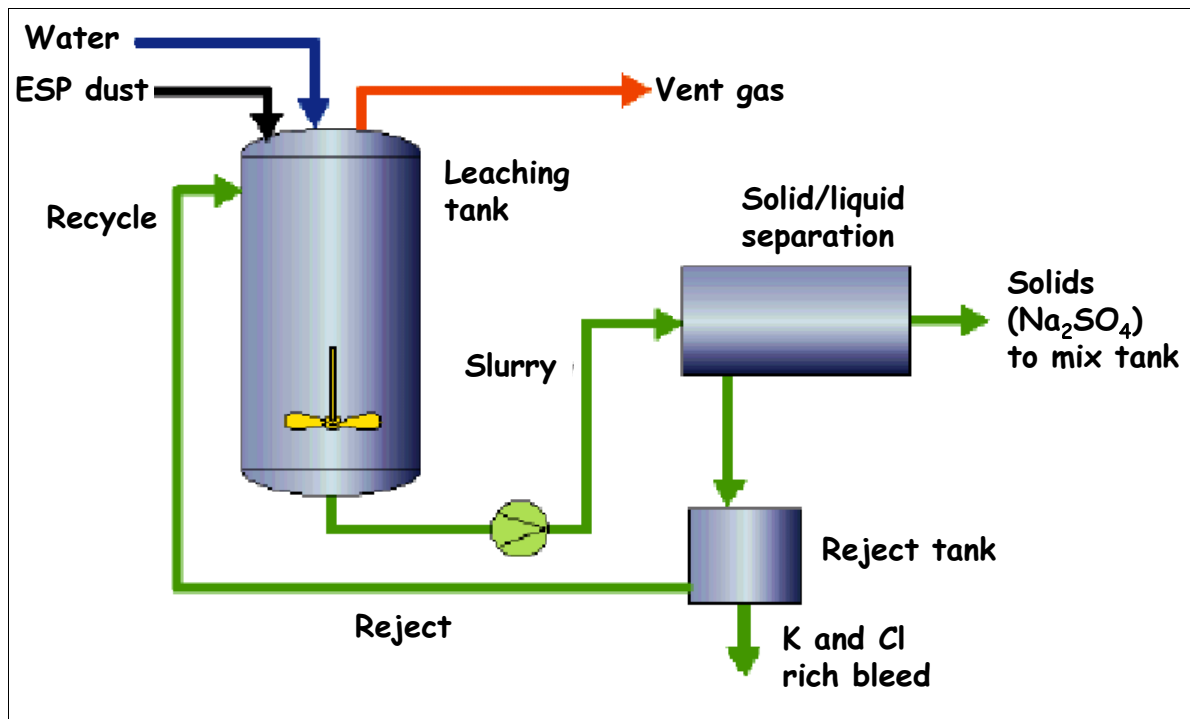


Kuva 13. Kemikaalitaseet Harmacin tehtaan lentotuhkan uuttoprosessille (Blackwell ja Hitzroth 1992).

Harmac-tehtaan prosessia käytettiin siis olosuhteissa, joissa lentotuhkan alkuperäinen kloridipitoisuus oli jo varsin korkea (merivedessä uitetun puun vuoksi), eikä näin ollen tiedetä sen mahdollista toimivuutta pienemmissä kloridipitoisuuksissa. Prosessista luovuttiin myöhemmin erilaisten korroosio- ja tukkeumaongelmien vuoksi (Moy et al. 1974, Blackwell ja Hitzroth 1992).

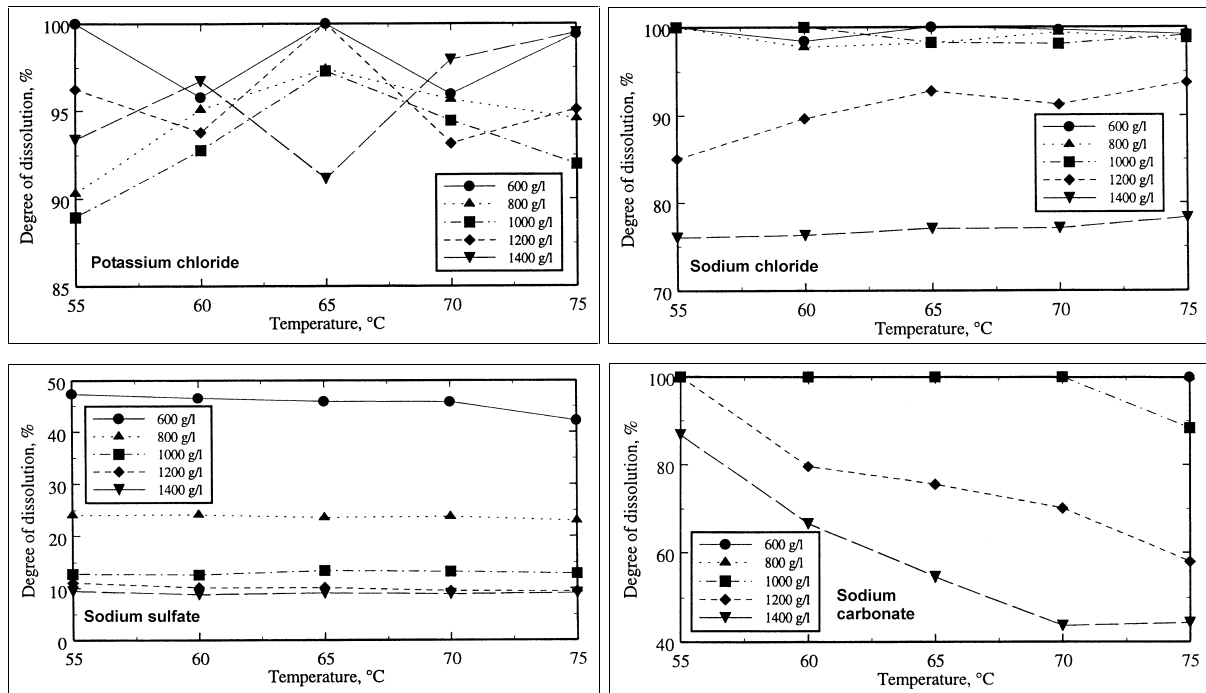
Huomattavasti vähemmän tiedetään Championin Mogi Guacun tehtaan prosessista. Heinosen (1996) mukaan tehtaalla (1980–1990-luvulla?) sähkösuodintuhkaa käsiteltiin pienellä määrällä vettä, jolloin natriumkloridi saatiin liukenemaan ja liukenematon natriumsulfaatti erotettiin rumpusuotimella. Saatuja kokemuksia hyödynnettiin myöhemmin CRP-prosessin (luku 3.2.1) kehitystyössä.

Aracruzin tehtaalla on vastaavalla järjestelyllä (kuva 14) saavutettu kaliumille ja kloridille lähes 70 %:n poisto, natriumin ja sulfaatin palautusprosenttien ollessa 80 ja 85 % (Bergström 2002, Knutsson et al. 2002). Prosessia on testattu myös pilot-mittakaavassa Ruotsissa Vallviken tehtaalla.



Kuva 14. Soodakattilan lentotuhkan uuttoprosessi Aracruzin tehtaalla (Bergström 2002, Knutsson et al. 2002).

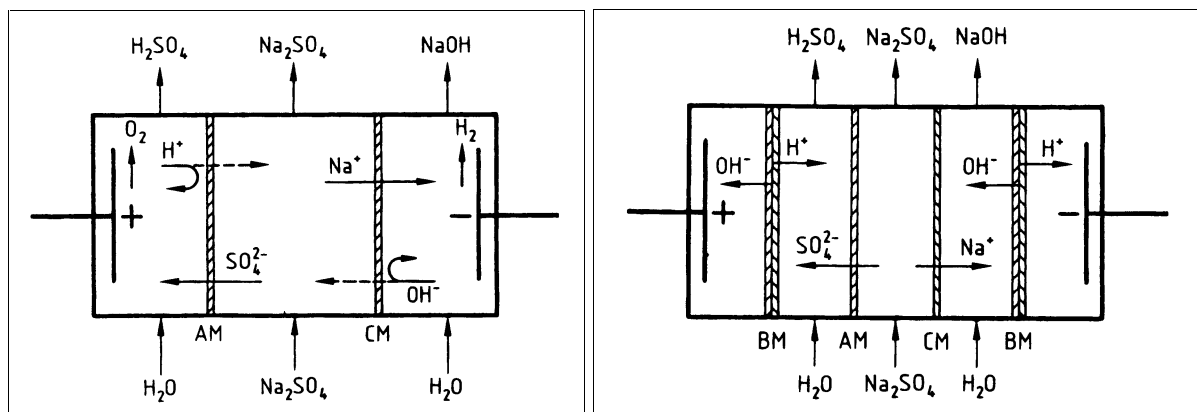
Soodakattilan lentotuhkan uuttota ovat laboratoriokokein ja laskelmin selvittelleet myös Holman et al. (1994), ja erityisesti Jaretun (1994, 1998, 2000), Jaretun ja Aly (1998), sekä Moreira Saturnino et al. (2001). Esimerkkinä näistä töistä voidaan mainita synteettisellä lentotuhalla tehdyt tutkimukset (Jaretun ja Aly 1998), joissa selvitettiin pääkomponenttien liukenevista eri lämpötiloissa ja eri lentotuhkakonsentraatioilla (kuvat 15–18). Pyrittäessä tehokkaaseen kloridinpoistoon menetetään aina jonkin verran natriumsulfaattia. Tätä voidaan vähentää kierrätyksellä, mutta myös yhdistämällä uutto- ja haihdutusprosessit. Esimerkiksi haihduttamalla uuttoliuosta 15–20 % voidaan natriumsulfaattitappioita vähentää huomattavasti. Tässä yhteydessä voitaisiin mahdollisesti hyödyntää myös orgaanisia liuottimia (vrt. luku 3.2.1).



