



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Soodakattilan tuhkan suolojen erotus ja
hyötykäyttömahdollisuudet**

**Jenna Ylimäki
Oulun yliopisto, Prosessitekniikan
tutkinto-ohjelma**

22.12.2023

Raportti 9/2023

(16A0913-E0230)



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

SOODAKATTILAN TUHKAN SUOLOJEN EROTUS JA HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Jenna Ylimäki

PROSESSITEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

Kandidaatintyö

Joulukuu 2023

TIIVISTELMÄ

Soodakattilan tuhkan suolojen erotus ja hyötykäyttömahdollisuudet

Jenna Ylimäki

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2023, 38 s.

Työn ohjaaja(t) yliopistolla:

Juho Rasmus FM

Katja Kilpimaa TkT

Sulfaattisellunkeitossa kemikaalikierron soodakattilassa syntyy lentotuhkaa, josta suurin osa kierrätetään takaisin sellunkeittoprosessiin. Pieni osa tästä tuhkasta joudutaan kuitenkin liuottamaan ja johtamaan jätevesiin, jotta estetään prosessille haitallisten aineiden kertyminen kemikaalikiertoon. Lähitulevaisuudessa vesistöjen laatumormeihin odotetaan kuitenkin kiristystä, joten poistettavalle osuudelle pyritään löytämään teknistaloudellisesti toteutuskelpoisia käsittelymenetelmiä. Näin saadaan parannettua myös prosessin resurssitehokkuutta. Tämän kandidaatintyön tavoitteena on selvittää soodakattilan lentotuhkan suolojen erotusmenetelmiä ja hyötykäyttömahdollisuuksia kirjallisuuskatsauksena.

Lentotuhkaa muodostuu soodakattilassa, kun mustalipeän epäorgaanisia yhdisteitä haihtuu. Soodakattilan lentotuhka kerätään savukaasuista sähkösuodattimen avulla. Soodakattilan lentotuhka koostuu pääasiassa natriumsulfaattista ja natriumkarbonaatista. Se sisältää myös pieniä määriä esimerkiksi kaliumin suoloja ja natriumkloridia. Katsauksessa saatiin selville, että soodakattilan lentotuhkan suolojen erotukseen esitetyt menetelmät ovat edelleen pääasiassa uutto, kiteytys, ioninvaihto ja elektrodialyysi. Näitä tekniikoita on kuitenkin kehitetty, sillä esimerkiksi uuttoa on jalostettu käänteisuutoksi, jolloin hivenaineita saadaan poistettua, ioninvaihtoprosesseista on olemassa käynninaikaista tietoa ja erääseen kiteytysprosessiin on liitetty kaliumsulfaatin talteenotto.

Lentotuhkan hyötykäyttöä on puolestaan tutkittu vaihtoehtoisena alkaliaktivaattorina geopolymeereissä ja alkaliaktivoiduissa materiaaleissa, sekä metalliteollisuuden viimeistelyvaiheen jätevesien puhdistuksessa. Lentotuhkan suoloista natriumsulfaatin hajottamista natriumhydroksidiksi ja rikkihapoksi on tutkittu. Natriumsulfaatin käyttöä on tutkittu myös terästeollisuuden neutraalielektrolyyttipeittauksen neolytytiliuoksena, mutta kokeissa käytetty natriumsulfaattijäte on ollut peräisin litiumioniakkujen valmistuksesta. Natriumsulfaattista on myös mahdollista valmistaa kaliumkloridin kanssa kaliumsulfaattia.

Myös natriumkarbonaatin ja natriumkloridin hyödyntämisestä on tutkimustietoa muiden jätevirtojen yhteydessä. Natriumkarbonaatin käyttöä on tutkittu alkaliaktivaattorina erilaisille geopolymeereille ja natriumkloridin sähkökemiallista käsittelyä rauta(III)kloridiksi on esitetty. Muille suoloille tutkimusta hyötykäytöstä ei ole saatavilla teollisuuden jätevirtojen hyödyntämisen yhteydessä. Tämän työn avulla voidaan kartoittaa olemassa olevia ja tutkittuja keinoja erottaa ja hyödyntää soodakattilan lentotuhkan suoloja, sekä löytää kohteita tarkemmille tutkimuksille aiheesta.

Asiasanat: soodakattila, lentotuhka, natriumsulfaatti, kemikaalikierto

ALKUSANAT

Tämän työn päätarkoituksena on selvittää kirjallisuuskatsauksen muodossa tuoreimpia soodakattilan lentotuhkan suolojen erotusmenetelmiä ja hyötykäyttökohteita. Työn on tilannut Suomen Soodakattilayhdistys ry selvitykseksi lentotuhkan vaihtoehtoisista käsittely- ja hyödyntämismahdollisuuksista, jotta jäteveteen päätyvää lentotuhkan määrää voitaisiin jatkossa vähentää. Työ on valmistunut vuoden 2023 syyskuun ja joulukuun välisenä aikana.

Haluan kiittää Suomen Soodakattilayhdistys ry:tä luottamuksesta ja mahdollisuudesta tehdä kandidaatintyö yhdistykselle. Haluan myös kiittää Soodakattilayhdistyksen yhteyshenkilöäni Emma Kärkkäistä ja yhdistyksen ympäristötyöryhmää asiantuntevista neuvoista ja kommenteista, sekä materiaaleista työn teon aikana. Lisäksi haluan kiittää ohjaajiani Juho Rasmusta ja Katja Kilpimaata Oulun yliopistolta neuvoista, ohjauksesta ja työn tarkastuksesta.

Oulu, 9.12.2023

Jenna Ylimäki

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ALKUSANAT

1 JOHDANTO	4
2 SOODAKATTILA.....	5
2.1 Tulipesäprosessit	7
2.2 Vesi-höyryjärjestelmä	9
2.3 Tuhkan muodostuminen.....	10
3 EROTUSMENETELMÄT.....	13
3.1 Uutto.....	13
3.2 Kiteytys	16
3.3 Ioninvaihto	18
3.4 Elektrodialyysi	19
4 TUHKAN KOOSTUMUS	21
5 HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET	23
5.1 Tuhkan hyötykäyttömahdollisuudet.....	23
5.1.1 Sellutehtaan sisällä.....	23
5.1.2 Rakennusmateriaalina.....	24
5.1.3 Ympäristöteknisissä sovellutuksissa.....	25
5.2 Tuhkan suolojen mahdolliset hyötykäyttökohteet	25
5.2.1 Natriumsulfaatti	25
5.2.2 Natriumkarbonaatti	29
5.2.3 Natriumkloridi ja kaliumin suolat.....	29
6 YHTEENVETO	31
LÄHDELUETTELO	34

1 JOHDANTO

Viime aikoina kiertotalousajattelun myötä sellutehtaalla syntyviä sivuvirtoja on pyritty hyödyntämään entistä tehokkaammin ja siten vähentämään käsiteltävien jätteiden määrää. Selluteollisuudessa syntyviä sivuvirtoja ovat esimerkiksi meesa- ja viherlipeäsakka sekä erilaiset tuhkat ja kalkkipitoiset jätteet (Kinnarinen *et al.*, 2016). Yksi näistä sivuvirroista on soodakattilassa muodostuva lentotuhka, joka poistuu soodakattilasta savukaasujen mukana ja kerätään sähkösuodattimen avulla talteen (Vakkilainen, 2005). Soodakattilan lentotuhka koostuu pääasiassa suoloista, kuten natriumsulfaattista ja natriumkarbonaatista, mutta se sisältää myös joitakin määriä esimerkiksi kaliumin suoloja (Sretenovic *et al.*, 2014).

Muodostuvan lentotuhkan määrä vastaa noin 3,5–10 % soodakattilaan syötettävän mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta (Hart *et al.*, 2010). Talteen otettu tuhka liuotetaan ja suurin osa siitä käytetään uudelleen tehtaalla natriumsulfaatin lähteenä. Osa syntyneestä tuhkasta joudutaan kuitenkin johtamaan jäteveeten pääasiassa sellutehtaan rikkitaseen tasapainottamiseksi. Tällä hetkellä Suomessa esimerkiksi sulfaattipitoisuusraja jätevesissä on 400 mg/l (HSY, 2023) (Kymen vesi, 2023). Vesistöjen laatinormeihin odotetaan kuitenkin kiristystä lähitulevaisuudessa, joten vaihtoehtoisia menetelmiä lentotuhkan käsittelyyn ja hyödyntämiseen on etsittävä.

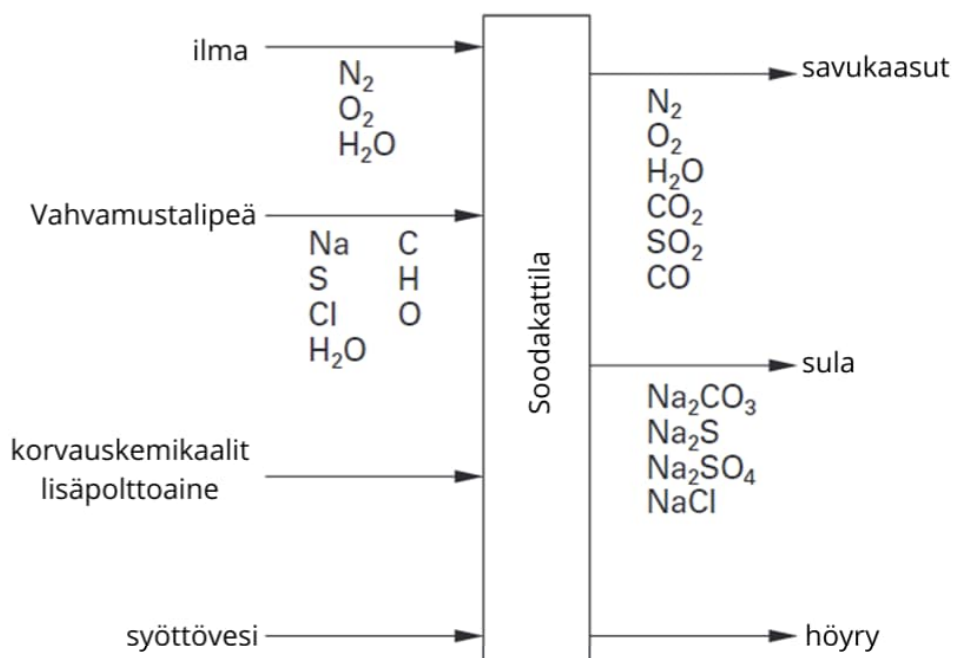
Työn tavoitteena on selvittää kirjallisuuskatsauksena olemassa olevia ja tutkittuja soodakattilan lentotuhkan suolojen erotusmenetelmiä, sekä tutkittuja tai mahdollisia lentotuhkan ja lentotuhkan suolojen hyötykäyttökohteita. Soodakattilayhdistys on aiemminkin tehnyt asiasta selvitystä keskittyen pääasiassa lentotuhkan natriumsulfaatin hyödyntämiseen (Niemelä, 2003) (Sirén, 2005). Näistä selvityksistä on kuitenkin kulunut aikaa ja tässä tutkimuksessa pyritäänkin keskittymään viimeisen kymmenen vuoden aikana julkaistuihin tutkimuksiin.