Kuvat 15–18. Kaliumkloridin, natriumkloridin, natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin liukeneminen (% kokonaismäärästä) synteettisestä lentotuhkasta vesiutun aikana lämpötilan funktiona ja eri lentotuhkapitoisuuksissa. Vastaavaa, laajaa tulosaainestoa ovat julkaisseet myös Moreira Saturnino et al. (2001), mutta värikuvin esitetyjä tuloksia ei voida kopioida tähän yhteyteen menettämättä niiden sisältämää informaatiota.

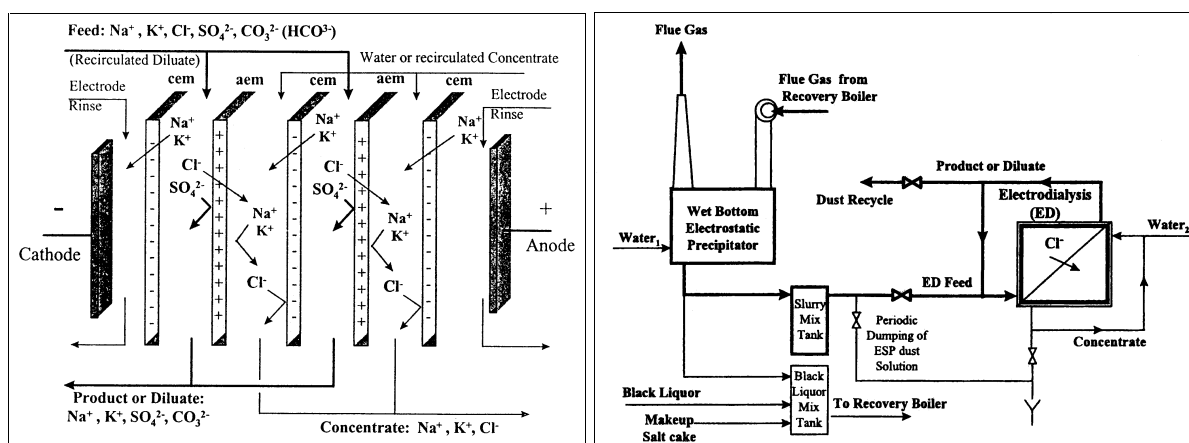
3.2.4 Lentotuhkan natriumsulfaatin elektrodialyysi

Elektrodialyysissä natriumsulfaattia voidaan valmistaa sähkövirran ja ioninvaihtokalvojen avulla rikkihappoa ja natriumhydroksidia. Tämä voidaan toteuttaa joko perinteisellä laitteistolla (kuva 19) tai vähemmän energiaa kuluttavalla, bipolaarisiin kalvoihin perustuvalla laitteistolla (kuva 20). Jälkimmäiseen systeemiin kuuluu tavanomaisten anionin- ja kationinvaihtokalvojen lisäksi bipolaariset kalvot, joissa kationin- ja anioninvaihtokalvot on sidottu toisiinsa. Näissä energian kulutus on luokkaa 1700 kWh tuotettua NaOH-tonnia kohti, kun se perinteisemmissä yksiköissä voi olla yli kaksinkertainen.



Kuvat 19–20. Natriumsulfaatin elektrodialyysi rikkihapoksi ja natriumhydroksidiksi perinteisellä laitteistolla (vas.) ja bipolaarisilla kalvoilla (oik.). AM, anioninvaihtokalvo; CM, kationinvaihtokalvo; BM, bipolaarinen kalvo. Bipolaarisia kalvoja käyttävissä laitteistoissa voi olla lukuisia BM–AM–CM-elementtejä elektrodien välillä (Ullman 1993).

Soodakattilan lentotuhkan sisältämän natriumsulfaatin hajottamista elektrodialyysillä on tutkittu sekä laboratoriomittakaavassa (Thompson et al. 1997, Pfromm 1997, 1998, Rapp ja Pfromm 1998a) että pilot-mittakaavassa (Rapp ja Pfromm 1998b). Tutkimusten ensisijaisena tavoitteena on ollut selvittää menetelmän soveltuvuutta kaliumin ja kloridin poistolle (kuvat 20–21). Tulosten mukaan yli 90 % lentotuhkan kloridista voidaan poistaa (taulukko 34). Rik-kihapon ja natriumhydroksidin tuoton (puhtauden) optimointiin ei näissä tutkimuksissa näin ollen ole aina pyritty; on kuitenkin osoitettu että nämä voivat ollat hyvin puhtaita esimerkiksi raskasmetalleista.



Kuvat 20 ja 21. Lentotuhkan elektrodialyysi kloridin poistamiseksi sekä prosessin integrointi sellutehtaaseen (Rapp ja Pfromm 1998b).

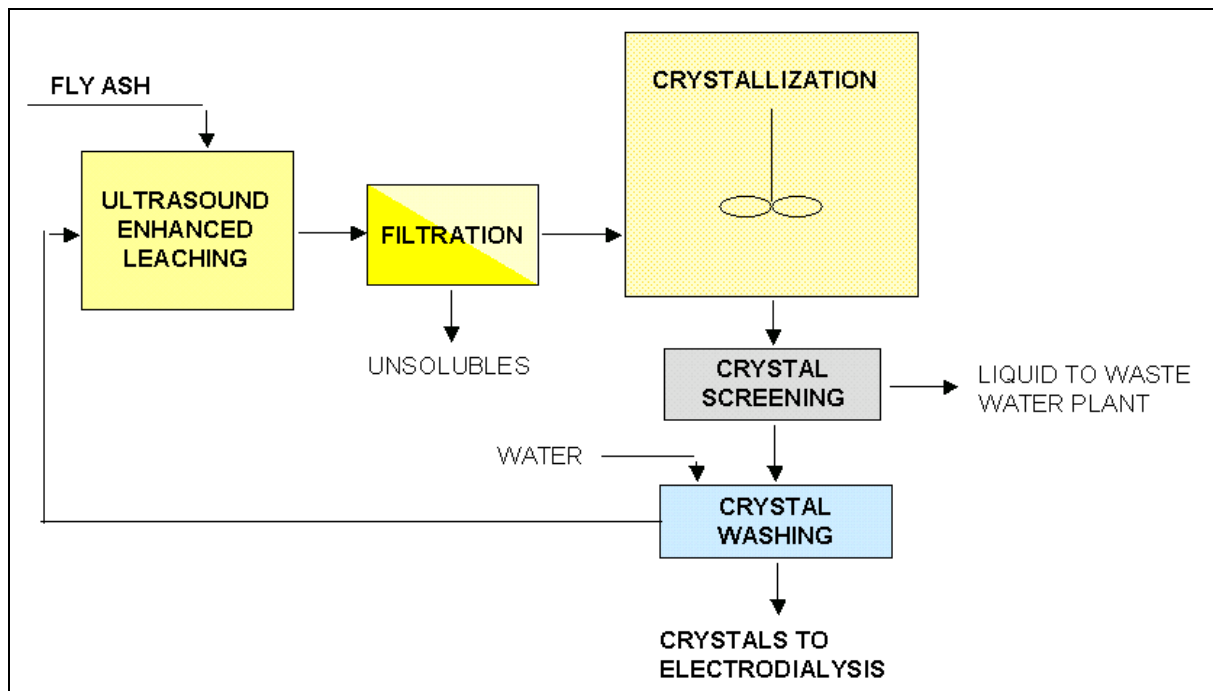
Taulukko 34. Eri ionien poistumat lentotuhkan pilot-mittakaavaisessa elektrodialyysikäsitelyssä kahdella eri virtatiheydellä (Rapp ja Pfromm 1998b).

	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	sum
High Electrical Current Density (Average 94% Cl Removed)							
av feed concn, g/L	3.48	93.56	19.14	6.68	58.61	11.73	193.20
av removal from feed, %	94.18	11.38	11.18	69.95	15.74	22.84	
av concentrate (purge) concn, g/L	8.47	31.37	8.14	8.84	26.60	6.57	90.01
Low Electrical Current Density (Average 61% Cl Removed)							
av feed concn, g/L	2.69	86.64	16.99	6.05	55.20	9.61	177.19
av removal from feed, %	61.30	4.88	6.82	26.22	10.17	12.02	
av concentrate (purge) concn, g/L	3.92	11.16	1.82	3.03	9.81	1.97	31.73

^a Averages are given separately for the high electrical current and low electrical current portions of the test.

Natriumsulfaatin elektrodialyysiä on lentotuhkan lisäksi tutkittu useissa muissakin yhteyksissä, kuten klooridioksidin (Törönen 1990, Paleologou et al. 1992, 1996, Thompson et al. 1995) ja viskoosikuitujen (Tomiie ja Hayashi 1981, Mani et al. 1988, Oksa 1988) valmistuksen yhteydessä syntyvän sulfaatin käsittelyssä. Esimerkiksi Oksa (1988) teki aikanaan Säterille esisuunnitelman elektrodialyysilaitoksen perustamisesta, natriumsulfaatin markkinointivaikeuksien aikaan. Tässä ja muissa edellä kuvatuissa töissä on käsitelty prosessin taloudellisuutta ja muita suunnitteluun liittyviä kysymyksiä.

Soodakattilan lentotuhkan puhdistusta elektrodialyysiä varten (ioninvaihtokalvojen likaantumisen estämiseksi) on tutkittu VTT Energian hankkeissa 1990-luvun lopulla (Anon. 2000b). Tutkimuksissa osoitettiin, että ultraäänien avulla on mahdollista tuottaa lentotuhkasta ylikylläinen liuos, josta natriumsulfaatti voidaan kiteyttää jatkokäsittelyihin (kuva 22). Uudelleenkietytys voidaan tällöin tehdä ilman haihdutusta (vrt. luku 3.2.1).



Kuva 22. VTT:llä kehitetty prosessi natriumsulfaatin eristämiseksi soodakattilan lentotuhkasta elektrodialyysiä varten (lähde: S. Isännäinen, VTT Prosessit, Jyväskylä).

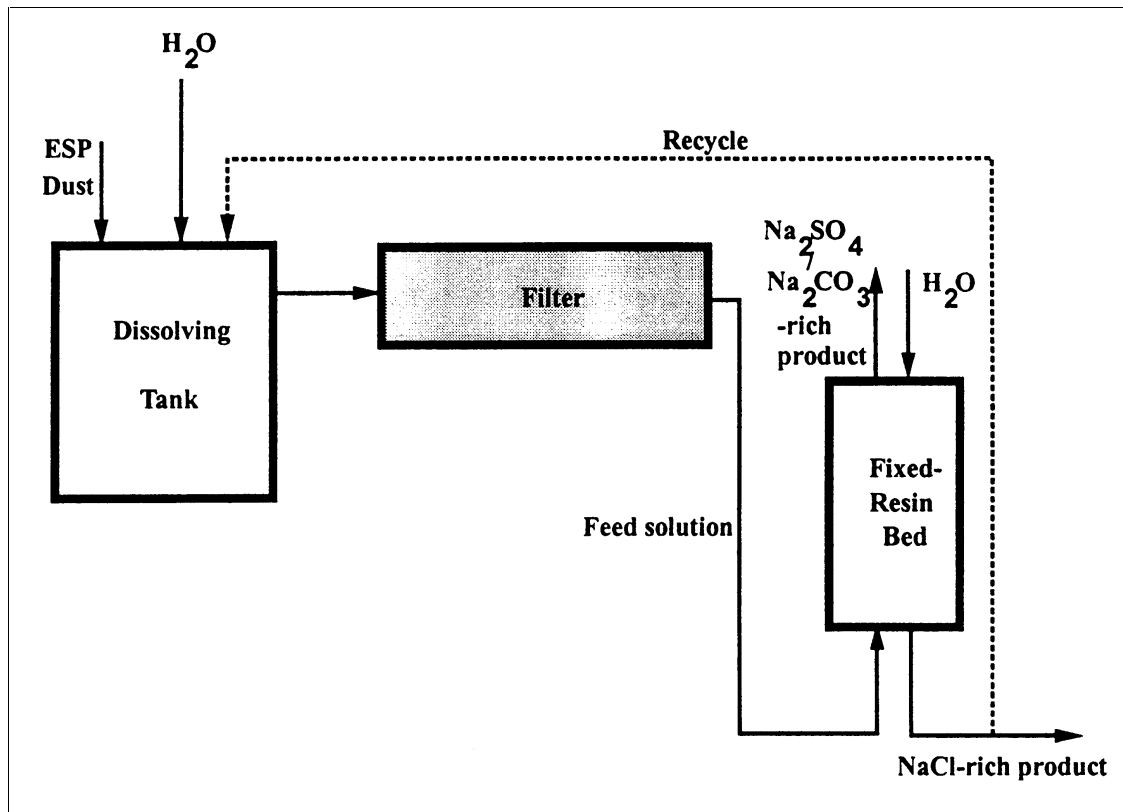
Kuvan 22 mukaisella menetelmällä on saatu lentotuhkan kaliumista ja kloridista poistettua yli 90 %, ja tyypillisistä raskasmetalleista yli 99 % (suodatusvaiheessa). Luonnollisesti menetelmää voidaan soveltaa tai edelleen kehittää lentotuhkan käsittelyyn muitakin jatkokäyttöä ajatellen.

Tällä hetkellä VTT:llä ei ole menossa muita soodakattilan lentotuhkan hyödyntämiseen liittyviä tutkimuksia.

3.2.5 Lentotuhkan ioninvaihtokäsittelyt

Soodakattilan lentotuhkasta voidaan kaliumia ja kloridia poistaa myös ioninvaihdolla. Päähuomio on tyypillisesti kiinnitetty kloridin poistoon (Brown et al. 1997, 1998, 1999, Minday et al. 1997, Jemaa et al. 1998, 1999, 2000, Berry 2002), mutta kaliumillekin spesifisiä erotuksia on kehitetty (esim. Kalyanaraman et al. 1996, Malmberg et al. 1998, Rassat et al. 1999, Sukanto et al. 1999).

Tunnetuin kloridin poistoon suunniteltu ioninvaihtomenetelmä on Papricanin PDP-prosessi, Precipitator Dust Purification (kuva 23). Tätä on kehitetty laboratorio- ja pilot-mittakaavassa, ja sillä on saavutettu 94–97 %:n kloridipoistuma. Prosessissa lentotuhka liuotetaan veteen 20–30 %:n pitoisuuteen, suodatetaan ja johdetaan ioninvaihtoon. Suodatusvaiheessa on voitu poistaa vierasaineista (Ca, Ba, Cu, Fe, Mn, Si jne.) noin 70–100 %. Täyden mittakaavan tehdassovelluksia ei kuitenkaan tiettävästi ole käytössä. Hartsin regenerointivaiheet (kloridin poisto) tehdään vedellä.



Kuva 23. PDP-prosessi kloridin poistamiseksi lentotuhkasta (Jemaa et al. 1999). Natriumsulfaatti ja karbonaatti palautetaan kemikaalikiertoon.

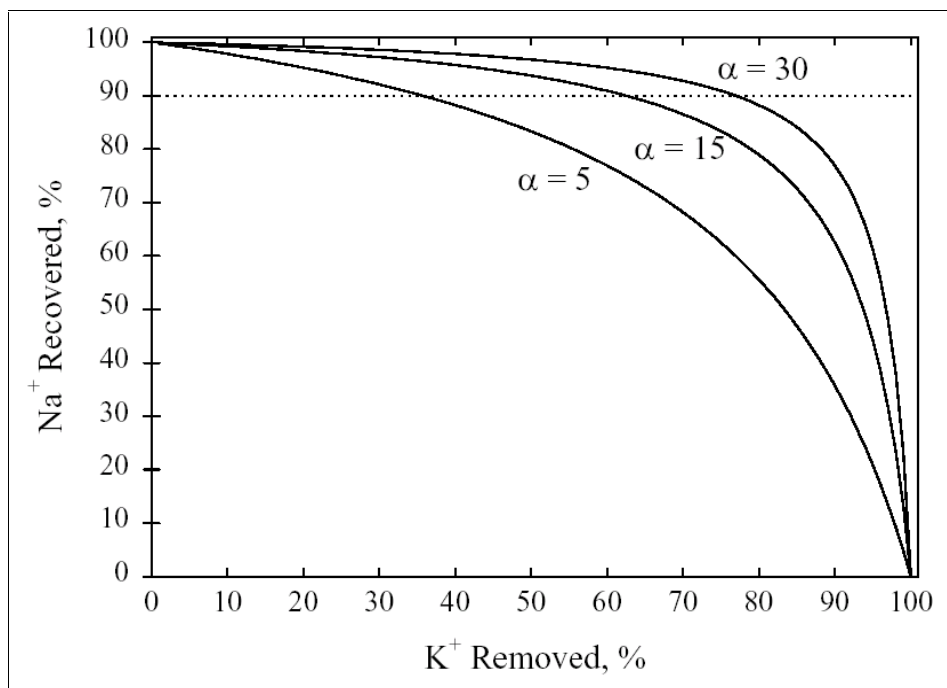
Kaliumin selektiiviseen poistoon lentotuhkasta on ehdotettu seuraavia ioninvaihtoon perustuvia, laboratoriokokeiden asteelle jääneitä systeemejä:

- Kryptomelaani-tyyppinen magnesiumoksidi (Kalyanaraman et al. 1996).
- Nikkeliheksasyanoferraatti sähkökemiallisena erotusmateriaalina (Malmberg et al. 1998, Rassat et al. 1999, Sukamto et al. 1999).

Kryptomelaanilla ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$) on voimakas kyky sitoa kaliumioneja. Laboratoriomittakaavassa on käytetty tyypihapolla vetymuotoon ($\text{HMn}_8\text{O}_{16}$) saatua materiaalia, jolla on voitu selektiivisesti poistaa yli 90 % lentotuhkan kaliumista (Kalyanaraman et al. 1996). Minkäänlaisista jatkokehityshankkeista ei kuitenkaan ole raportoitu.

Amerikkalaisessa Pacific Northwest National -laboratoriossa on pyritty kehittämään nikkeliheksasyanoferraatin käyttöön pohjautuvaa sähkökemiallista ioninvaihtomenetelmää kaliumin selektiiviseksi poistamiseksi soodakattilan lentotuhkasta. Käytetyn materiaalin erityispiirteisiin kuuluu kaliumin 20–30-kertainen poistoselektiivisyys natriumiin nähden. Tämä merkitsee sitä, että 10 % natriumista menetetään pyrittäessä poistamaan kaliumista noin 70–80 % (kuva 24).

Nikkeliheksasyanoferraatin käyttöön liittyvissä tutkimuksissa on toistaiseksi keskitytty mallinnusten avulla selvittämään prosessin vaikutuksia koko tehtaan kloriditaseisiin (Malmberg et al. 1998, Sukamto et al. 1999). Teknisiin ja taloudellisiin kysymyksiin ei ole toistaiseksi kuitenkaan puututtu.



Kuva 24. Natriumin talteenottoaste kaliuminpoistoasteen funktiona eri selektiivisyysarvoilla käsiteltäessä lentotuhkaa nikkeliheksasyanoferraatilla sähkökemiallisessa erotusprosessissa (Sukamto et al. 1999).