2 SOODAKATTILA

Soodakattila on keskeinen osa sulfaattisellunkeiton kemikaalikiertoprosessia. Sulfaattisellunkeitossa natriumhydroksidia ja natriumsulfidia sisältävä valkolipeä muuttuu mustalipeäksi. Mustalipeä sisältää natrium- ja rikkipohjaisten kemikaalien lisäksi orgaanista ainetta, kuten puun ligniiniä. Kemikaalikiertoprosessissa mustalipeä pyritään palauttamaan takaisin valkolipeäksi. Keittokemikaalien talteenotto alkaa sellun pesussa, kun mustalipeä erotetaan sellumassasta. Ennen soodakattilaan päätymistä mustalipeän ylimääräinen vesi poistetaan haihduttamalla ja mustalipeän kuiva-ainepitoisuus kasvaa. Haihduttamon jälkeen vahvamustalipeä sekoitetaan sähkösuodatintuhkaan ja tarvittaessa korvauskemikaaleihin ennen soodakattilaan syöttämistä. (Ek, Gellerstedt ja Henriksson, 2009)

Soodakattilan kolme päätehtävää ovat orgaanisen aineksen palamisessa syntyvän lämpöenergian talteenotto korkeapainehöyrynä, keittokemikaalien regenerointi ja talteenotto sekä syntyvien päästöjen minimointi. Soodakattilassa mustalipeä poltetaan tulipesässä ja samalla pelkistetyt epäorgaaniset aineet valuvat sulana ulos soodakattilan alaosasta. Nykyaikainen soodakattila voi polttaa jopa 10 000 tonnia mustalipeää päivässä. Soodakattilaan tulevan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 80 % ja se on kasvanut soodakattilan kehittymisen myötä. Kuiva-ainepitoisuuden nousu lisää soodakattilan energiantuotantoa, sillä kuiva-aine pitoisuuden noustua 65 prosentista 80 prosenttiin, päähöyryvirtaus kasvoi noin 7 prosentilla. Erityisesti soodakattilan ansiosta sellu- ja paperitehtaat ovat energiaomavaraisia ja joissain tapauksissa jopa energiayliomavaraisia. (Vakkilainen, 2005)

Soodakattilassa tapahtuu useita erillisiä fysiokemiallisia prosesseja samanaikaisesti. Soodakattilaan syötetään ilmaa, joka sekoittuu tulipesän kaasujen kanssa. Lisäksi soodakattilaan syötetään mustalipeää, joka hajoaa pienemmiksi pisaroiksi. Mustalipeäpisarat kuivuvat, mustalipeä pyrolysoituu ja pyrolyysissä vapautuvat kaasut palavat. Myös hiilijäännös kaasuuntuu ja palaa. Soodakattilassa tapahtuu mustalipeän rikkijäännöksen reduktio sulfidiksi ja natriumsulfidi sekä -karbonaattipitoinen sula kerätään tulipesän pohjalta. Näiden lisäksi myös natrium- ja rikkiyhdisteet, sekä kloori- ja kaliumyhdisteet muodostavat kondenssipölyä (fume). Tämä pöly poistuu soodakattilasta savukaasuina. Soodakattilan ainevirtoja esitetään kuvassa 1. (Hupa, 2007)

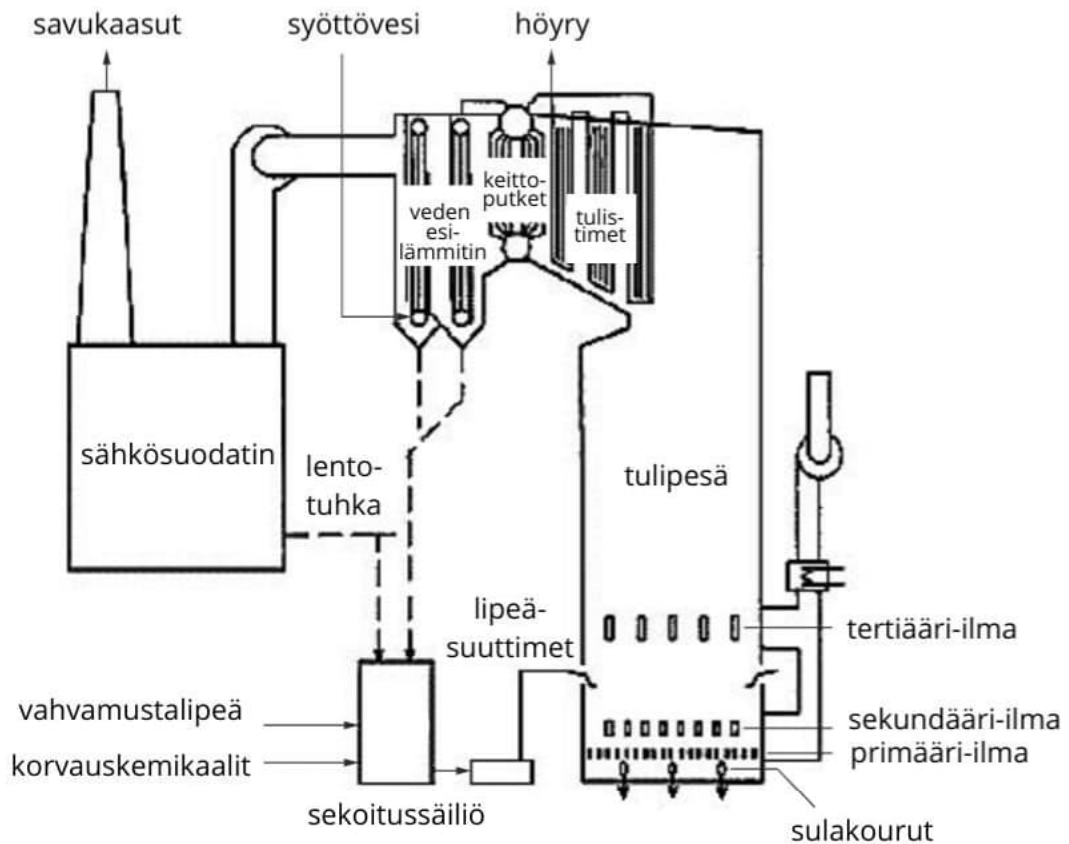


Kuva 1. Soodakattilan ainevirtoja (mukaillen: Ek, Gellerstedt ja Henriksson, 2009)

Soodakattilan historian aikana sen rakenteessa on tapahtunut suurta kehitystä. Hintojen muutokset, soodakattilan koon kasvu sekä energiatehokkuuden ja ympäristön aiheuttamat vaatimukset ovat tärkeimmät soodakattilan kehitystä ohjanneet tekijät. Nykypäivän soodakattila koostuu lämmönsiirtopinnoista tulipesässä, tulistimista soodakattilan yläosassa, syöttöveden esilämmittimistä ja keittopinnasta. Höyrylieriö on lähes poikkeuksetta nykypäivän soodakattilassa yksilieriörakenteinen. Ilma syötetään soodakattilan alaosan primääri, sekundääri ja tertiääri ilma-aukoista ja mustalipeä lipeäsuuttimista. Sula poistuu soodakattilasta sulakourujen kautta liuotinsäiliöön. Soodakattilan rakenne on esitetty kuvassa 2. (Vakkilainen, 2005)

Soodakattiloita pyritään operoimaan korkeammissa lämpötiloissa ja paineissa paremman hyötysuhteen saavuttamiseksi. Lämpötilan nostaminen kuitenkin lisää korroosiota ja likaantumista soodakattilassa. Likakerros vaikuttaa negatiivisesti soodakattilan lämmönsiirtoon ja pahimmassa tapauksessa tukkii savukaasukanavat. Lentotuhkan pitoisuus voi olla savukaasuissa jopa $10\text{--}25\text{ g/Nm}^3$, jolloin likaantuminen on erityisen nopeaa. Likaantumista lisää myös entistä suljetummat kierrot soodakattilassa eli esimerkiksi savukaasuista erotetun lentotuhkan sekoittaminen syötettävään mustalipeään.

Korkea lentotuhkapitoisuus on myös haaste savukaasun puhdistusjärjestelmässä sähkösuodattimelle sekä kaasunpesurille. (Mikkanen, 2000)



Kuva 2. Soodakattila on suuri laitos, jonka korkeus on jopa 100 m (mukaillen: Ek, Gellerstedt ja Henriksson, 2009).

2.1 Tulipesäprosessit

Mustalipeä on puun orgaanisen jätteen ja keittokemikaalien seos. Mustalipeän kuiva-aineesta noin 2/3 on orgaanista ainesta ja 1/3 suoloja. Orgaaniset aineet sisältävät pääasiassa ligniiniä, hydroksihappoja, muurahaishappoa, etikkahappoa, uuteaineita ja muita yhdisteitä. Mustalipeän epäorgaaniset pääkomponentit ovat natriumkarbonaatti (Na_2CO_3), natriumsulfaatti (Na_2SO_4), natriumsulfidi (Na_2S), natriumtiosulfaatti ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumkloridi (NaCl). Laihamustalipeän koostumus kuitenkin muuttuu haihdutuksessa, kun helposti haihtuvat yhdisteet haihtuvat ensin ja esimerkiksi natriumsulfidi hapettuu. (KnowPulp, 2023)

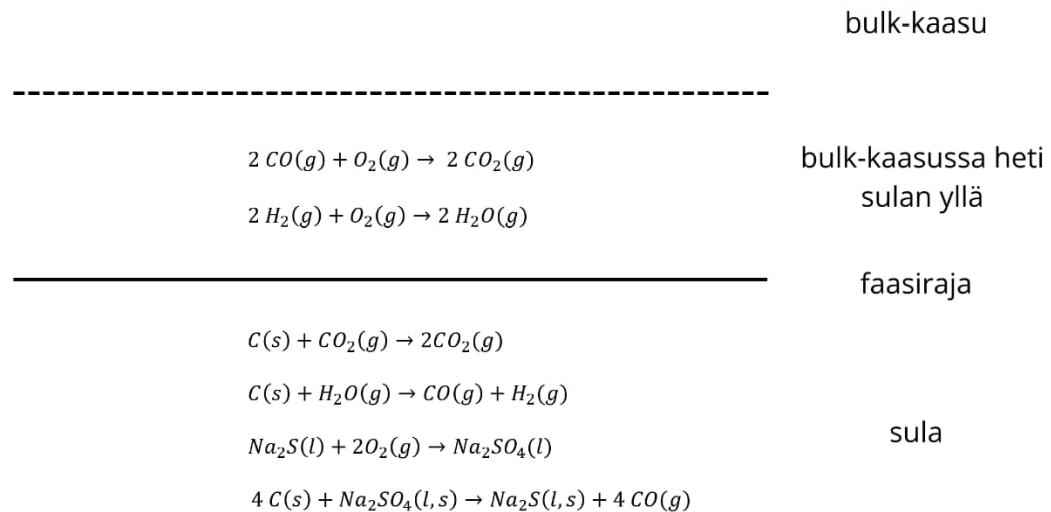
Keittokemikaalien takia natrium ja rikki ovat niin kutsuttuja mustalipeän prosessiaineita (process elements). Keittokemikaalien suuren natriumpitoisuuden vuoksi mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta yleensä 20 % on natriumia. Pohjoismaissa mustalipeän rikkipitoisuus on taas noin 5–6 %. Ei-prosessiaineiden (Non-process elements) eli kaliumin ja kloorin pitoisuus riippuu raaka-aineesta ja aineiden kertymisestä prosessiin. Esimerkiksi Suomessa klooripitoisuus on noin 1 %. Mustalipeän sisältämistä aineista kuitenkin vain murto-osa siirtyy savukaasuihin. (Mikkanen, 2000)

Soodakattilan tulipesään ruiskutetaan lipeäsuuttimien kautta 115–130 celsiusasteista mustalipeää sekä ilmaa. Soodakattilassa mustalipeän rikkiyhdisteet pelkistyvät natriumsulfidiksi. Muu mustalipeän sisältämä natrium muodostaa soodakattilassa hiilidioksidin kanssa natriumkarbonaattia. Sulakouruista poistuva kemikaalisula sisältää natriumsulfidia, natriumkarbonaattia ja natriumsulfaattia. Sula sekoitetaan laihavalkolipeään, jolloin syntyy viherlipeää. Viherlipeä johdetaan kaustistamoon, jossa yhdisteet saadaan lopulliseen käytettävään muotoon, sillä ilman jatkotoimenpiteitä ainoastaan sulan sisältämästä natriumsulfidista on hyötyä keittokemikaalina. (KnowPulp, 2023)

Osa natriumsulfaateista jää pelkistymättä ja soodakattilan pelkistymis- eli reduktioaste kuvaakin natriumsulfidiksi pelkistyneen natriumsulfaatin määrää. Tulipesäprosessin tavoitteena on korkea reduktioaste. Prosessiolosuhteet, kuten mustalipeän syöttö ja kattilan ilmajako vaikuttavat reduktioasteeseen, savukaasupäästöihin ja pintojen korroosioon. Ilmajako toteutetaan yleensä kolmen ilmarekisterin kautta tai monitasoilmajärjestelmässä, jotta kattilan ilmajako olisi mahdollisimman joustava ja ilmaa voitaisiin syöttää sinne, missä sitä tulipesäprosesseissa tarvitaan. (KnowPulp, 2023)

Myös mustalipeän pisarakoolla on merkitystä polttoprosessin onnistumiseen ja usein pyritäänkin pieneen pisarakokoon, 2–3 mm, palamisnopeuden ja -lämpötilan maksimoimiseksi. Mustalipeäpisaran palaminen voidaan jakaa neljään vaiheeseen: kuivuminen, devolatilisaatio (devolotalization), joka usein sekoitetaan pyrolyysiin, koksen palaminen ja sulaminen. Kuivumisen aikana mustalipeäpisarasta haihtuu vesi ja pisara kasvaa 1,3–1,6 kertaiseksi. Devolatilisaation aikana pisaran tilavuus kasvaa edelleen, pisarassa esiintyy näkyvä liekki ja helposti haihtuvat aineet kuten metaani, hiilidioksidi ja vety haihtuvat pois sekä rikkiä ja natriumia vapautuu. Koksen palaminen alkaa, kun näkyvä liekki on sammunut. Myös reduktioreaktiot tapahtuvat koksen

palamisen aikana. Koksen palamisen jälkeen epäorgaaninen aines jää sulaan. Mikäli sula on kosketuksissa hapen kanssa, natriumsulfidi hapettuu takaisin natriumsulfaatiksi. Sulan ja kaasufaasin välistä reaktioita on havainnollistettu kuvassa 3. (Vakkilainen, 2005)



Kuva 3. Sulan ja kaasufaasin välisiä reaktioita soodakattilassa (mukaillen: Ek, Gellerstedt ja Henriksson, 2009).

2.2 Vesi-höyryjärjestelmä

Mustalipeän orgaanisen aineksen palaminen tuottaa lämpöä ja tätä lämpöenergiaa käytetään korkeapainehöyryn tuottamiseen vesi-höyryjärjestelmän kattilavedessä. Korkeapainehöyry taas tuottaa turbiinien avulla sähköä ja turbiinista poistuvaa matalapaineista höyryä käytetään prosessin lämmittämiseen. Soodakattila toimii siis samalla höyrykattilana. Soodakattilan polttoprosessi vaatii huolellista valvontaa ja ohjausta, jotta mustalipeän sisältämä rikki ei muutu rikkidioksidiksi ja rikkipäästöt voidaan minimoida. (Vakkilainen, 2005)

Vesi-höyryjärjestelmä koostuu syöttövesisäiliöstä syöttöveden esilämmittimestä, keittopinnoista, tulistimista, höyrylieriöstä ja kattilan seinissä kulkevista seinäputkista. Höyryn tuottaminen ja kemikaalien talteen ottaminen ovat kaksi erillistä prosessia ja kemikaalien talteen ottaminen voitaisiin tehdä myös ilman höyryn tuottamista. (KnowPulp, 2023)

2.3 Tuhkan muodostuminen

Lentotuhkan muodostuminen alkaa soodakattilan kaasufaasissa, kun soodakattilan jopa 1300–1400 °C lämpötilassa alkaliset metallit, kuten natrium ja kalium, sekä muita suoloja muodostavia aineita haihtuu (Kinnarinen *et al.*, 2016). Palamisen ja reduktioreaktioiden aikana alkalisia aineita haihtuu mustalipeästä, ja ne siirtyvät savukaasuina tulipesästä savukaasujärjestelmään. Näiden kaasujen mukana kulkeutuu kuitenkin myös pieniä määriä hiiltä ja mustalipeää, niin kutsuttuja kulkeutuvia partikkeleita (carry-over particles), jotka aiheuttavat likaantumista etenkin soodakattilan lämmönsiirtopinnoille. Lämmönsiirtopintojen lika hidastaa lämmönsiirtoa ja näin ollen laskee höyryntuotantoprosessin tehokkuutta. (Vakkilainen, 2005)

Tuhkaa muodostuu soodakattilassa usealla eri tavalla, mutta mustalipeän ominaisuudet, soodakattilan operointi ja tulipesän olosuhteet vaikuttavat tuhkan laatuun ja ominaisuuksiin (Vakkilainen, 2005). Soodakattilassa osa epäorgaanisista aineista (Na, K, S, Cl ja C) haihtuu ja muodostaa kondenssipölyä savukaasuun. Nämä yhdisteet muodostavat alle 5 µm kokoisia hiukkasia (Mikkanen, 2000). Lähtökohtaisesti kaikki sähkösuodatintuhka koostuu tästä kondenssipölystä (Vakkilainen, 2005).

Mikkasen (2000) mukaan kaasuhiukkasten muodostuminen alkaa ydinpartikkelin muodostumisella mustalipeäpisan pinnalta tai pohjan sulan hiilikerroksesta. Soodakattilan metallioksidit ja muut epäpuhtaudet muodostavat höyryn partikkeleihin ytimen (Vakkilainen, 2005). Natriumia vapautuu oletettavasti natriumhydroksidina tai natriumkarbonaattina mustalipeäpisan pinnalta, mutta suurin osa natriumkarbonaatista hajoaa soodakattilan kuumalla alueella. Partikkelien kasvu johtuu pitkälti natriumhydroksidin reaktiosta rikkidioksidin ja hiilidioksidin kanssa. Syntyvä natriumsulfaatti kondensoituu tai muodostuu ydinhiukkasten pinnoille. Kun rikkidioksidia ei ole tarpeeksi saatavilla, natrium ja kalium reagoi hiilidioksidin kanssa. Partikkeleiden koko kasvaa samalla koagulaation seurauksena. (Mikkanen, 2000)

Savukaasujen kloori taas on pääasiassa peräisin suoraan haihtumisreaktioista ja kloori esiintyy täysin natriumkloridin (NaCl) muodossa. Hiiliyhdisteitä puolestaan vapautuu mustalipeän poltossa haihtuvina aineina, koksen palamisessa sekä sulfaatin pelkistyksessä. Tällöin tulipesän yläosassa hiili hapettuu hiilimonoksidiksi ja

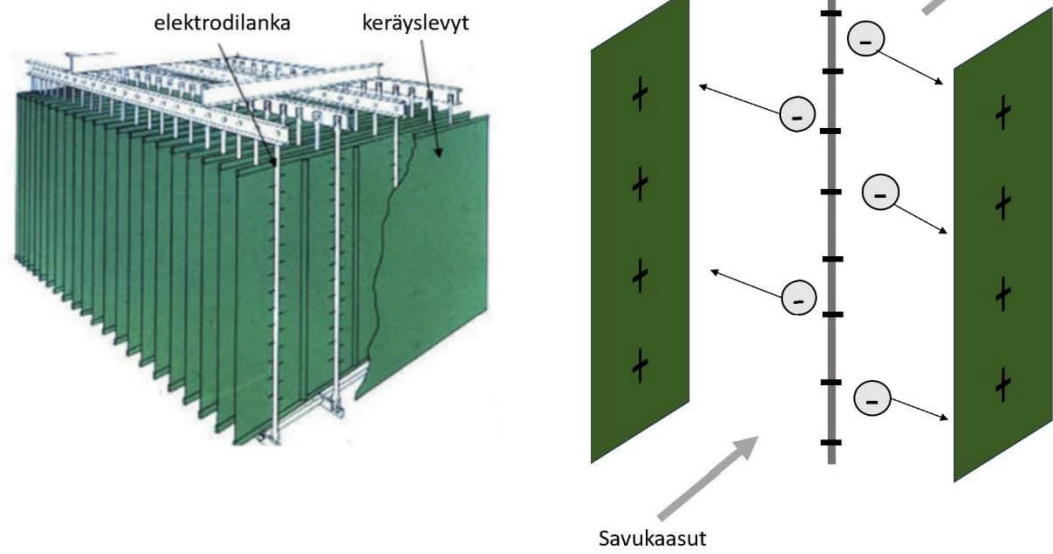
hiilidioksidiksi. Tämän jälkeen natriumkarbonaattia syntyy natriumhydroksidin ja natriumsulfidin reagoidessa hiilidioksidin kanssa. (Vakkilainen, 2005)

Mikkasen (2000) mukaan sulamislämpötilan alapuolella viskositeetin kasvun takia pisanamuodostuminen on hitaampaa kuin partikkeleiden yhteentörmäys. Tällöin partikkelit muodostavat agglomeroituneita rakenteita ja sintraantumisessa muuttavat muotoaan. Höyryn lämpötilan lasiessa alle 550 celsiusasteen sintraantumista tapahtuu lämmönsiirtopinnoille (Vakkilainen, 2005). Tulipesässä savuhiukkasten keskimääräinen halkaisija oli 1,1 mikrometriä, mutta kattilan ulostulolla halkaisija oli kasvanut lähes 2 mikrometriin. Kasvu on pääasiassa agglomeroitumisen seurausta (Mikkanen, 2000).

Partikkelit koostuvat pääasiassa natriumsulfaatista, trikaliumnatriumdisulfaatista ($K_3Na(SO_4)_2$) ja natriumkloridista. Tästä on päätelty, että kloridi kondensoituu vasta hiukkasten agglomeroitumisen ja sintraantumisen jälkeen. Agglomeroituneiden partikkelien sintraantumisaste riippuu hyvin paljon kattilan lämpötilasta (Mikkanen, 2000).

Soodakattilan savukaasujärjestelmän tehtävä on kuljettaa soodakattilan palamistuotteita. Savukaasut kulkevat lämmönvaihtopintojen kautta savukaasukanavaan ja sähkösuodattimelle, jonka jälkeen savukaasut siirtyvät savukaasupuhaltimien läpi savupiippuun. Sähkösuodattimessa on savukaasuvirran mukaisesti sijoitettuja keräyslevyjä ja levyjen väleissä negatiivisesti varautunutta elektrodilankaa. Kun savukaasut kulkevat levyjen väleissä, kaasupartikkelit varautuvat ja hakeutuvat positiivisesti varautuneille keräyslevyille. Sähkösuodattimen toimintaa on esitetty kuvassa 4. Sähkösuodattimen levyille kertynyt tuhka tiputetaan kuljettimille ja kerätään. (Vakkilainen, 2005)

Sähkösuodattimelta kerättyä hienojakoista tuhkaa saadaan tyypillisesti 5–15 g yhtä kuutiota savukaasuja kohti (Hupa, 2007). Sähkösuodattimen kykyyn kerätä tuhkaa savukaasuista vaikuttaa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus ja klooripitoisuus. Suuri kuiva-ainepitoisuus ja klooripitoisuus aiheuttaa tuhkan korkean resistiivisyyden, jolloin sähkösuodattimen on vaikeampaa kerätä tuhka (Sretenovic *et al.*, 2014). Lind *et al.* (2006) tekemien kokeiden mukaan sähkösuodattimen tehokkuus lentotuhkan keräämisen suhteen on yleensä yli 99 %.



Kuva 4. Sähkösuodattimen toimintaperiaate (mukaillen: Sretenovic *et al.*, 2014).

3 EROTUSMENETELMÄT

Sähkösuodattimelta saatavaa tuhkaa pyritään palauttamaan prosessiin tuhkan natrium- ja rikkipitoisuuden takia. Kuitenkin ilman tuhkan käsittelyä prosessiin kertyisi esimerkiksi klooria ja kaliumia. Sähkösuodattimelta tuleva tuhka voidaan käsitellä joko jatkuvatoimisesti tai panosprosesseilla, jotta NPE (non-process elements), kuten Cl ja K saadaan vähennettyä soodakattilan kierrosta ja näin ollen soodakattilan likaantumista ja korroosiota voidaan ehkäistä. (Kinnarinen *et al.*, 2016)

Joitakin määriä lentotuhkaa joudutaan myös poistamaan kemikaalikierrosta natrium-rikkitaseen tasapainottamiseksi (Niemelä, 2003). Tällä poistettavalla osuudella voi olla kaupallista hyötyä, minkä vuoksi erilaisia menetelmiä lentotuhkan suolojen erotusta varten tarvitaan. Esimerkiksi Kinnarinen *et al.* (2016) ovat koonneet potentiaalisimmiksi sähkösuodatintuhkan käsittelytavoiksi ioninvaihtoprosessin, uuton, uudelleenkiteyttämisen ja elektrodialyysin.