3.2.6 Muut lentotuhkaprosessit

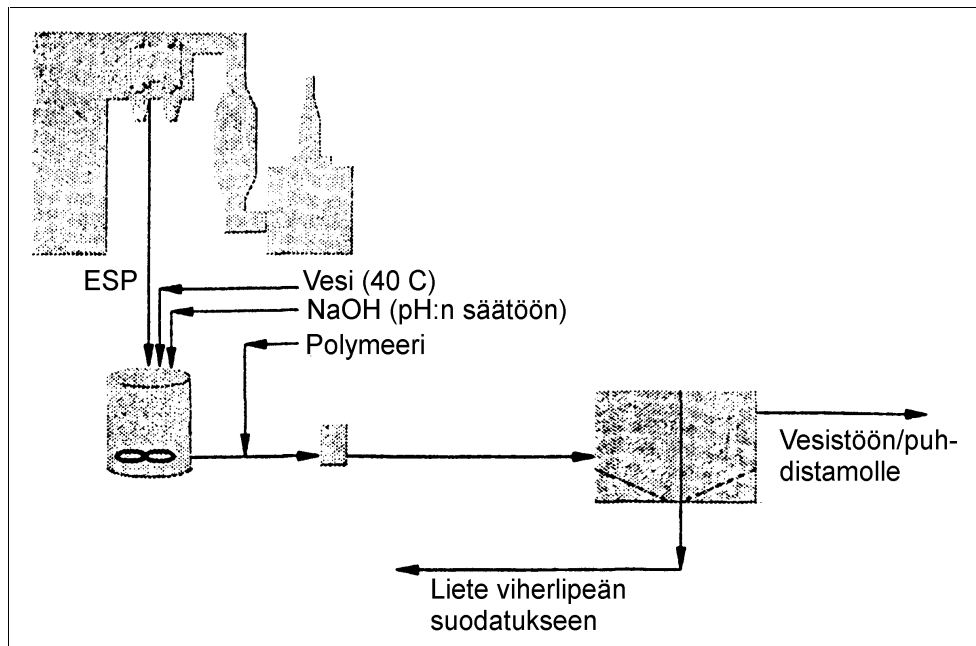
Eri yhteyksissä on ehdotettu tai otettu käyttöön useita muitakin soodakattilan lentotuhkan käsittelyprosesseja, joilla on pyritty joko tekemään siitä myyntikelpoista tuotetta, vähentämään lentotuhkan ympäristökuormitusta, tai poistamaan siitä kaliumia tai kloridia.

Finnish Chemicals Oy on patentoinut (Seppänen 2001) soodakattilan lentotuhkan käsittelyyn menetelmän, jossa tuhka liuotetaan ensin veteen ja natriumkarbonaatti muutetaan suolahappolisäyksellä kloridimutoon. Tämän jälkeen sulfaatin saostuskemikaali lisätään kloridimuodossa (esim BaCl_2 , CaCl_2), saatu sulfaattisakka erotetaan liuoksesta ja kloridipitoinen liuos otetaan talteen.

Kyseistä menetelmää on tutkittu sekä laboratorio- että pilot-mittakaavassa; tärkeänä kriteerinä on pidetty mm. saadun natriumkloridiliuoksen puhtautta. Useissa tapauksissa siitä on saatu riittävän puhdasta elektrolyysiteollisuuden raaka-aineeksi. Pilot-mittakaavan kokeita on tehty muutamien kotimaisten tehtaiden lentotuhkanäytteillä. Tuloksista ei ole julkaistu patenttikuvausten lisäksi muita yksityiskohtia tai yhteenvetoja, mutta esimerkiksi Soodakattilapäiville on mahdollista saada Finnish Chemicals:lta näitä käsittelevä esitys.

A. Ahlstrom Oy on patentoinut (Henricson ja Klarin 1994) menetelmän, jossa lentotuhkaa käsitellään rikkivedyllä natriumsulfidin valmistamiseksi.

Eräällä ruotsalaisella tehtaalla on otettu käyttöön prosessi, jossa lentotuhkasta erotetaan raskasmetalleja (erityisesti kadmiumia) saostamalla pH-alueella 10,5–11 (kuva 25). Raskasmetallit sisältävä saostuma viedään viherlipeäsuodatukseen ja lentotuhka johdetaan vesistöön. Menetelmällä on voitu poistaa noin 70 % lentotuhkan kadmiumista (Björk ja Engström 2002).



Kuva 25. Lentotuhkan puhdistusprosessi Gruvönin tehtaalla kadmiumin ja muiden raskasmetallien poistamiseksi (Björk ja Engström 2002).

Kloridin poistamiseksi lentotuhkasta on ehdotettu vielä yhtä menetelmää, vesifaasi-vesifaasi-uuttoa sopivien polymeerien läsnäollessa (Prakash ja Moudgil 1995a, 1995b). Esimerkiksi on mahdollista liuottaa lentotuhkaa polyetyleeniglykolin vesiliuokseen siten, että muodostuu kaksi erillistä vesifaasia: toiseen rikastuu natriumsulfaatti ja toiseen polyetyleeniglykoli, natriumkloridin jakaantuessa tasan näiden faasien välillä. Menetelmää on toistaiseksi testattu vain laboratoriomittakaavassa, ja sillä on yhtä käsittelykertaa käyttäen voitu saavuttaa natriumkloridille 37–68 %:n poistuma natriumsulfaatin talteenoton ollessa 89–95 %.

3.3 Lentotuhkan natriumsulfaatin myynti – nykytilanne

Kuten edeltä käy ilmi, valtaosa lentotuhkan erilaisista käsittelyprosesseista on kehitetty kloridin poistamiseksi kemikaalikierrosta, ja niille on luonteenomaista puhdistetun natriumsulfaattivirran palauttaminen takaisin kemikaalikiertoon. Vain muutamassa tunnetussa tapauksessa on toistaiseksi ollut pyrkimykseenä tuottaa erotetusta natriumsulfaatista myyntikelpoista kemikaalia muun teollisuuden käyttöön. Näistäkin sovelluksista on tietoa saatavana äärimmäisen niukalti.

Uudella australialaisella Tumutin tehtaalla osa lentotuhkasta uudelleen kiteytetään vesiliuoksesta ja myydään sivutuotteena tehtaan ulkopuoliseen käyttöön (Salmenoja ja Berglund 2002). Kiteytysprosessista, natriumsulfaatin erotusmäärästä tai käyttökohteista ei kuitenkaan ole annettu tietoja julkisuuteen. Itse tehdas tuottaa valkaisuamatonta sulfaattimassaa 240 000 tonnia vuodessa.

Mitä ilmeisimmin soodakattilan lentotuhkasta on erotettu tai erotetaan edelleenkin natriumsulfaattia myyntiin parillakin amerikkalaisella sellutehtaalla. Nimittäin Kostick (1997) mainitsee taulukon 35 mukaiset synteettisen natriumsulfaatin tuottajat, joissa raaka-aine on mahdollisesti juuri lentotuhka.

Taulukko 35. Natriumsulfaatin valmistus sellun keiton yhteydessä USA:ssa (Kostick 1997).

Valmistaja	Tuotanto, t/a	Raaka-aine (prosessi)
4M Paper Corporation, Ft. Madison, IA	6000	"Sellun valmistus"
Hampshire Chemicals, Deer Park, TX	3000	"Sellun valmistus"

Taulukossa 35 esitetyistä natriumsulfaatin tuottajista, käytetyistä prosesseista ja tuotteen käyttökohteista ei onnistuttu löytämään lisätietoja. Varmuutta ei liioin saatu siitä, onko lähtömaterialina todellakin soodakattilan lentotuhka. Tuoreiden D. Kostickilta saatujen tietojen mukaan on kuitenkin ilmeistä, että Hampshire Chemicals on jo luopunut natriumsulfaatin valmistuksesta, mutta 4M Paper Corporation jatkaa sitä edelleen.

3.4 Lentotuhkan liuotusmäärät kotimaassa

Metsäteollisuus ry:n toimeksiannosta Wartiovaara teki vuonna 2001 tutkimuksen, jossa selvitettiin soodakattilan lentotuhkan liuotusmäärät vesistöihin, sekä analysoitiin kaikilta tehtailta kerätyistä näytteistä mm. raskasmetallit (vrt. luku 3.1). Liuotuksiin liittyvä kysely tuotti seuraavat päätulokset:

- Kuudestatoista tehtaasta yhdeksän tehdasta liuotti lentotuhkaa vesistöön.
- Liuotuksen keskiarvo oli 5,3 kg/ts, vaihteluvälin ollessa 2–12 kg/ts.
- Yhteensä lentotuhkaa liuotettiin (v. 2000) 17 300 tonnia.
- Viisi tehdasta johti liuotetun lentotuhkan vesistöön puhdistamon kautta, neljä suoraan.
- Yksi tehdas toimitti erotetun lentotuhkan liuotuksen sijaan jätehuoltoalueelle.

Syksyllä 2002 vastaava kysely osoitettiin kaikille sellutehtaille, mutta aivan kattavia vastauksia ei saatu. Tulosten perusteella vaikuttaa kuitenkin siltä, että liuotettavan lentotuhkan määrä on kokonaisuutena hieman noussut.

Ruotsin tilanteesta on tietoa muutaman vuoden takaa (Ek et al. 1996). Esimerkiksi vuonna 1994 Ruotsin tehtailta liuotettiin lentotuhkaa vesistöön yhteensä 50 000 tonnia. Jakauma eri tehtaiden välillä oli kuitenkin huomattava, sillä kolme tehdasta liuotti tuosta määrästä peräti 43 000 tonnia. Hieman myöhemmin Sangfors ja Landner (2000) arvioivat liuotusmääräksi Ruotsissa yhteensä 60 000 tonnia.