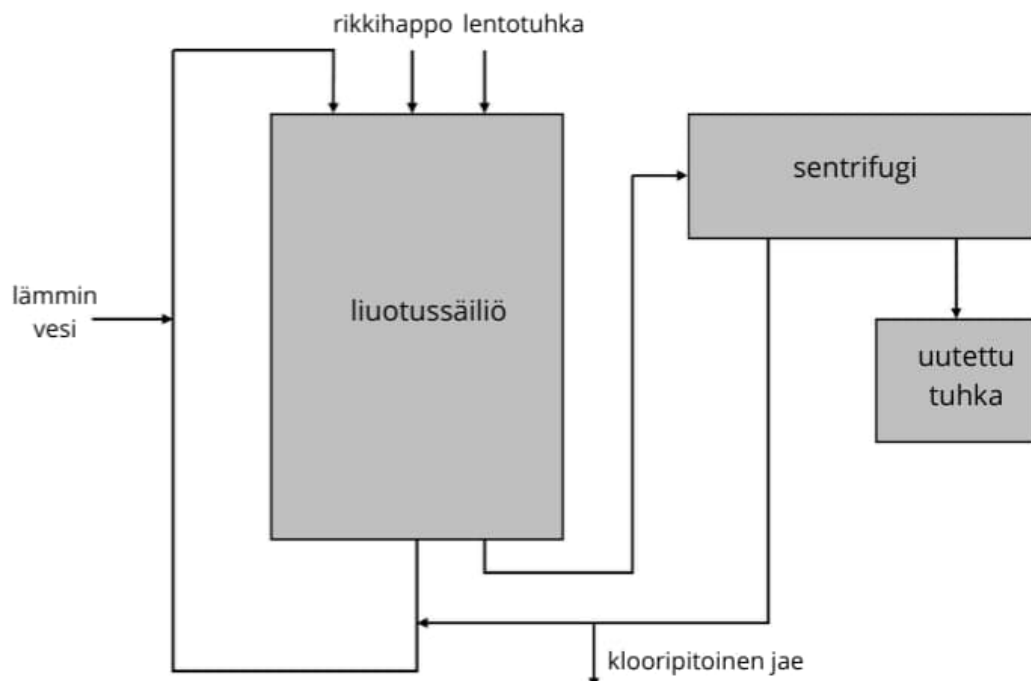
3.1 Uutto

Uutossa sähkösuodatintuhka liuotetaan osittain kuumaan veteen. Kalium ja kloori liukenevat veteen, kun taas natriumsulfaatti jää liukenematta ja se voidaan erottaa liuoksesta sentrifugin avulla (Hart *et al.*, 2010). Puhtaissa liuoksissa natriumsulfaatin ja natriumkloridin liukoisuudet ovat hyvin samanlaisia, mutta useiden suolojen liuoksissa natriumkloridi heikentää natriumsulfaatin liukoisuutta. Myös natriumsulfaattia liukenee vesifaasiin, jolloin natriumia menetetään. Tähän voidaan vaikuttaa lisäämällä rikkihappoa lietteeseen, mikä kuitenkin lisää rikin määrää ja happamat olosuhteet voivat aiheuttaa korroosiota prosessilaitteissa. (Tran ja Earl, 2004)

Kalium- ja klooripitoinen vesi johdetaan jätteeksi, kun taas natriumsulfaatti voidaan esimerkiksi palauttaa takaisin kiertoön. Uuton avulla pyritäänkin pitkälti palauttamaan mahdollisimman paljon natriumsulfaattia takaisin kemikaalikiertoon poistamalla likaantumista aiheuttavia ei-prosessoitavia aineita. Toisaalta tuhkan puhdistuksessa myös osa natriumsulfaatista menetetään, jolloin joudutaan käyttämään korvauskemikaaleja. (Hart *et al.*, 2010)

Yhdysvalloissa The Evadalen Texasin tehtailla otettiin 2009 käyttöön Pohjois-Amerikan ensimmäinen tuhkan uuttojärjestelmä. Järjestelmä koostuu liuotussäiliöstä, pumpuista ja sentrifugista. Noin 1,4 kg tuhkaa liuotetaan yhteen kilogrammaan lämmintä vettä, jolloin kloori ja kalium liukenee. Syntynyt liete syötetään sentrifugiin, jossa natriumsulfaatti ja muut liukenemattomat aineet, kuten jotkut metallit erottuvat. Kiinteä aines voidaan syöttää takaisin prosessiin. Tämä prosessi esitetään kuvassa 5. Tuhkan analyysi on osoittanut, että kloorin konsentraatio on pienentynyt 55 % ja kaliumin noin 50 % uuttojärjestelmän käyttöönoton jälkeen. Natriumyhdisteitä taas on saatu talteen noin 80 % uuttojärjestelmään syötetystä määrästä. (Hart et al., 2010)

Tätä aiemmin vuonna 2002 Aracruzissa Brasiliassa otettiin käyttöön samantyylinen järjestelmä. Tällöin kaliumia ja klooria saatiin puhdistettua noin 70 %. Natriumia saatiin uuttojärjestelmästä takaisin noin 80 % ja rikkiä 85 % (Tran ja Earl, 2004). Nykyisin uuttojärjestelmiä on käytössä useilla tehtailla, jotta natriumsulfaatti saadaan takaisin kemikaalikiertoon ilman suuria määriä kaliumia ja kloridia (Kinnarinen *et al.*, 2018). Uuttolaitteistoja toimittaa esimerkiksi Valmet ja Andritz. Uutto voidaan toteuttaa myös kaksivaiheisena (Valmet, 2023b) (Andritz, 2017).



Kuva 5. Yksinkertaistettu kuvaus yksivaiheisesta uuttojärjestelmästä (mukaillen: Hart *et al.*, 2010).

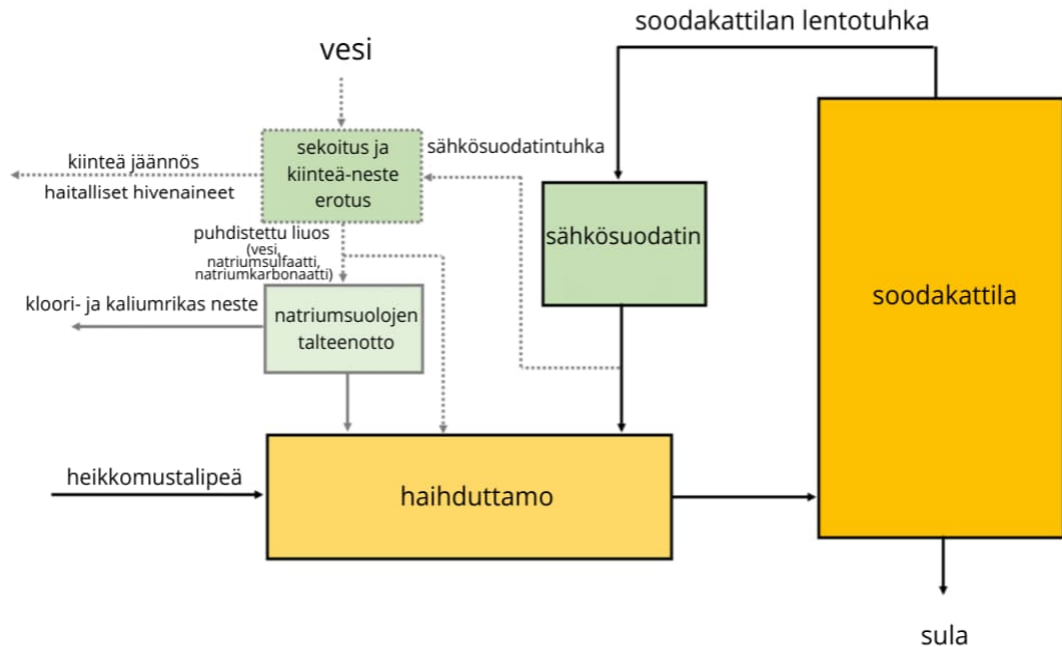
Barros *et al.* (2018) ovat selvittäneet olosuhteiden vaikutusta uuton onnistumiseen. Heidän mukaansa konsentraatiolla, lämpötilalla ja pH:lla on suurin vaikutus uuton lopputulokseen. 60 asteen lämpötilassa 50 p-% sisältävässä liuoksessa, jonka pH on 9,0 on saatu parhaimmat tulokset kloorin ja kaliumin poiston kannalta. Natriumsulfaatin saanto on ollut 84 p-%, ja Cl⁻ ja K⁺ on saatu poistettua 97 p-%.

Perinteisessä uuttomenetelmässä keskitytään lähinnä vain kaliumin ja kloridin poistoon. Mikäli sähkösuodatintuhkan suoloja, kuten natriumsulfaattia halutaan hyödyntää kaupallisesti, prosessin muista haitallisista hivenaineista on päästävä eroon. Tällaisia aineita ovat esimerkiksi kadmium, lyijy ja sinkki. Kinnarinen *et al.* (2019) esittävät tutkimuksessaan uuden käänteisuuttotekniikan, jolla haitallisia hivenaineita voidaan poistaa sähkösuodatintuhkasta. Tekniikka perustuu tuhkan liukoisuuteen, sillä pieni osa hivenaineita sisältävästä osuudesta tuhkaa pysyy kiinteässä muodossa liuotettaessa veteen. Vettä täytyy kuitenkin olla tuhkaseoksessa vain sopiva määrä, sillä liian laimea seos johtaa hivenaineiden liukenemiseen ja liian suuri konsentraatio tuhkaa puolestaan johtaa haluttujen suolojen menetykseen. Tutkimus osoitti, että liuoksen pH alueella 11,7–12,3 kaikki kadmium ja sinkki, sekä 80–90 % lyijystä saatiin poistettua. Optimaalisissa olosuhteissa muodostuu pieni ja vaivatta saostuva kiinteä jäännös, johon lähes kaikki haitalliset hivenaineet ovat saostuneet. (Kinnarinen *et al.*, 2019)

Käänteisuuttotekniikassa olemassa oleviin liuotusprosesseihin voitaisiin lisätä Kinnarisen *et al.* (2018) esittämät prosessivaiheet hivenaineiden poistamiseksi. Kuvassa 6 on hahmoteltu, miten sähkösuodattimelta saatava tuhka voitaisiin liuottaa 32 asteiseen veteen, missä natriumsulfaatin liukoisuus on 33 p-%. Sentrifugin tai suodatuksen avulla voidaan poistaa syntyneestä suspensiosta vähäinen kiinteä aines. Tämän jälkeen liuos jäähdytetään natriumsulfaatin ja -karbonaatin kiteyttämiseksi. Kiteet voidaan erottaa jäljelle jääneestä liuksesta ja liuos taas voidaan johtaa jätevetteen tai käsitellä edelleen esimerkiksi ioninvaihdossa.

Uuttojärjestelmän käytössä pyrkimyksenä on palauttaa mahdollisimman paljon natriumsulfaattia takaisin kemikaalikiertoon. Uuton seurauksena jäljelle jää kuitenkin vielä erityisesti kaliumia ja klooria, sekä jonkin verran natriumsulfaattia sisältävä jae, joka päättyy jätevedeksi. Biologisissa jätepuhdistuslaitoksissa on havaittu ongelmia tämän uuden suolapitoisen jakeen syntymisen seurauksena. da Mata *et al.* (2019) mukaan sähkösuodatintuhkan uuttoliuos voi inhiboida biologisten jätevesilaitosten mikro-

organismien toimintaa aiheuttaen negatiivisia vaikutuksia jätevesilaitokselle. Näin ollen uuttoliuoksen laskemista jätevesilaitokselle tulee kontrolloida tai vaihtoehtoisesti keksiä muita tapoja liuoksen käsittelyyn, kuten ioninvaihtoprosessi, mitä Kinnarinen *et al* (2018) esittää.



Kuva 6. Havainnekuva käänteisuuttotekniikasta, jossa uudet prosessivaiheet on kuvattu harmailla katkoviivoilla (mukaillen: Kinnarinen *et al.*, 2018).

3.2 Kiteytys

Kiteytys voidaan jakaa haihdutuskiteytykseen ja jäähdytyskiteytykseen. Haihduttamalla kiteyttäessä sähkösuodatintuhka liuotetaan ensin veteen ja tämän jälkeen liuos haihdutetaan. Natriumsulfaatti kiteytyy ensin alhaisemman liukoisuuden vuoksi. Myös kloridi-ionin läsnäolo laskee natriumsulfaatin liukoisuutta. Natriumsulfaatti voidaan tämän jälkeen suodattaa ja ottaa käyttöön. Suurin osa kloori- ja kaliumpitoisesta liuksesta voidaan palauttaa kiteytysprosessiin, mutta tässäkin tapauksessa osa joudutaan johtamaan jäteveteen. (Tran ja Earl, 2004)

Kaliumin poisto liukoisuuseroihin perustuvassa erotuksessa voi tuoda haasteita, sillä kalium voi muodostaa kaliumsulfaattia K_2SO_4 tai glaseriittiä ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) liuotuksen ja uudelleenkiteytyksen jälkeen. Nämä yhdisteet käyttäytyvät samankaltaisesti kuin natriumsulfaatti eli yhdisteiden liukoisuus laskee, kun kaliumin ja/tai kloorin konsentraatio kasvaa. Kaliumyhdisteet eivät siis välttämättä liukene vaan uudelleenkiteytyvät haihdutuksessa. Ratkaisuksi ehdotetaan esimerkiksi tuhkan puhdistusta ennen liuotusprosesseja kaliumista siten, että glaseriittiä ei enää muodostu. (Tran ja Earl, 2004)

Nykyisin kiteytyslaitteistoja toimittaa esimerkiksi Valmet, Andritz ja Veolia. Andritzin toimittama Ash Recrystallizator laitteisto (ARC) pystyy poistamaan 90 % kaliumista ja kloorista. Käsittelyssä natriumia menetetään noin 20 % (Andritz, 2017). Veolian Chloride Removal Process (CRP) poistaa 98–99 % klorideista ja natriumin talteenotto on 85–95 %. Kaliumia taas saadaan poistettua 70–90 % riippuen siitä, priorisoidaanko kaliumin ja kloorin poistoa vai natriumin talteenottoa. Tehtailla, joissa kaliumpitoisuus on suuri, CRP laitteistoon voidaan lisätä toinen vaihe, jossa muodostuu kaliumsulfaattikristalleja lannoitekäyttöön (Begley ja Silverstein, 2022). Valmetin Ash Crystallizator toimii esimerkiksi Asia Pulp & Paper Groupin tehtaalla Okissa Indonesiassa 920 tonnin kapasiteetilla. Uusin Valmetin kiteytyslaitteisto on Kemissä Metsä Fibren uudella biotuotetehtaalla (Valmet, 2023a).

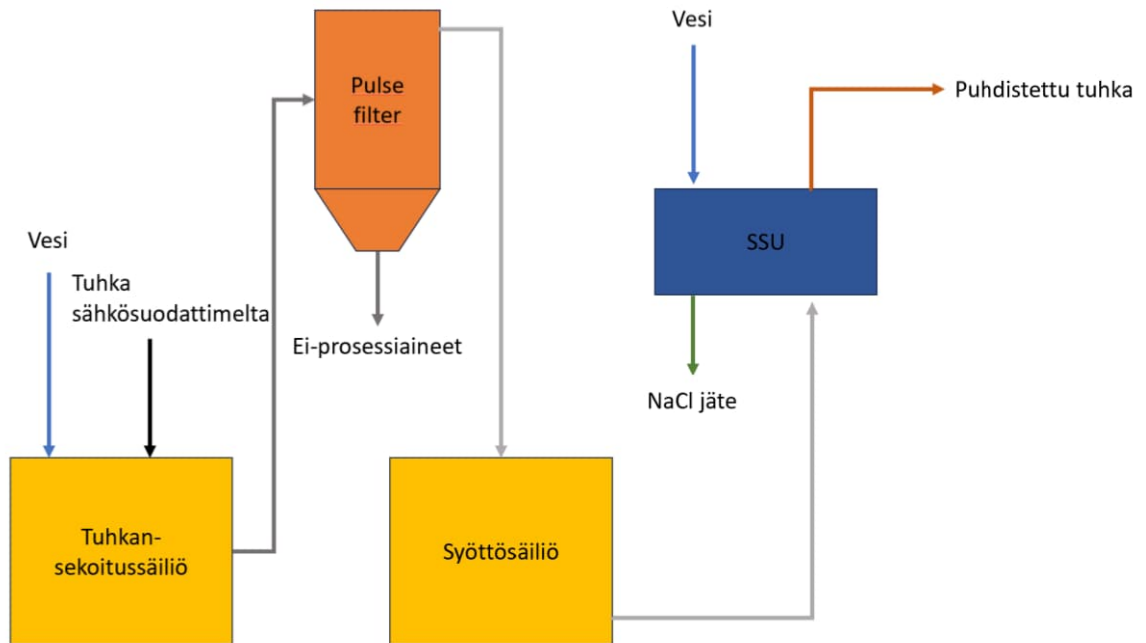
Jäähdytyskiteytys perustuu Glaubersuolan ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) alhaiseen liukoisuuteen alhaisemmissa lämpötiloissa. Alle 30 asteessa natriumsulfaatti muodostaa suuria kristalleja eli Glaubersuolaa. Samalla kloori ja kalium jää liuokseen. Nämä kaksi faasia voidaan erottaa, jolloin natriumsulfaattikiteet voidaan ottaa käyttöön ja jäljelle jäävä liuos potentiaalisesti puhdistaa kloorista ja kaliumista. Käytännössä jäähdytyskiteytys toteutetaan liuottamalla suodatintuhkaan sopivaan määrään vettä, jotta kloridi- ja kaliumsuolat liukenevat. Liete siirretään talteenottosäiliöön, missä lietteeseen lisätään jäätä ja lämpötila lasketaan noin 15 asteeseen, jolloin natriumsulfaattikiteitä muodostuu. Tämän jälkeen faasit voidaan erottaa toisistaan. Mitsubishin jäähdytyskiteytysjärjestelmillä on saatu seuraavanlaisia tuloksia: 90 % kloorista ja 75 % kaliumista on poistettu sekä natriumin talteenotto on ollut 70 %. (Tran ja Earl, 2004)

3.3 Ioninvaihto

Sähkösuodatintuhkan suoloja voidaan puhdistaa myös ioninvaihtomenetelmällä. Ioninvaihtomenetelmää varten on kaupallisesti saatavilla olevia hartseja, joissa on sekä kationin- että anionivaihtoryhmät, jolloin molempia ioneja voidaan poistaa samanaikaisesti. Ioninvaihto soveltuu parhaiten kloorin poistoon natriumkloridin muodossa. (Tran ja Earl, 2004)

PDP (Precipitator Dust Purification) on eräs ioninvaihtoon kehitetty järjestelmä. Ennen ioninvaihtoa tuhkaluos täytyy suodattaa hartsin likaantumisen estämiseksi. Pilottikokeissa PDP järjestelmällä on saatu 97 % kloridista poistettua. Vain pieni osa natriumista, sulfaatista ja karbonaatista on menetetty käsittelyssä. Kaliumia tuhkaluoksesta saadaan poistettua kuitenkin vain noin 5 %. Ioninvaihdossa saatava natriumsulfaattipitoinen tuote on liuoksena toisin kuin kiteytyksessä ja uutossa, jolloin saatetaan tarvita lisäksi haihdutusvaihe prosessiin, mikäli tuote halutaan kiinteänä. (Tran ja Earl, 2004)

NORAM PDP prosessi on otettu käyttöön chileläisessä tehtaassa vuoden 2014 alussa. Prosessissa (kuva 7) sähkösuodatintuhka liuotetaan veteen siten, että tuhkan konsentraatio on juuri liukoisuusrajan alapuolella. Hivenaineet kuten kalsium, magnesium, sinkki ja pii erotetaan liuoksessa Pulse Filterillä, joka on useammasta putkesta koostuva paineistettu suodatin. Suodattimesta saatava tuhkaliete johdetaan syöttösäiliöön, josta se syötetään panosprosessina toimivaan SSU (Salt separation unit) yksikköön. Ensin tuhkaluos johdetaan hartsipedin läpi, missä kloori jää hartsipetiin ja natriumsulfaatti ja -karbonaatti saadaan talteen. Seuraavassa vaiheessa hartsipeti huuhdellaan vedellä ja huuhteluvesi puhdistetaan. Huuhteluvesi sisältää 80–90 % syötetystä kloridista ja vain 4–10 % natriumsulfaattia ja -karbonaattia menetetään. Heti käyttöönoton jälkeen puhdistustuloksiksi saatiin 88 % kloridin poisto ja 86 % prosessikemikaalien talteenotto. 2014 myös Brasiliassa ja Yhdysvalloissa otettiin käyttöön ioninvaihtojärjestelmät, joilla kloridia saatiin poistettua 95 % ja prosessikemikaaleja otettua talteen 95 %. (Pereira *et al.*, 2016)



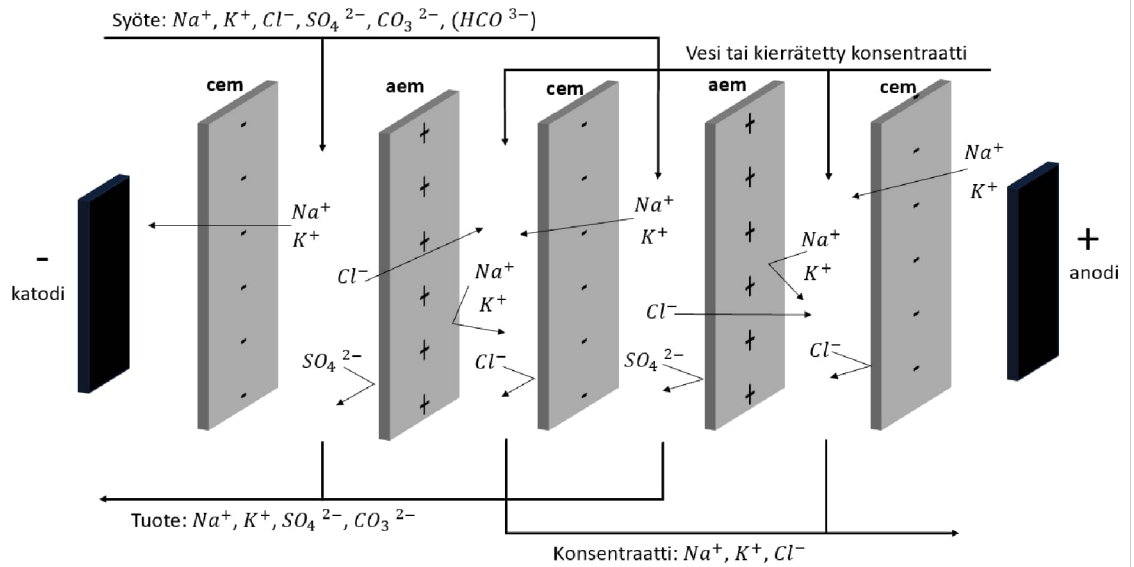
Kuva 7. Yksinkertaistettu prosessikaavio NORAM PDP ioninvaihtojärjestelmästä (mukaillen: Pereira *et al.*, 2016).

3.4 Elektrodialyysi

Elektrodialyysissä liuoksesta poistetaan ioneja anionin- ja kationinpoistokalvojen sekä sähkövirran avulla. Esimerkiksi Rapp ja Pfromm (1998ab) esittämässä prosessissa (kuva 8) liuoksen yhdenarvoiset anionit, kuten kloridi liikkuvat kohti anodia yhdenarvoisia ioneja valikoivan kalvon läpi. Nämä anionit päätyvät konsentraattiin kohdatessaan kationinvaihtokalvon, josta anionit eivät pääse enää läpi. Kationit kuten natrium ja kalium liikkuvat kohti katodia ja ne kerätään konsentraattiin vastaavasti anioninvaihtokalvolla. Moniarvoiset ionit kuten sulfaatti ja karbonaatti jäävät jäljelle ja ne kerätään tuotteeksi. Natrium- ja kaliumkloridi voidaan taas erottaa selektiivisesti erikseen. Toisin kuin ioninvaihto, elektrodialyysi on jatkuvatoiminen prosessi.

Sekä laboratorio että pilottimittakaavassa kloorin ja kaliumin poisto elektrodialyysillä onnistui hyvin. Elektrodialyysiä pidetään hyvänä vaihtoehtona, kunhan kalvojen likaantuminen voidaan estää. Mahdollisia ovat myös toisenlaiset elektrodialyysiprosessit, joissa tuhkaa esimerkiksi esikäsitellään ennen elektrodialyysiä. (Rapp ja Pfromm, 1998b)

Perinteisessä laitteistossa on anodi ja katodi eri päissä prosessilaitetta ja näiden välissä anionin- ja kationinvaihtokalvoja. Vähemmän energiaa kuluttavassa ratkaisussa näiden lisäksi on myös bipolaarisia kalvoja, joissa kationin- ja anioninvaihtokalvot ovat sidottuna yhteen. (Niemelä, 2003)



Kuva 8. Sähkösuodatintuhkan elektrodialyysiprosessin toimintaperiaate, missä cem on kationinvaihtokalvo ja aem on anioninvaihtokalvo (mukaillen: Rapp ja Pfromm, 1998a). Kuvasta puuttuu elektrodien huuhteluvirtaukset.

4 TUHKAN KOOSTUMUS

Soodakattilassa syntyvän lentotuhkan määrä on suhteellisen pieni verrattuna muihin alalla syntyviin tuhkiin. Lentotuhkan kemiallinen koostumus riippuu muiden sellutehtaalla syntyvien jätteiden tavoin tehtaasta, ajankohdasta sekä puulajikkeesta. Soodakattilan lentotuhkaa ei tule kuitenkaan sekoittaa muihin lentotuhkiin, sillä soodakattilan lentotuhkalla on hyvinkin erilainen koostumus muihin lentotuhkiin verrattuna. (Kinnarinen *et al.*, 2016)

Soodakattilan lentotuhka sisältää pääasiassa natriumsulfaattia (Na_2SO_4) ja natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). Natriumsulfaatin osuus tuhkasta on noin 79–85 % ja natriumkarbonaatin noin 8–15 % (Sretenovic, 2012) (Monte *et al.*, 2009). Lisäksi tuhkassa voi olla pienempiä määriä muita suoloja, kuten natriumkloridia (NaCl), kaliumsulfaattia (K_2SO_4), kaliumkarbonaattia (K_2CO_3) ja kaliumkloridia (KCl) (Sretenovic *et al.*, 2014).

Esimerkiksi Rasmus *et al.* (2023), Lind *et al.* (2006), Barros *et al.* (2018) ja Kinnarinen *et al.*, (2019) ovat analysoineet soodakattilan lentotuhkan kemiallisen koostumuksen (taulukot 1-4). Eri lähteistä kerätyn datan perusteella voidaan todeta, että eri aikoina ja eri soodakattiloista saatavan tuhkan koostumus vaihtelee jonkin verran.

Taulukko 1. XRF-analyysin tulos kahdesta sähkösuodatintuhkanäytteestä ilmoitettuna painoprosentteina.