4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

4.1 Natriumsulfaatin valmistus ja käyttö

Natriumsulfaatti on merkittävä epäorgaaninen kemian teollisuuden peruskemikaali, jonka maailmanmarkkinoiksi arvioidaan tällä hetkellä runsaat neljä miljoonaa tonnia. Tästä määrästä Euroopan osuus on noin yksi kolmasosa. Markkinoiden on ennustettu lisääntyvän jopa 700 000 tuhannella tonnilla vuoteen 2006 mennessä. Keskeisimmät natriumsulfaattia käyttävät teollisuuden alat ovat pesuaine-, tekstiili-, lasi- ja selluteollisuus. Useimmat valmistajat markkinoivat tuotteita, joissa natriumsulfaattipitoisuus on noin 99,5–99,9 %. Kotimaassa natriumsulfaattia tuottaa vain yksi valmistaja, Säteri, tuotannon ollessa noin 30 000 tonnia vuodessa. Suurin osa tästä menee vientiin, osoittaen varsin pientä kotimaista kulutusta.

4.2 Lentotuhka natriumsulfaatin raaka-aineena

Soodakattilan lentotuhkasta tyypillisesti noin 75–90 (Suomessa 85–98) % on natriumsulfaattia, muiden komponenttien ollessa natriumkarbonaattia, natriumkloridia, ja vastaavia kaliumyhdisteitä. Lisäksi lentotuhkassa on pieniä määriä mm. raskasmetalleja. Sellaisenaan lentotuhka ei juurikaan sovellu muun kemian teollisuuden käyttöön, vaan natriumsulfaatin puhdistusaste on nostettava aikaisemmin mainitulle > 99,5 %:n tasolle (aiotusta käyttökohteesta riippuen). Eräissä käyttökohteissa (lasi- ja tekstiiliteollisuus) voitaisiin todennäköisesti sallia pieniä karbonaatti- ja kloridimääriä.

Lentotuhkan puhdistamiseen muista komponenteista, erityisesti kaliumista ja kloridista, on kehitetty ja jatkuvaan käyttöönkin omaksuttu useita vaihtoehtoisia prosesseja. Lähes poikkeuksetta näiden tavoitteena on kuitenkin ollut kaliumin ja kloridin poisto kemikaalikierrosta, jolloin natriumsulfaattivirta on tyypillisesti palautettu kemikaalikiertoon. Näitä prosesseja ei siis ole optimoitu mahdollisimman puhtaan, hyötykäyttöön soveltuvan natriumsulfaatin tuottamiseksi. Silti voidaan niistä saatuja kokemuksia hyödyntää laajalti etsittäessä kotimaan oloihin ja tarpeisiin mahdollisimman hyvin soveltuvia prosesseja. Tämä kuitenkin edellyttää, että ensin selvitetään tarkemmin mihin puhtausasteeseen on tarkoituksenmukaisinta pyrkiä (vrt. luku 4.3). Koska natriumsulfaatille ennustetaan lähivuosiksi lisääntyvää kysyntää, on sopivan tuoteryhmän ja siihen liittyvien markkinoiden löytymiselle ainakin teoreettiset mahdollisuudet.

Mikäli puhtaan natriumsulfaatin erottaminen lentotuhkasta osoittautuu kannattavaksi vaihtoehdoksi ja tuotteelle löydetään riittäviä markkinoita, jää ratkaistavaksi onko mielekästä pyrkiä perustamaan esimerkiksi yksi puhdistuslaitos koko maan sellutehtaiden tarpeisiin, pienempien tehdas- tai aluekohtaisten laitosten sijaan. Tällöin tulee myös ratkaistavaksi tietyt lentotuhkan käsittelyyn liittyvät ongelmat.

Soodakattilan lentotuhkan luonteenomaisiin piirteisiin kuuluu sen hienojakoinen, helposti pölyävä esiintymismuoto, mihin samalla liittyy alhainen tiheys. Tämä aiheuttaa suuria, osin vielä ratkaisemattomia vaikeuksia lentotuhkan käsittelylle ja kuljetukselle. Mahdollisia vaihtoehtoja voi olla sen liuotus veteen, mutta tällöin glaubersuolan (dekahydraatin) muodostuminen sitoo suuret määrät vettä. Larox Oy (Haaparanta ja Tanner 1997) on kuitenkin hakenut patenttia lentotuhkan tiivistysmenetelmälle. Tämä menetelmä perustuu tuhkan liettämiseen liuokseen, joka on kylläinen tai lähes kylläinen natriumsulfaatin suhteen. Muodostunut liete pumpataan painesuotimeen, jossa natriumsulfaatti erotetaan nesteestä. Kalium ja kloridi rikastuvat samalla nestefaasiin.

Muut mahdolliset ratkaisut voivat liittyä lentotuhkan sintraamiseen (vrt. Skrifvars et al. 1991, Anon. 1999, Techakijajorn et al. 1999) tai sopivaan pelletöintiin tai rakeistukseen. Vaikka jälkimmäiset menetelmät ovat epäilemättä natriumsulfaatin valmistuksessa tunnettua tekniikkaa, löydettiin kirjallisuushakujen avulla näistä vain esimerkiksi muutamia venäjänkielisiä patentteja (esim. Soshin et al. 1969, Zbarskii et al. 1977, Elagin et al. 1984).

Vesistöliuotuksen ja natriumsulfaatin erottamisen lisäksi on syytä varautua muihinkin vaihtoehtoihin poistettavan lentotuhkan käsittelemiseksi. Kuorikattilan tuhalla (tai yleensä puutuhkalla) on soodakattilan lentotuhkasta poikkeavia hyödyntämismahdollisuuksia, erityisesti metsälannoitteiden valmistuksessa (esim. Anon. 1997, 1999, Saarsalmi et al. 2001, Jordan et al. 2002). On toistaiseksi selvittämättä, voitaisiinko tällaisten lannoitteiden valmistuksessa käyttää myös pieniä määriä soodakattilan lentotuhkaa. Oulun yliopistossa on teollisuuden ympäristötekniikan yksikössä kuitenkin meneillään seuraavat, tuhkien hyödyntämistä käsittelevät tutkimusprojektit:

- Teollisuuden polttoprosesseissa syntyvän turve- ja puutuhkan laadun hallinta ja uudelleenkäyttömahdollisuudet Oulun talousalueella (1.12.2002–31.3.2004).
- Jätekompostit rakeiksi tuhcaseoksella (1.9.2002–31.12.2004).
- Metsäteollisuuden tuhkien luokittelu hyötykäyttötarkoituksen mukaan (diplomityö ajalla 1.11.2002–31.5.2003).

Edellämainitut hankkeet eivät liity suoranaisesti soodakattilan lentotuhkaan. Siitä huolimatta on ilmeistä, että niiden yhteydessä syntyy myös lentotuhkan hyödyntämisen kannalta arvokasta uutta tietämystä.

4.3 Jatkotoimenpiteet

Mikäli soodakattilan lentotuhkan liuotusta vesistöihin ryhdytään tulevaisuudessa rajoittamaan ja siten sen hyötykäyttöön kohdistetaan yhä enemmän odotuksia, voivat seuraavat toimenpiteet tulla jatkossa kyseeseen:

- Pyritään yhteistyöhön Säterin kanssa; selvitetään mm. mahdollisuuksia lentotuhkan toimittamisesta Valkeakoskelle puhdistusta ja markkinointia varten.
- Vertaillaan yksityiskohtaisemmin eri puhdistusprosessien soveltuvuutta ja taloudellisuutta kotimaisille lentotuhkille, pyrittäessä tietyt puhtausvaatimukset täyttäviin tuotteisiin.
- Tarvittaessa selvitetään mahdollisuuksia yhteistyöhön kotimaisten sellutehtaiden kesken yhden keskuspuhdistamon (muun kuin Säterin) perustamisesta. Tähän liittyy myös lentotuhkan käsittelyyn ja kuljetukseen liittyvien teknisten ongelmien ratkaisu.
- Selvitetään tarvittaessa myös mahdollisuudet lentotuhkan lisäämiseksi kuorikattilan tuhkasta valmistettaviin metsälannoitteisiin.
- Mikäli odotukset myyntikelpoisen natriumsulfaatin tuottamisesta tai lannoitteisiin käytöstä eivät toteudu, suunnataan resurssit lentotuhkan kaatopaikkakelpoisuuden lisäämiseksi. Kyseeseen voi tulla myös lentotuhkan samanaikainen käsittely (esimerkiksi sintraamalla) sellutehtaan muiden kiinteiden jätteiden kanssa. Tällöin kannattaa pyrkiä yhteistyöhön kotimaisen Finncaon kanssa, joka on erikoistunut teollisuuden ja energiatuotannon sivutuotteiden tuotteistamiseen ja hyötykäyttöön (www.finncao.fi). Yrityksen merkittävimpiä osakkeenomistajia ovat M-real Oyj, Stora Enso Oyj, ja UPM-Kymmene Oyj.

5. VIITTEET

Alfassi ZB 1979. The separation of electrolytes in aqueous solution by miscible organic solvents. *Sep. Sci. Techn.* 14(1979):2, 155–161.

Anon. 1987. Lenzing AG. *Pap. Österreich* (1987):4, 22–23.

Anon. 1997. Pelletizing will be environmental coup. *Pulp Pap. Eur.* 2(1997):9, 6.

Anon. 1999. Ecocyclic pulp mill: a MISTRA-financed research program. Final report 1996–1999. KAM report A32 (1999), 289 s. + liitt. [saatavana myös ruotsinkielisenä].