Lähde	Na_2O	SO_3	K_2O	Cl	CaO	SiO_2	MnO	P_2O_5	LOI950°C
Rasmus et al. (2023)	39,9	47,6	3,43	0,43	0,01	0,02		0,01	1
	38,5	42,2	6,42	1,73	0,01	0,01	0,04	0,01	9,7

Taulukko 2. IC-analyysi kahden eri kattilan sähkösuodatintuhkasta.

Lähde	Na (%)	K (%)	SO_4 (%)	Cl (%)	$n(2 \times \text{SO}_4)/n(\text{K} + \text{Na})$
Lind et al. (2006)	34	9,3	65	2,7	0,8
	31	6,2	58	2,9	0,8

Taulukko 3. Aritmeettinen keskiarvo kolmen eri näytteen WDXRF-analyysin tuloksista painoprosentteina ilmoitettuna.

Lähde	K ⁺	Cl ⁻	(CO ₃) ⁻²	Na ⁺	(SO ₄) ⁻²
Barros et al. (2018)	1,76	2,14	15,17	34,46	46,04

Taulukko 4. Sähkösuodatintuhkan SEM -analyysin tulokset painoprosentteina ilmoitettuna.

Lähde	C	O	Na	S	Cl	K
Kinnarinen et al. (2019)	4	39,9	30,6	20,7	0,7	4,2

5 HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Hyötykäytön kannalta sähkösuodatintuhkan kiinnostavin komponentti on natriumsulfaatti sen suuren määrän sekä natrium- ja rikki-pitoisuuden takia. Perinteisesti sähkösuodatintuhka on palautettu osittain sellunkeittoprosessiin juuri sen natriumsulfaattisisällön vuoksi. Kuitenkin osa tuhkasta joudutaan poistamaan kierrosta, jotta esimerkiksi rikin kertymistä prosessiin voidaan ehkäistä. Prosessista poistettavan tuhkan määrä on noin 5 kg muodostunutta sähkösuodatintuhkatonnin kohden (Monte *et al.*, 2009).

Kinnarinen *et al.* (2016) ovat koostaneet hyötykäyttömahdollisuuksia sellutehtaiden epäorgaanisille sivuvirroille. Katsauksen mukaan soodakattilan lentotuhkaa on käytetty esimerkiksi metalliteollisuuden happamien jätevesien puhdistuksessa. Myös esimerkiksi Quina ja Pinheiro (2020), Haile *et al.* (2021) ja Elliott, Mahmood ja Kamal (2022) ovat keränneet sellu- ja paperiteollisuuden jätteiden hyötykäyttömahdollisuuksia, mutta heidän käsittelemänsä lentotuhka käsittää pääasiassa biomassan poltossa muodostuvan lentotuhkan. Muissa yhteyksissä sellu- ja paperiteollisuudessa syntyvän lentotuhkan koostumus on luontaisesti erilainen, eikä tämän tuhkan hyötykäyttömahdollisuuksia voida siten suoraan soveltaa soodakattilan lentotuhkaan.

Sähkösuodatintuhkaa sellaisenaan käyttävien sovellutusten lisäksi on huomioitava kehittyvien erotusmenetelmien tuomat mahdollisuudet. Mikäli erotusmenetelmät sen mahdollistavat, tuhkan erillisille suoloille voi olla tulevaisuudessa mahdollista löytää omia hyödyntämisvaihtoehtoja. Myös esimerkiksi natriumsulfaatin hajottaminen natriumhydroksidiksi ja rikkihapoksi elektrodialyysin avulla voi tarjota sähkösuodatintuhkalle jatkokäyttömahdollisuuksia arvokkaampana materiaalina.

5.1 Tuhkan hyötykäyttömahdollisuudet

5.1.1 Sellutehtaan sisällä

Tyypillisesti sähkösuodattimelta saatava tuhka on palautettu takaisin kemikaalikiertoon siirtämällä se kuljettimien avulla mustalipeän sekoitussäiliöön. Sekoitussäiliöstä tuhkaa sisältävä mustalipeä siirretään haihduttamoon ja edelleen soodakattilaan. Näin saadaan

takaisin prosessin kannalta oleellisia aineita, erityisesti natriumsulfaattia ja vähennetään tarvetta korvauskemikaaleille. (Vakkilainen, 2005)

Entistä suljetummat kierrot aiheuttavat kuitenkin haasteita, sillä samalla kiertoon päätyy esimerkiksi klooria ja kaliumia, jotka haittaavat soodakattilan operointia. Ei-prosessiaineiden, kuten kloorin, kaliumin, kalsiumin, mangaanin, alumiinin, piin, lyijyn ja raudan poisto erotusmenetelmien avulla parantaa tuhkan käytettävyyttä kemikaalikierrossa, koska korrodoivia ja likaavia aineita saadaan poistettua. (Kinnarinen *et al.*, 2018)

Prosessin eri haitta-aineiden poistolle on saatu hyviä tuloksia esimerkiksi erilaisten uuttotekniikoiden avulla. Kehittyvien erotusmenetelmien avulla natriumsulfaattia voidaan saada paremmin ja puhtaampana kemikaalikiertoon. Kehittyvän talteenoton avulla tuhkaa ei mahdollisesti tarvitsisi myöskään poistaa sellaisenaan jätevesien mukana. (Kinnarinen *et al.*, 2019)

5.1.2 Rakennusmateriaalina

Rasmus *et al.* (2023) ovat tutkineet soodakattilan lentotuhkan käyttöä vaihtoehtoisena alkaliaktivaattorina geopolymeereissä ja alkaliaktivoituissa materiaaleissa. Perinteisesti näissä materiaaleissa alkaliaktivaattorina on käytetty muun muassa natriumhydroksidia ja natriumsilikaattia, jotka eivät kuitenkaan ole ympäristöystävällisiä tai edullisia. Tutkimuksessa yksinomaan soodakattilan lentotuhkaa käytettiin alkaliaktivaattorina prekursoriseokselle, joka koostuu 95 p-% masuunikuonasta ja 5 p-% sementistä. Tutkimuksessa todettiin soodakattilan lentotuhkan toimivan hyvin alkaliaktivaattorina tutkimuksessa käytetyssä prekursoriseoksessa. Verrattuna kaupallisella natriumsulfaatilla tehtyihin kokeisiin lentotuhkalla saavutettiin verrattavia tuloksia kovettumisen ja lujuuden suhteen. Kokeissa, joissa käytettiin lentotuhkaa, puristuslujuus oli jopa parempi. Molemmissa havaittiin myös samankaltaista reaktiivisuutta ja molempia aktivaattoreita käyttäessä materiaaliin muodostui samoja faaseja sekä hydraatioreaktion tuotteita. Näytteissä, joissa käytettiin lentotuhkaa, havaittiin kuitenkin mikrotason halkeilua.

5.1.3 Ympäristöteknisissä sovellutuksissa

Sthiannopkao ja Sreesai (2009) tutkivat soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttömahdollisuuksia metalliteollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Tutkimuksessa vertailtiin soodakattilan lentotuhkan ja meesan kykyä poistaa raskasmetalleja metallien viimeistelyvaiheessa syntyvistä jätevesistä. Raskasmetalleja poistettiin sorption ja saostuksen avulla. Poisto perustuu karbonaattien kykyyn muodostaa saostuvia yhdisteitä metallien kanssa. Meesalla käsittely tuotti parempia tuloksia, sillä meesa koostuu pääasiassa kalsiumkarbonaatista, kun lentotuhkassa on taas natriumkarbonaatin lisäksi muita suoloja. Meesan avulla kromia saatiin poistettua 93 %, kuparia 99 %, lyijyä 96 % ja sinkkiä 99 %. Lentotuhkan avulla taas kromia poistettiin noin 93 %, kuparia 92 %, lyijyä 91 % ja sinkkiä noin 98 %. Meesakäsittelyssä syntynyt sakka todettiin stabiilimmaksi, mutta kun sakka uutettiin, raskasmetallien liukenevuus meesassa havaittiin alhaisemmaksi.

5.2 Tuhkan suolojen mahdolliset hyötykäyttökohteet

Erillistä tutkimuskirjallisuutta soodakattilan sähkösuodatintuhkasta erotetuille suoloille ei ole tällä hetkellä juurikaan saatavilla. Tuhkan eri suolojen, kuten natriumsulfaatin, natriumkarbonaatin, natriumkloridin ja kaliumin suolojen hyödyntämiskohteita on kuitenkin muiden teollisuudenalojen jätteiden yhteydessä tutkittu.

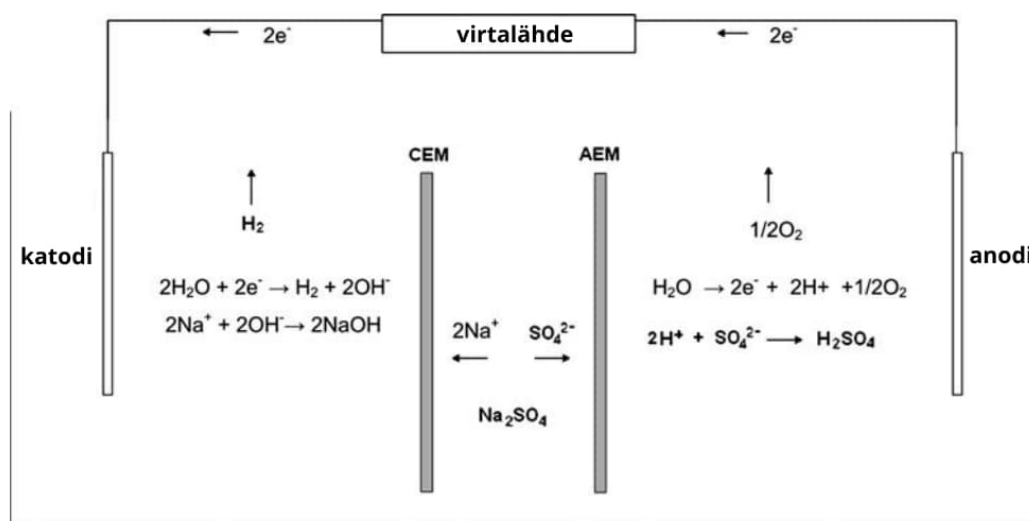
5.2.1 Natriumsulfaatti

Niemelä (2003) on tehnyt aiemmin selvityksen Suomen Soodakattilayhdistykselle natriumsulfaatin markkina- ja käyttötilanteesta. Siinä käy ilmi, että natriumsulfaattia käytetään eniten pesuaine-, tekstiili-, lasi- sekä puunjalostusteollisuudessa. Natriumsulfaatilla on merkittävää käyttöä myös lannoiteteollisuudessa (Sirén 2005).

Kiinnostava käyttökohde natriumsulfaattijätteelle on sen sähkökemiallinen käsittely. Elektrodialyysillä voidaan hajottaa natriumsulfaatti ja valmistaa suoraan natriumhydroksidia ja rikkihappoa. Natriumsulfaatin hajotus tapahtuu sähkökemiallisessa kennossa, jossa natriumsulfaattiliuoksesta voidaan erottaa natriumionit Na^+ ja sulfaatti-ionit SO_4^{2-} . Ilmiötasolla erotus perustuu veden elektrolyysiin, sähkökemialliseen ioninsiirtoon ja ioninvaihtokalvojen ominaisuuksiin. (Davis, Gray ja Kohl, 2008)

Natriumsulfaatin hajottamiseen soveltuu kolmiosainen reaktori, jossa keskiosaan syötetään natriumsulfaattiliuosta. Keskiosan ja katodin eli negatiivisen elektrodin välissä on kationinvaihtokalvo (CEM) sekä keskiosan ja anodin eli positiivisen elektrodin välissä on anioninvaihtokalvo (AEM). Sähkövirran ansiosta natriumsulfaattiliuoksen kationit H^+ ja Na^+ liikkuvat kohti katodia ja anionit OH^- , HSO_4^- ja SO_4^{2-} liikkuvat kohti anodia. (Davis, Gray ja Kohl, 2008)

Katodiosiossa vesi pelkistyy hydroksidi-ioniksi ja vedyksi. Natriumin siirtyessä katodiosioon natrium- ja hydroksidi-ioni muodostavat natriumhydroksidia. Anodiosiossa taas muodostuu vetyioneja ja happea. Sulfaatti-ionin siirtyessä anodiosaan muodostuu rikkihappoa. Katodinvaihtokalvo estää hydroksidi-ionin siirtymistä anodille ja sulfaatti-ionin diffuusiota katodiosaan, kun taas anioninvaihtokalvo estää vetyionin siirtymistä katodille, sekä Na^+ diffuusiota anodiosioon. Natriumsulfaatin elektrodialyysi on esitetty kuvassa 9. (Davis, Gray ja Kohl, 2008)



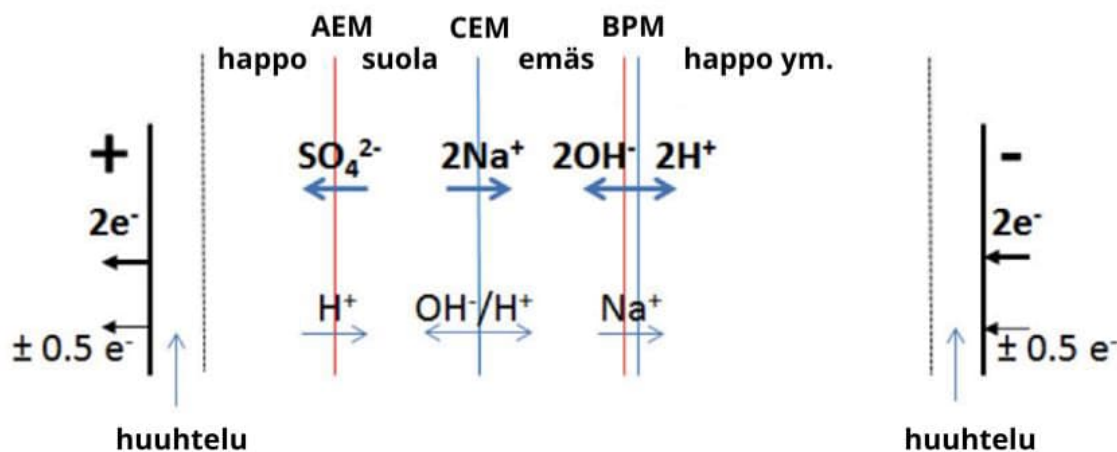
Kuva 9. Natriumsulfaatin elektrodialyysi rikkihapon ja natriumhydroksidin valmistukseen (mukaillen: Davis, Gray ja Kohl, 2008).