Anon. 2000a. 1998 statistics on industrial wastes generation and their utilization in pulp & paper mills in Japan [japaninkielinen, engl. yhteenveto]. *Jap. Tappi J.* 54(2000):10, 36–43.

Anon. 2000b. NaOH:a soodakattilan tuhkasta [lyhyt uutinen]. *VTT Exergia* 3/2000.

Axegard P ja Backlund B 2002. Solid waste from pulping process. Minimization and conversion to useful by-products. *Invest. Tec. Pap.* 39(2002):148, 26–31.

Backman R, Skrifvars B-J, Hupa M, Siiskonen P ja Mäntyniemi J 1995. Flue gas chemistry in recovery boilers with high levels of chlorine and potassium. International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, April 24–27, 1995, Book A, A95–A103.

Bergström U 2002. Increased pulp production in Aracruz Celulose SA, experiences from RB retrofits and ash leaching. Soodakattilapäivä, Helsinki, 10.10.2002, 7 s.

Berry R 2002. Fixed-resin bed technologies for chemical pulp mill system closure. *Int. Papier-wirtschaft.* (2002):12, 35–39.

Björk M ja Engström I 2002. Handling of non-process elements for improved runnability and reduced environmental impact. *Pulp Pap. Can.* 103(2002):4, 40–43.

Blackwell B ja Hitzroth A 1992. Recycle of bleach plant extraction stage effluent to the kraft liquor cycle: a theoretical analysis. International Chemical Recovery Conference, Seattle, WA, USA, June 7–11, 1992, Book 2, 329–350.

Brown CJ, Russer A, Paleologou M, Thompson R ja Jemaa N 1998. Chloride removal from kraft liquors using ion exchange technology. International Environmental Conference and Exhibit, Vancouver, Canada, April 5–8, 1998, Book 3, 1249–1260.

Brown CJ, Sheedy M, Paleologou M ja Thompson R 1997. Novel ion exchange kidneys for mill closure. International Emerging Technologies Conference, Orlando, FL, USA, March 9–13, 1997, Session 14, 13 s.

Brown CJ, Sheedy M, Paleologou M ja Thompson R 1999. Ion exchange technologies for the minimum effluent kraft mill. *Pulp Pap. Can.* 100(1999):8, 31–36.

Canovas RV ja Maples G 1995. Bleach plant closure with the BFR™ process. International Non-chlorine Bleaching Conference, Amelia Island, FL, USA, March 5–9, 1995, paper 9-3, 18 s.

Canovas RV ja Maples G 1997. Champion's BFR process opens door to kraft bleach plant closure. Teoksessa: Advances in bleaching technology. Low AOX technologies for chemical and recycled fibers (toim. Patrick KL), M. Freeman Inc, San Francisco, s. 141–144.

Caron JR ja Delaney G 1997. Initial learnings from the BFR demonstration. Minimum Effluent Mills Symposium, San Francisco, CA, USA, October 23–24, 1997, 73–78.

Caron JR ja Fleck J 1995. The next step toward closure of a bleached kraft mill: the bleach filtrate recycle process. Engineering Conference, Dallas, TX, USA, September 11–14, 1995, Book 1, 277–281.

Caron JR ja Williams LD 1996. Design and integration of the bleach filtrate recycle process. Minimum Effluent Mills Symposium, Atlanta, GA, USA, January 22–24, 1996, 181–190.

Caron JR ja Williams LD 1997. Closed pulp bleaching with the BFR process. Pap. Asia 13 (1997):9, 28–33.

Derlaney G ja Patel JCA 1998. Low salt diet plan for the kraft recovery cycle. International Engineering Conference, Miami, FL, USA, September 13–17, 1998, Book 1, 405–413.

Dhar JK, Mehta SK ja Kumar N 1982. Thechnical grade anhydrous sodium sulphate from Tsokar Lake deposits. Res. Ind. 27(1982):3, 268–270.

Digón S 1999. BFR: bleach filtrate recycle. Invest. Tec. Pap. 36(1999):142, 536–567.

Driesen M 1970. Application of the thermal process technique to effluent problems. Brit. Chem. Eng. 15(1970):9, 1154, 1157–1158.

Ducey M 1985a. Chemicals help to improve quality and efficiency in U.S. paper mills. Pulp Pap. 59(1985):10, 81–86.

Ducey M 1985b. Canadian pulp and paper industry increases chemical uses in 1984-85. Pulp Pap. 59(1985):10, 87–90.

Ducey M 1988. Traditional Na/S balance: battleground for commodity suppliers. Pulp Pap. 62 (1988):10, 39.

Earl PF ja Lawless DF 1998. Recovery of sodium chloride from a kraft pulp mill for re-use in bleaching chemical manufacture. International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland, June 1–5, 1998, Book 2, 643–648.

Ek M, Palvall B, Röttorp J ja Sundqvist J-O 1996. Avfall från skogsindustrin – mängder, sammanställning och omhändertagande. IVL rapport B 1233, 51 s.

Ek M ja Sundqvist J-O 1998. Skogsindustriellt avfall, idéer angående utnyttjande och omhändertagande. IVL rapport B 1293, 31 s. + liitt.

Elagin VT, Sakharov VV ja Uchvatov FF 1984. Rakeistettu natriumsulfaatti [venäjänkielinen]. Neuvostol. patentti 1125192. Ref. Chem. Abstr. 102:134377 (1985).

Ferguson KH 1996. Champion moves toward closure with BFR startup at Canton, N.C. Pulp Pap. 70(1996):4, 47–48, 51–54.

Ferguson KH ja Fincham KJ 1997. Effluent minimization technologies move pulp mills closer to closure. Pulp Pap. 71(1997):3, 55–64.

Fleck JA, Earl PF ja Fagan MJ 1996. Kraft mill bleach filtrate recycle and the commercial demonstration of chloride and potassium removal. International Environmental Conference, Orlando, FL, USA, May 5–8, 1996, Book 2, 655–667.

Fleischmann WG 1985. Untersuchungen zur Verdängungskristallization von Natriumsulfat aus wässriger Lösung mit Methanol. Vaitöskirja, Technische Universität München, 165 s.

Fleischmann W ja Mersmann A 1984a. Drowning-out crystallization of sodium sulfate using methanol. Process Technol. Proc. 2(1984), 165–170.

Fleischmann W ja Mersmann A 1984b. Solubility, density and viscosity for sodium sulfate-methanol-water systems. J. Chem. Eng. Data 29(1984):4, 452–456.

Fujisaki A, Tateishi M, Baba Y ja Arakawa Y 2001. Plugging prevention of recovery boiler by character improvement of the ash which used potassium removal equipment. Part II. International Chemical Recovery Conference, Whistler, BC, Canada, June 11–14, 2001, oral presentations, 99–102.

Garrett DE 2001. Sodium sulfate. Handbook of deposits, processing, properties, and use. Academic Press, London, 365 s.

Gay CL ja Carr JM 1997. Kraft mill waste minimization for total recycle of solid waste and byproducts. Minimum Effluent Mills Symposium, San Francisco, USA, October 23–24, 1997, 491–496.

GIA [Global Industry Analysts, Inc.] 2002. Sodium sulfate. A global strategic business report. Global Industry Analysts, Inc., San Jose, CA, USA, 667 s.

Griesing T 1997. Batch 'salting out' of sodium sulfate from solution. M.Sc. Thesis, The Albert Nerken School of Engineering, Department of Chemical Engineering, New York, USA.

Haaparanta J ja Tanner T 1997. Menetelmä lentotuhkan tiivistämiseksi. Suom. patenttihakemus 973295.

Heinonen J 1996. Julkaisematon seloste, Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab.

Heinonen J ja Niemelä K 2000. Julkaisematon seloste, Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab.

Henricson K ja Klarin A 1994. Method of treating material containing sodium sulfate and/or sodium carbonate in a pulp mill. U.S. patentti 5328563.

Holman KL, Golike GP ja Carlson KR 1994. Process simulation of bleach plant effluent concentrate recycle to recovery with leaching of chlorides from salt cake. International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, Canada, June 13–16, 1994, posters, 101–106.

Jaretun A 1994. Utstötning av klorid och kalium genom lakning av elektrofilteraska. Lundin yliopisto, raportti LUTKDH/(TKKA-7004), 32 s.

Jaretun A 1998. Removal of chloride and potassium from the kraft chemical recovery cycle. Lisensiaatintyö, Lundin yliopisto, 86 s.

Jaretun A 2000. Thermodynamic modelling of electrolyte solutions with application to the pulp and paper industry. Väitöskirja, Lundin yliopisto, 44 s. + liitt.

Jaretun A ja Aly G 1998. Leaching of chloride and potassium from electrostatic precipitator catch. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998, Vol. 3, 961–970.

Jemaa N, Paleologou N, Thompson R, Richardson B, Brown C ja Sheedy M 1999. Chloride removal from the kraft recovery boiler ESP dust using the precipitator dust purification (PDP) system. Pulp Pap. Can. 100(1999):7, 46–53.

Jemaa N, Thompson R, Brown C, Paleologou M, Richardson B ja Sheedy M 1998. Chloride removal from the kraft recovery boiler ESP dust using the precipitator dust purification (PDP) system. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998, Vol. 1, 141–156.

Jemaa N, Thompson R, Paleologou M ja Berry RM 2000. Non-process elements in the kraft recovery cycle, part II: control and removal options. Pulp Pap. Can. 101(2000):1, T46–T51.

Jordan JM ja Bryant PS 1996. Cluster rule impact on recovery boiler operations: chloride and potassium concentrations in the kraft liquor cycle. International Environmental Conference, Orlando, FL, USA, May 5–8, 1996, Book 2, 423–431. Julkaistu myös: Tappi J. 79(1996):12, 108–116.

Jordan M, Sanchez MA, Padilla L, Cespedes R, Osses M ja Gonzalez B 2002. Kraft mill residues effects on Monterey pine growth and soil microbial activity. J. Environ. Qual. 31 (2002):3, 1004–1009.

Järvinen R 1996. Julkaisematon seloste, Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab.

Kalyanaraman RK, Prakash TS ja Moudgil BM 1996. Novel techniques for removal of potassium from the recovery boiler salt cake. International Environmental Conference, Orlando, FL, USA, May 5–8, 1996, Book 2, 687–697.

Knutsson M, Eriksson M, Sartório LC, Hilbert VR ja Filho OM 2002. Experiences from first start-up of an ash leaching system. Fall Technical Conference and Trade Fair, San Diego, CA, USA, September 8–11, 2002, 14 s.

Koskiniemi J, Vakkilainen E, Paju R ja Hänninen E 1999. Removal of chlorides from chemical circulation in the kraft pulp mill. *Appita J.* 52(1999):6, 460–463, 459.

Kostick DS 1997. Sodium sulfate. Teoksessa: Minerals yearbook. Vol. I: metals and minerals. U.S. Geological Survey, 1997, s. 72.1–72.3 + liitt.

Kottila M 1998. Kloridien poisto sulfaattiselluloosatehtaan kemikaalikierrrosta. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Soodakattilapäivä, Vantaa 14.10.1998, Raportti 6/98.

Kuusio M ja Koskiniemi J 1998. Removal of chloride from recovery boiler ash – recent results from pilot tests. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998, Vol. 3, 1127–1128.

Lauriente DH ja Sakuma Y 2000. Ammonium sulfate. Chemical Economics Handbook Report, Menlo Park, CA, USA. [abstrakti luettavissa: <http://ceh.sric.sri.com>]

Larsson K-A 2002. Vilken rest återstår när massafabriken kretsloppsanpassats. Nord. Papp. Massa (2002):4, 32–37, 39.

Malmberg BJ, Gu Y, Edwards LL, Rassat SD, Sukanto JH, Josephson GJ, Orth RJ, Lilga MA ja Hallen RT 1998. Electrically switched ion exchange (ESIX), a new approach to managing potassium levels in pulp mills with increased water recycle. Pulping Conference, Montreal, Quebec, Canada, October 25–29, 1998, Book 2, 935–951.

Mani KN, Chandla FP ja Byszewski CH 1988. Aquatech membrane technology for recovery of acid/base values from salt streams. *Desalination* 68(1988):2–3, 149–166.

Maples GE, Ambady R, Caron JR, Stratton SC ja Vega Canovas RE 1994. BFR™: a new process toward bleach plant closure. *Tappi J.* 77(1994):11, 71–80.

Mikkanen P 2000. Fly ash particle formation in kraft recovery boilers [väitöskirja]. VTT Publications 421, 69 s. + liitt. 116 s.

Mikkanen P, Kauppinen EI, Pyykönen J, Jokiniemi JK, Aurela M, Vakkilainen EK ja Janka K 1998. Alkali salt ash formation in four Finnish industrial recovery boilers. *Energy Fuels* 13 (1998), 778–795.

Mikkanen P, Kauppinen EI, Pyykönen J, Jokiniemi JK ja Mäkinen M 1996. Alkali salt ash formation during black liquor combustion at kraft recovery boilers. Teoksessa: Applications of advanced technology to ash-related problems (toim. L Baxter ja R DeSollar), Plenum Press, New York, s. 409–423.

Mina-Mankarios G ja Pinder KL 1991. Salting out crystallization of sodium sulfate. Can. J. Chem. Eng. 69(1991):2, 308–324.

Minday AM, Burke MA, Reid DW ja Brown CJ 1997. An overview of various strategies for balancing saltcake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill. Minimum Effluent Mills Symposium, San Francisco, CA, USA, October 23–24, 1997, 115–130.

Miner R ja Unwin J 1992. Solid waste management and disposal practices in the U.S. paper industry. NCASI Techn. Bull. 641, 27 s.

Moreira Saturnino D, Cardoso M, Domingos de Oliveira E ja Ferreira Rocha SD 2001. Kloridi- ja kaliumionipitoisuuksien vähentäminen eukalyptuslipeän talteenottokierrossa [portugalinkielinen]. Papel 62(2001):9, 91–97.

Moy WA, Joyce P ja Styran GE 1974. Removal of sodium chloride from kraft recovery systems. Pulp Pap. Mag. Can. 75(1974):4, T150–T152.

Oksa K 1988. Natriumsulfaatin elektrodialyysi. Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, 104 s. + liitt.

Olson DW 2001. Gypsum. Teoksessa: Minerals yearbook. Vol. I: Metals and minerals. U.S. Geological Survey, 2001, s. 35.1–35.5 + liitt.

Orko I 2000. Haitallisten metallien ainevirrat sulfaattisellun valmistuksessa. Lisensiaatintutkimus, Teknillinen korkeakoulu, puunjalostustekniikan osasto, 130 s. + liitt.

Paleologou M, Wong P-Y ja Berry RM 1992. A solution to caustic/chlorine imbalance: bipolar membrane electrodialysis. J. Pulp Pap. Sci. 18(1992):4, J138–J145.

Paleologou M, Wong P-Y, Berry RM, Thibault A ja Thompson R 1996. Optimization of a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system for the production of sodium hydroxide and sulphuric acid from sodium sulphate generated at kraft mills using ECF and TCF bleaching sequences. Minimum Effluent Mills Symposium, Atlanta, GA, USA, January 22–24, 1996, 381–384.

Pekkala T 2001. Erään sellutehtaan jätteiden hyötykäyttöasteen lisääminen. Diplomityö, Oulun yliopisto, mekaanisen prosessitekniikan laboratorio, 143 s. + liitt.

Piccione J 1996. Chemical prices should continue their upward swing in 1996. Pulp Pap. Can. 97(1996):1, 21–22, 24–25.

Piccione J 1997. Fragile recovery will lead to good supply, stable prices. *Pulp Pap. Can.* 98 (1997):1, 21–22, 24.

Piccione J 2002. Soft demand keeps most chemical prices in check. *Pulp Pap. Can.* 103 (2002):1, 12–14, 16.

Pfromm PH 1997. Low effluent processing in the pulp and paper industry: electrodialysis for continuous selective chloride removal. *Sep. Sci. Technol.* 32(1997):18, 2913–2926.

Pfromm PH 1998. Removal of chloride from electrostatic precipitator dust. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998, Vol. 3, 1095–1097.

Porter KE ja Kostick DS 2002. Sodium sulfate statistics. U.S. Geological Survey, Open-File Report 01-006 (historical statistics for mineral commodities in the United States).

Prakash TS ja Moudgil BM 1995a. Removal of chloride and potassium ions from the recovery boiler salt cake. International Environmental Conference, Atlanta, GA, USA, May 7–10, 1995, Book 1, 161–174.

Prakash TS ja Moudgil BM 1995b. New techniques for chloride removal from pulping plant water systems. International Non-chlorine Bleaching Conference, Amelia Island, FL, USA, March 5–9, 1995, paper 8-3, 19 s.

Rantanen K 2000. Suomen sellu- ja paperiteollisuuden päästöt ja jätteet sekä niiden käsittely. Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, 73 s.

Rapp H-J ja Pfromm PH 1998a. Electrodialysis for chloride removal from the chemical recovery cycle of a kraft pulp mill. *J. Membr. Sci.* 146(1998), 249–261.

Rapp H-J ja Pfromm PH 1998b. Electrodialysis field test for selective chloride removal from the chemical recovery cycle of a kraft pulp mill. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37(1998):12, 4761–4767.

Rassat SD, Sukamto JH, Orth RJ, Lilga MA ja Hallen RT 1999. Development of an electrically switched ion exchange process for selective ion separations. *Separ. Purif. Technol.* 15 (1999):3, 207–222.

Reis VV, Frederick WJ, Wåg KJ, Iisa K ja Sinquefield SA 1995. Effects of temperature and oxygen concentration on potassium and chloride during black-liquor combustion. *Tappi J.* 78 (1995):12, 67–76.

Rokka A, Pesari J ja Marttila E 2000. Metsäteollisuuden sivuainevirtojen käsittely- ja hyödyntämisvaihtoehtojen vaikutus hiilidioksidipäästöihin. Tutkimusraportti EN B-138, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan osasto, 97 s. + liitt.

Roskill [Roskill Consulting Group] 1999. The economics of sodium sulphate (8. painos). Roskill Information Services, London, England, 195 s.

Räsänen J, Soukka R, Marttila E, Hammo S, Pesari J ja Toikka M 2000. Metsäteollisuuden merkittävimpien sivuainevirtojen tarkastelu hyötykäytön kannalta. Tutkimusraportti EN B-139, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan osasto, 129 s. + liitt.

Saarsalmi A, Malkonen E ja Piirainen S 2001. Effects of wood ash fertilization on forest soil chemical properties. *Silva Fennica* 35(2001):3, 355–368.

Sangfors O ja Landner L 2000. Sodapannans elfilterstoft – utsläppsmängder och miljökonsekvenser. SSVL Miljö 2000, Rapport nr. 2, 20 s.

Searls JP 2001. Barite. Teoksessa: *Minerals yearbook. Vol. I: Metals and minerals*. U.S. Geological Survey, 2001, s. 9.1–9.4 + liitt.

Seppänen R 2001. Menetelmä lentotuhkan käsittelemiseksi. Suom. patentti 107253.

Shenassa R, Reeve DW, Dick PD ja Costa ML 1996. Chloride and potassium control in closed kraft mill liquor cycles. *Pulp Pap. Can.* 97(1996):5, 48–54.