Davis, Gray ja Kohl (2008) tutkivat eri ioninvaihtokalvoja tätä käyttötarkoitusta varten. Natriumsulfaatin hajottamiseen sähködialyysillä vaikuttaa suuresti ioninvaihtokalvojen kyky estää vastakkaisella varauksella olevien ionien diffuusio. Erityisesti korkeissa pitoisuuksissa vastakkaismerkkisten ionien siirtymistä on vaikeaa estää. Näin ollen ioninvaihtokalvojen selektiivisyydellä on suuri merkitys. Markkinoilla olevista ioninvaihtokalvoista parhaaksi kationinvaihtokalvoksi tutkimuksessa osoittautui DuPont Nafion 324 ja parhaaksi anioninvaihtokalvoksi Sybron Ionac MA-7500.

Natriumsulfaatin hajottamista elektrodialyysin avulla on tutkittu myös epäjalojen metallien jalostuksen yhteydessä. Epäjalojen metallien jalostuksessa syntyy myös natriumsulfaattia, jonka hajottamista natriumhydroksidiksi, rikkihapoksi ja vedeksi elektrodialyysin avulla Bruinsma *et al.* (2021) ovat tutkineet. Heidän esittämässään prosessissa natriumsulfaatti hajotetaan elektrodialyysissä bipolaarisien kalvojen avulla sekä prosessista saatava vesi puhdistetaan käänteisosmoosin avulla.

Bipolaaristen kalvojen avulla suoritettu elektrodialyysi on tehokkaampi kuin perinteinen. Tällainen elektrodialyysiyksikkö koostuu anionin- ja kationinvaihtokalvoista sekä bipolaarikalvosta. Bipolaaristen kalvojen käyttö on energiatehokkaampaa, sillä veden hajoaminen ei perustu ainoastaan elektrolyysiin. Yksiköistä on myös helppo muodostaa päällekkäisiä jopa 40–50 yksikön kokonaisuuksia. Nämä kokonaisuudet tulisivat myös edullisiksi, koska jokaista kohden tarvitaan vain yksi anodi ja katodi. Levykäänteisosmoosiyksikön avulla taas elektrolyysissä osittain hajotettu suolaliuosjäännös väkevöidään uudelleen ja liuoksen vesi puhdistuu. (Bruinsma *et al.*, 2021)

Synteettisellä natriumsulfaatilla kymmenen yksikön kokonaisuudessa tehdyissä kokeissa natriumhydroksidin suhteelliseksi puhtaudeksi saatiin 99 % kun taas rikkihapon puhtaus oli noin 90 %. Tuotteiden kontaminaatiota tapahtui ei-haluttujen siirtymisreittien kautta, jotka on esitetty kuvassa 10. Kokeissa havaittiin, että suolan konsentraatio tulisi pitää 100–150 g Na₂SO₄/L konsentraatioalueella. Tällöin sähkövirran tiheys pysyy suurena ja kuluja voidaan minimoida. Koelaitoksessa käsiteltiin 100 kg Na₂SO₄/h, jolloin natriumhydroksidin valmistuskustannukset vastasivat bulk -natriumhydroksidin hintoja. Natriumhydroksidi on elektrodialyysin tuotteista arvokkain, mutta kaikkia näitä tuotteita voidaan uudelleen käyttää metallinjalostusteollisuudessa. (Bruinsma *et al.*, 2021)



Kuva 10. Natriumhydroksidin hajotus bipolaarikalvojen avulla (mukaillen: Bruinsma *et al.*, 2021). Halutut reaktioreitit esitetty ylhäällä ja ei-halutut reitit alhaalla.

Natriumsulfaatin elektrodialyysissä saatavaa natriumhydroksidia käytetään myös sellu- ja paperiteollisuudessa, happojen neutraloinnissa, puhdistusaineissa sekä muovin, tekstiilien ja maalinpoistoaineiden valmistuksessa (Työterveyslaitos, 2006). Sellutehtaalla natriumhydroksidi on toinen sellun keittokemikaaleista, jolloin elektrodialyysissä saatavaa natriumhydroksidia voisi mahdollisesti käyttää keiton korvauskemikaalina. Rikkihappoa puolestaan käytetään myös sellu- ja paperiteollisuudessa, kaivos- ja metalliteollisuudessa sekä kemianteollisuudessa esimerkiksi lannoitteiden valmistukseen. (Työterveyslaitos, 2022)

Natriumsulfaattijätteelle on myös sellaisenaan muita mahdollisia käyttökohteita. Tuovinen *et al.* (2021) tutkivat natriumsulfaattijätteen hyödyntämistä terästeollisuuden neutraalelektrolyyttipeittauksessa. Neutraalelektrolyyttipeittauksessa teräksen pintaa puhdistetaan suolaliuoksessa sähkövirran avulla. Tutkimuksessa verrataan jätteestä peräisin olevan natriumsulfaatin peittaustuloksia puhtaalla natriumsulfaatilla saataviin tuloksiin. Käytetty natriumsulfaattijäte on peräisin litiumioniakkujen valmistuksesta.

Epäpuhtaalla natriumsulfaatilla tehdyissä kokeissa sähkövirran tehokkuus on hieman korkeampi kuin puhtaalla natriumsulfaatilla, mutta muuten elektrolyyttien peittauskäyttäytyminen on hyvin samanlainen. Sivuvirtana saatavaa natriumsulfaattia voitaisiin siis käyttää teräksen peittauksessa elektrolyytinä. Akkuteollisuuden sivuvirtana saatavan natriumsulfaatin epäpuhtaudet poikkeavat kuitenkin soodakattilan lentotuhkasta erotetusta natriumsulfaatista, joten aiheesta tulisi tehdä lisää tutkimusta. (Tuovinen *et al.*, 2021)

Natriumsulfaattista ja kaliumkloridista, jota myös esiintyy soodakattilan lentotuhkassa, voidaan valmistaa kaliumsulfaattia. Valmistus tapahtuu niin kutsutulla glasieriittiprosessilla. Prosessissa natriumsulfaatti ja kaliumkloridi reagoivat ensin glaseriitiksi ($K_6Na_2O_{16}S_4$), josta glaseriitti reagoi edelleen kaliumkloridin kanssa muodostaen kaliumsulfaattia. Prosessista saatava kaliumsulfaatti on arvokkaampaa kuin natriumsulfaatti. Kaliumsulfaattia käytetään laajalti esimerkiksi lannoitteena. (Gunn, 1964), (Ogedengbe *et al.*, 2020)

5.2.2 Natriumkarbonaatti

Natriumkarbonaattia käytetään suurissa määrin esimerkiksi puhdistusaineena, värjäyksessä sekä lasi- ja paperiteollisuudessa. Natriumkarbonaatin käyttöä on tutkittu myös esimerkiksi aktivaattorina erilaisille geopolymeereille ja teollisuuden kuonista, kuten masuunikuonasta ja lentotuhkasta valmistetulle sementille. Sementin valmistus aiheuttaa suuria hiilidioksidipäästöjä, joten korvaavia menetelmiä sementin valmistukseen etsitään jatkuvasti. (de Hita ja Criado, 2022) (Lao *et al.*, 2023)

Natriumkarbonaatin on todettu toimivan muokkauslujittuvien erityiskestävien geopolymeeribetonien (strain-hardening ultra-high-performance geopolymer concrete) aktivattorina yhdessä natriumsilikaatin kanssa. Geopolymeerien käyttö betonin valmistuksessa on ympäristöystävällisempää kuin sementin, mutta geopolymeerien aktivattorina käytetty natriumsilikaatti aiheuttaa kuitenkin huomattavia hiilidioksidipäästöjä. Natriumsilikaattia ei ole voitu kokonaan korvata natriumkarbonaatilla heikentämättä geopolymeeribetonien ominaisuuksia huomattavasti. Jatkotutkimuksia aiheesta tarvitaan edelleen. (Lao *et al.*, 2023)

5.2.3 Natriumkloridi ja kaliumin suolat

Teollisuuden jätevirtana saatavan natriumkloridin ja kaliumin suolojen jatkokäyttöä ei ole suurissa määrin tutkittu. Kuitenkin esimerkiksi natriumkloridi on laajalti käytetty kemikaali, joten käyttökohteita voisi olla olemassa myös soodakattilan lentotuhkasta pieninä määrinä saatavalle natriumkloridille, sekä kaliumin suoloille.

Natriumkloridia käytetään eniten elintarviketeollisuudessa ruokasuolana ja säilöntäaineena. Sitä käytetään myös esimerkiksi kemianteollisuuden bulk-kemikaalina ja teiden suolaukseen talvisin. (Feldman, 2011) Natriumkloridin sähkökemiallista

käsittelyä rauta(III)kloridiksi ja alkaliksi on myös tutkittu, kun on etsitty keinoja suolan käsittelyyn esimerkiksi kaivoksilla syntyville vesille. (Shabliy *et al.*, 2020)

Kaliumkloridi ja kaliumsulfaatti ovat laajalti käytössä esimerkiksi lannoitteina. Kaliumkloridia käytetään myös lääkkeissä ja elintarviketeollisuudessa. Kaliumkarbonaattia käytetään happaman maaperän lannoitteena, sähköteollisuudessa, väriaineteollisuudessa, tekstiiliteollisuudessa ja keraamien valmistuksessa. (Schultz *et al.*, 2000)

6 YHTEENVETO

Soodakattilan lentotuhka on sellutehtaalla muodostuva sivuvirta, josta suurin osa on perinteisesti kierrätetty takaisin prosessiin sen natriumsulfaattipitoisuuden vuoksi. Tästä huolimatta pieni osa tuhkasta on jouduttu johtamaan jätevesiin tehtaan rikkitaseen tasapainottamiseksi. Vesistöjen laatuunormeihin on kuitenkin odotettavissa kiristystä lähitulevaisuudessa, minkä takia lentotuhkan suolojen erotukselle ja hyödyntämiselle on etsittävä korvaavia ratkaisuja.

Lentotuhkaa muodostuu soodakattilassa, jonka päätehtävät ovat keittokemikaalien regenerointi, palamisessa syntyvän lämpöenergian talteenotto ja syntyvien päästöjen minimointi. Lentotuhkan muodostuminen alkaa, kun osa epäorgaanisista aineista, kuten natrium, kalium, rikki, kloori ja hiili haihtuvat ja muodostavat erilaisten reaktioiden kautta kondenssipölyä savukaasuun. Soodakattilan lentotuhkan voidaan katsoa olevan tätä kondenssipölyä. Savukaasut kulkevat soodakattilan savukaasujärjestelmässä sähkösuodattimelle, jossa lentotuhka saadaan kerättyä sähkövirran avulla.

Soodakattilan lentotuhkan erotus- ja talteenottomenetelmissä ei ole tapahtunut suuria muutoksia viimeisen kymmenen vuoden aikana. Yleisimmin käytettyjä menetelmiä soodakattilan lentotuhkan komponenttien erotukseen ovat uutto, haihdutus- ja jäähdytyskiteytys, ioninvaihto sekä elektrodialyysi. Perinteisesti uutossa kalium ja kloori on liuotettu veteen, jolloin liukenematon natriumsulfaatti saadaan prosessista tuotteena. Tällöin natriumsulfaatin saanto on ollut jopa 84 p-% ja kaliumia ja kloridia on poistettu jopa 97 p-%. Uuden käänteisuuttotekniikan avulla saataisiin poistettua myös haitallisia hivenaineita, kuten kadmiumia, lyijyä ja sinkkiä.