Shockett B 1982a. Sodium sulfate markets remain flat in '82. *Pulp Pap.* 56(1982):7, 209.

Shockett B 1982b. Pulp/paper industry chemicals supply, pricing. *Pulp Pap.* 56(1982):11, 54–63.

Shockett B 1983. Sodium sulfate demand recovering slowly in 1983. *Pulp Pap.* 57(1983):6, 203.

Shreve RN 1957. Processing media for making inorganic chemicals. Use of organic and other nonaqueous solvents. *Ind. Eng. Chem.* 49(1957), 856–860.

Sirén K 1998. Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä. Suomen Soodakattilayhdistys ry, raportti 5/98, 69 s.

Skrifvars B-J, Hupa M ja Hyöty P 1991. Lentotuhkan tarttuvuusominaisuudet. *Pap. Puu* 73 (1991):3, 233–236.

Someshwar AV 1994. A study of kraft recovery furnace hydrochloric acid emissions. *NCASI Techn. Bull.* 674, 49 s. + liitt.

Soshin VS, Deinezhenko VI, Galyuga MM, Sorokin ND ja Solodovnikov EL 1969. Natriumsulfaatin pelletöinti [venäjänkielinen]. Neuvostol. patentti 242862. *Ref. Chem. Abstr.* 71:72467 (1969).

Soukka R, Liimatainen P, Rokka A, Toikka M ja Marttila E 2000. Materiaalivirrat ja energiankäyttö metsäteollisuusintegraatissa ja niihin liittyvät toimintastrategiat ympäristövaikutuslähtöisesti. Tutkimusraportti EN B-141, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan osasto, 47 s. + liitt.

Stratton SC ja Ferguson M 1998. Progress report on the BFR™ technology demonstration: December 1996. Pulp Pap. Can. 99(1998):3, 45–47.

Sukanto JH, Rassat SD, Josephson GJ, Lawrence WE, Mendoza DP, Viswanathan VV, Hallen RT, Orth RJ, Lilga MA, Malmberg BJ, Gu Y ja Edwards LL 1999. Electrically switched ion exchange (ESIX) for the removal of potassium to enhance water recycle opportunities. International Environmental Conference, Nashville, TN, USA, April 18–21, 1999, Vol. 2, 839–859.

Sydänmaa H 2001. Metsäteollisuuden kiinteät ja nestemäiset jätteet Suomessa. Pro gradu -tutkielma, Jyväskylän yliopisto, 47 s.

Tamminen T, Laurén T, Janka K ja Hupa M 2002. Dust and flue gas chemistry during rapid changes in the operation of recovery boilers: part 2—dust composition. TAPPI J. 1(2002):6, 25–29.

Tateishi M, Arakawa Y, Tokunaga K ja Maeda T 1998. Plugging prevention of recovery boiler by character improvement of the ash which used potassium removal equipment. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998, Vol. 2, 581–597.

Techakijakorn U, Frederick WJ ja Tran HN 1999. Sintering and densification of recovery boiler deposits: laboratory data and a rate model. J. Pulp Pap. Sci. 25(1999):3, 73–80.

Thompson R, Paleologou M ja Berry RM 1995. Caustic soda and sulfuric acid production from sodium sulfate by-product of chlorine dioxide generation—economics. Tappi J. 78 (1995):6, 127–134.

Thompson R, Paleologou M ja Berry RM 1997. Sodium recovery with chloride removal from electrostatic precipitator catch at coastal and/or closed-cycle mills using bipolar membrane electrodialysis. Tappi J. 80(1997):6, 154–160.

Toikka M 1998. Soodasakan ja tuhkan määrän minimoiminen ja hyötykäytön edistäminen sellu- ja paperiteollisuudessa (diplomityö). Kaakkois-Suomen ympäristökeskus, Alueelliset ympäristöjulkaisut 82, 82 s.

Toikka M 1999. Sellu- ja paperiteollisuuden jätteiden käsittely ja hyötykäyttö. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus, Alueelliset ympäristöjulkaisut 131, 92 s.

Toikka M ja Pesari J 2000. Metsäteollisuuden sivutuotteiden käsittelyyn ja hyödyntämiseen liittyvät toimintatavat ja säädöspohja. Tutkimusraportti EN B-140, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan osasto, 111 s.

Tomiie K ja Hayashi Y 1981. Practical use of sodium sulfate electrolysis by ion exchange membrane method. New Mater. New Process. 1(1981), 284–288.

Tran HT 1986. How does kraft recovery boiler become plugged? Tappi J. 69(1986):11, 102–106.

Tran H ja Arakawa Y 2001. Recovery boiler technology in Japan. Engineering, Finishing and Converting Conference, San Antonio, TX, USA, September 16–20, 2001 (held December 2–6, 2001), 13 s.

Tran H, Barnham D ja Reeve DW 1990. Chloride and potassium in the kraft recovery cycle. *Pulp Pap. Can.* 91(1990):5, 55–62.

Törönen M 1990. Sulfaattisellutehtaan rikkitaseen säätö bipolaaritekniikalla. Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, 79 s.

Vakkilainen EK, Frederick WJ, Reis VV ja Wåg KJ 1995. Potassium and chloride enrichment during black liquor combustion. Laboratory and mill measurements and a mechanistic model. International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, April 24–27, 1995, Book B, B63–B75.

Vakkilainen EK ja Pekkanen MJ 2002. Burning excess streams in recovery boilers. Fall Technical Conference and Trade Fair, San Diego, CA, USA, September 8–11, 2002, 9 s.

Vener RE 1949. Solubility and density isotherms for sodium sulfate-ethylene glycol-water. *Väitöskirja*, University of Pennsylvania, PA, USA.

Vener RE ja Thompson R 1949. Solubility and density isotherms for sodium sulfate-ethylene glycol-water. *Ind. Eng. Chem.* 41(1949):10, 2242–2247.

Vener RE ja Thompson R 1950. Solubility and density isotherms for sodium sulfate-ethyl alcohol-water. *Ind. Eng. Chem.* 42(1950):1, 171–174.

v. Plessen H, Kau H, Münster G ja Scheibitz W 1989. Ververtung von Natriumsulfat. *Chem.-Ing.-Tech.* 61(1989):12, 933–940.

Walsh AR, Verloop A ja La Fond JF 1993. Thermal analysis of recovery boiler deposits. *Tappi J.* 76(1993):6, 208–209.

Warnqvist B, Regnfors L ja Axegård P 1998. Chlorine and potassium balances - a model kraft pulp mill study. International Environmental Conference and Exhibit, Vancouver, Canada, April 5–8, 1998, Vol. 3, 1351–1365.

Wartiovaara I 2001. Sellutehtaan lentosuola – käsittelytapojen kartoitus ja raskasmetallipitoisuuksien määrittäminen [tutkimusraportti Metsäteollisuus ry:lle]. KCL, Espoo, 11 s.

Wiegand P 1993. Alternative management of pulp and paper industry solid wastes. *NCASI Techn. Bull.* 655, 44 s.

Wiegand P ja Unwin J 1994a. Alternatives for management of pulp and paper industry solid wastes; production of lightweight aggregate. *NCASI Techn. Bull.* 687, 43 s. + liitt.

Wiegand P ja Unwin J 1994b. Alternative management of pulp and paper industry solid wastes. *Tappi J.* 77(1994):4, 91–97.

Wright RH 1956. The separation of sodium chloride from precipitator salt-cake. *Pulp Pap. Mag. Can.* 57(1956):11, 171–173.

Zbarskii AA, Shtukar SS, Shishkovskaya LV, Krivenko IP, Kirilikhin FT ja Ushakov LE 1977. Natriumsulfaatin rakeistus [venäjänkielinen]. Neuvostol. patentti 566766. Ref. Chem. Abstr. 87:154223 (1977).

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitosten käyttämät kemikaalit, jatkuvatoimiset analysaattorit, veden laatutiedot ja sovelletut laatuarvot
Kurkela Sinikka
11.1.2002 (16A0913-0033)
- 2/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2002, 24.1.2002
UPM-Kymmene Oyj, Kaukas/Scandic Hotel Patria, Lappeenranta, esitelmät
16A0913-00034
- 3/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2002
11.3.2002 (16A0913-E0035)
- 4/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2002, 21.3.2002, Vapriikki, Tampere
Pöytäkirja (16A0913-E0037)
- 5/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Raportti vetyhauraudesta kuudessa kattilassa
Sinikka Kurkela
2.5.2002 (16A0913-E0038)
- 6/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vetyhyökkäys ja kattilavesinormit
Timo Karjunen
21.5.2002 (16A0913-E0039)
- 7/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartoitus liuotinsäiliön instrumentoinnista
Pekka Jussila/Jaakko Pöyry Oy
18.8.2002 (16A0913-E0040)
- 8/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2002, 10.10.2002
Marina Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0041)
- 9/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeähaihduttamalla
(16A0913-E0042)
- 10/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila tulevaisuudessa – rakennusasteen noston vaikutus materiaalin valintaa
Esa Vakkilainen/Jaakko Pöyry Oy
16.10.2002 (16A0913-E0043)
- 11/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
NOX Soodakattiloissa
Esa Vakkilainen/Jaakko Pöyry Oy
(16A0913-E0045)
- 12/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila tulevaisuudessa – Japanin matkakertomus
Sebastian Kankkonen/Jaakko Pöyry Oy
Joulukuu 2002 (16A0913-E0046)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 23.1.2003, esitelmät
Storan Enso Oyj, Oulun tehdas
(16A0913-E0047)
- 2/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö. Esiselvitys Soodakattilayhdistykselle
KCL/Klaus Niemelä
18.2.2003 (16A0913-E0048)