Haihdutuskiteytyksessä lentotuhkan liuosta haihdutetaan, jolloin natriumsulfaatti kiteytyy ensin. Jäähdytyskiteytyksessä taas lentotuhkan liuosta jäähdytetään noin 15 celsiusasteeseen, jolloin natriumsulfaattikiteitä muodostuu ja muut komponentit jäävät liuokseen. Haihdutuskiteytysjärjestelmillä kloridia on saatu poistettua noin 90–99 % ja natriumsulfaatille taas on saatu noin 80–90 % saanto. Poistettu kaliumin määrä vaihtelee välillä 70–90 %. Jäähdytyskiteytyksellä taas 90 % kloorista ja 75 % kaliumista on saatu poistettua ja natriumin talteenotto on ollut 70 %.

Ioninvaihdolla etenkin natriumkloridin klooria saadaan poistettua erilaisten hartsien avulla. PDP järjestelmällä jopa 97 % kloorista on poistettu, mutta kaliumia taas vain 5 %. Prosessikemikaalien talteenotto on taas ollut 86–95 % luokkaa. Myös elektrodialyysin avulla voidaan hajottaa ja talteen ottaa soodakattilan lentotuhkan komponentteja. Tämä tapahtuu anionin- ja kationinpoistokalvojen, sekä sähkövirran avulla. Kaliumin ja kloorin poisto on onnistunut tehdyissä kokeissa hyvin ja tuotteeksi on saatu sulfaattia ja karbonaattia sisältävä liuos.

Soodakattilan lentotuhkan koostumuksella on suuri merkitys hyötykäyttömahdollisuuksien kannalta. Eri lähteistä kerättyjen analyysien mukaan soodakattilan lentotuhka sisältää pääasia suoloja, kuten natriumsulfaattia ja natriumkarbonaattia sekä pieniä määriä natriumkloridia, kaliumsulfaattia, kaliumkarbonaattia ja kaliumkloridia. Tarkempi koostumus riippuu kuitenkin tehtaasta ja ajankohdasta.

Tutkittuja tuhkan hyötykäyttökohteita on tällä hetkellä olemassa hyvin rajallisesti. Tuhkan käyttöä on tutkittu vaihtoehtoisena alkaliaktivaattorina geopolymeereissä ja alkaliaktivoituissa materiaaleissa, sekä metalliteollisuuden jätevesien puhdistuksessa. Yleisesti tuhkaa pyritäänkin palauttamaan mahdollisimman paljon takaisin sellutehtaan kemikaalikiertoon, jotta korvauskemikaalien määrää voidaan vähentää. Myös soodakattilan lentotuhkan eri suoloille on olemassa mahdollisia hyötykäyttökohteita, mutta niitä ei ole vielä juurikaan tutkittu varsinkaan soodakattilassa syntyvän lentotuhkan yhteydessä. Taulukkoon 5 on kerätty soodakattilan lentotuhkan ja sen suolojen tutkittuja hyötykäyttökohteita ja muiden jätteiden yhteydessä tutkittuja mahdollisia hyötykäyttökohteita, sekä suolojen yleisiä käyttökohteita.

Kokonaaisuudessaan soodakattilan lentotuhkan ja siitä erotettavien suolojen hyötykäytön tutkimus on ollut vasta vähäistä. Itse erotusmenetelmiä on kuitenkin tutkittu laajemminkin johtuen pitkälti pyrkimyksestä saada mahdollisimman ei-prosessiaineista ja hivenaineista puhdas lentotuhka takaisin kemikaalikiertoon. Seuraavana vaiheena aiheen käsittelyssä voisikin siis olla tarkemmat tutkimukset tuhkan tai sen komponenttien soveltuvuudesta kiinnostavimpiin hyötykäyttökohteisiin.

Taulukko 5. Soodakattilan lentotuhkan ja sen suolojen tutkittuja ja mahdollisia hyötykäyttökohteita.

Soodakattilan lentotuhka tai sen komponentti	Hyötykäyttökohde	Tutkittu tai käytössä	Muissa yhteyksissä tutkittu	Yleinen käyttökohde
Lentotuhka	Kierrätys sellutehtaalla	x		
	Vaihtoehtoisena alkaliaktivaattorina geopolymeereissä ja alkaliaktivoiduissa materiaaleissa	x		
	Metalliteollisuuden jätevesien puhdistuksessa	x		
Natriumsulfaatti	Hajotus natriumhydroksidiksi ja rikkihapoksi elektrodialyysillä	x		
	Neutraalielektrolyyttipeittauksessa		x	
	Kaliumsulfaatin valmistus		x	
	Pesuaihteollisuudessa			x
	Tekstiiliteollisuudessa			x
	Lasiteollisuudessa			x
	Puunjalostusteollisuudessa			x
	Lannoitteena			x
Natriumkarbonaatti	Aktivaattorina geopolymeereille		x	
	Puhdistusaineissa			x
	Lasiteollisuudessa			x
	Paperiteollisuudessa			x
Natriumkloridi	Elintarviketeollisuudessa			x
	Kemianteollisuudessa			x
	Teiden suolauksessa			x
	Sähkökemiallinen käsittely rauta(III)kloridiksi		x	
Kaliumsulfaatti	Lannoitteena	x		x
Kaliumkloridi	Lannoitteena			x
	Lääketeollisuudessa			x
	Elintarviketeollisuudessa			x
Kaliumkarbonaatti	Lannoitteena			x
	Sähkäteollisuudessa			x
	Väriaineteollisuudessa			x
	Tekstiiliteollisuudessa			x
	Keraamien valmistuksessa			x

LÄHDELUETTELO

Andritz, 2017. TechNews – Proven methods. Spectrum Now. Graz: Andritz Ag. Nro 36. 2/2017. Saatavissa: <https://www.andritz.com/spectrum-en/latest-issues/issue-36/technews-proven-methods>. [viitattu 12.12.2023]

Barros, E.L. *et al.*, 2018. Factor effect of operating conditions on the leaching of fly ashes from a pulp and paper mill, *Waste Management*, 80, S. 379–386. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.039>.

Begley, M. ja Silverstein, S., 2022. Articles, Smarter Chemical Recovery on Pulping Facilities [verkkodokumentti]. Pariisi: Veolia Water Technologies. Saatavissa: <https://www.veoliawatertech.com/en/publications/articles/smarter-chemical-recovery-in-pulping-facilities>. [viitattu 12.12.2023]

Bruinsma, O.S.L. *et al.*, 2021. Sodium sulfate splitting as zero brine process in a base metal refinery: Screening and optimization in batch mode, *Desalination*, 511. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115096>.

Davis, S.M., Gray, G.E. ja Kohl, P.A., 2008. Candidate membranes for the electrochemical salt-splitting of Sodium Sulfate, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(6), S. 777–783. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9519-1>.

Ek, M., Gellerstedt, G. ja Henriksson, G., 2009. *Pulp and paper chemistry and technology. Volume 2: Pulping chemistry and technology* [verkkójulkaisu]. Berliini: De Gruyter (Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 2). Saatavissa: <https://doi.org/10.1515/9783110213423>.

Elliott, A., Mahmood, T. ja Kamal, A., 2022. Boiler ash utilization in the Canadian pulp and paper industry, *Journal of Environmental Management*, 319. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115728>.

Feldman, S.R., 2011. Sodium Chloride, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Ltd, S. 1–27. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/0471238961.1915040902051820.a01.pub3>.

Gunn, B., 1964. Production of potassium sulphate from naturally occurring sodium sulphate and potassium chloride, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 42(4), S. 187–190. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450420412>.

Haile, A. *et al.*, 2021. Pulp and paper mill wastes: utilizations and prospects for high value-added biomaterials, *Bioresources and Bioprocessing*, 8(1). Saatavissa: <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00385-3>.

Hart, P.W., M.E., Lindström Colson, G.W., Wiley, G.M., 2010. Nonprocess-element control in the liquor cycle using an ash leaching system. *Tappi Journal*. 9(7), S. 7-13.

de Hita, M.J. ja Criado, M., 2022. Influence of admixtures on the workability and strength of sodium carbonate-activated slag/fly ash cement, *Materials Letters*, 312, S. 131695. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131695>.

HSY, 2023. Jäteveden raja-arvot, Viikinmäen ja Blominmäen jätevedenpuhdistamoille johdettavien jätevesien raja-arvot [verkkodokumentti]. Helsinki: Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY. Saatavissa: <https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/jateveden-raja-arvot/> [viitattu 5.12.2023].

Hupa, M., 2007. Recovery boiler chemical principles, *TAPPI Kraft Recovery Course 2007*, 2.

Kinnarinen, T. *et al.*, 2016. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills, *Journal of Cleaner Production*, 133, S. 953–964. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.024>.

Kinnarinen, T. *et al.*, 2018. Effective removal of hazardous trace metals from recovery boiler fly ashes, *Journal of Hazardous Materials*, 344, S. 770–777. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.030>.

Kinnarinen, T. *et al.*, 2019. Removal of hazardous trace elements from recovery boiler fly ash with an ash dissolution method, *Journal of Cleaner Production*, 209, S. 1264–1273. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.323>.

KnowPulp, 2023. Sulfaattisellun valmistus, Kemikaalikierto [verkkodokumentti]. Porvoo: Prowledge Oy. Saatavissa: <http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/kps/ui/process/recovery/ui.htm> [viitattu 7.10.2023].

Kymen Vesi Oy, 2023. Toiminta, Teollisuusjätevedet ja raja-arvot [verkkodokumentti]. Kotka: Kymen Vesi Oy. Saatavissa: <https://kymenvesi.fi/toiminta/teollisuusjatevedet-ja-raja-arvot/> [viitattu 5.12.2023].

Lao, J.-C. *et al.*, 2023. Utilization of sodium carbonate activator in strain-hardening ultra-high-performance geopolymer concrete (SH-UHPGC), *Frontiers in Materials*, 10. Saatavissa: <https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1142237>.

Lind, T. *et al.*, 2006. Electrostatic Precipitator Performance and Trace Element Emissions from Two Kraft Recovery Boilers, *Environmental Science & Technology*, 40(2), S. 584–589. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/es0503027>.

da Mata, R.A. *et al.*, 2019. Effects of electrostatic precipitators ash leachate (EPAL) from recovery boilers on the biological treatment of effluent of kraft pulp mills, *Science of The Total Environment*, 659, S. 905–911. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.413>.

Mikkanen, P., 2000. Fly Ash Particle Formation in Kraft Recovery Boilers. VTT Publications 421, Espoo, Suomi.

Monte, M.C. *et al.*, 2009. Waste management from pulp and paper production in the European Union, *Waste Management*, 29(1), S. 293–308. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.02.002>.

Niemelä, K., 2003. Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö esiselvitys Suomen soodakattilayhdistykselle. Espoo: KCL. 2/2003. S. 52.

Ogedengbe, A. *et al.*, 2020. Valorization of sodium sulfate waste to potassium sulfate fertilizer: experimental studies, process modeling, and optimization, *International Journal of Green Energy*, 17(8), S. 521–528. Saatavissa: <https://doi.org/10.1080/15435075.2020.1763361>.

Pereira, A. *et al.*, 2016. Ion Exchange Technology for Chloride Removal from Precipitator Dust - Case Study: Arauco Constitución Mill, Chile, *O Papel*, 77(3), S. 74–78.

Quina, M.J. ja Pinheiro, C.T., 2020. Inorganic waste generated in kraft pulp mills: The transition from landfill to industrial applications, *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(7). Saatavissa: <https://doi.org/10.3390/app10072317>.

Rapp, Hans-Jürgen ja Pfromm, P.H., 1998a. Electrodialysis Field Test for Selective Chloride Removal from the Chemical Recovery Cycle of a Kraft Pulp Mill, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(12), S. 4761–4767. Saatavissa: <https://doi.org/10.1021/ie980376+>.

Rapp, H.-J. ja Pfromm, P.H., 1998b. Electrodialysis for chloride removal from the chemical recovery cycle of a Kraft pulp mill, *Journal of Membrane Science*, 146(2), S. 249–261. Saatavissa: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00122-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00122-7).

Rasmus, J. *et al.*, 2023. Alternative alkali activator from pulp mill waste – One-part blast furnace slag mortar activated with recovery boiler fly ash, *Journal of Building Engineering*, 76, S. 107–113. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107113>.

Schultz, H. *et al.*, 2000. Potassium Compounds, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. Saatavissa: https://doi.org/10.1002/14356007.a22_039.

Shabliy, T. *et al.*, 2020. Utilization of Sodium Chloride Solutions to Obtain Ferrous Chlorides, *Journal of Ecological Engineering*, 21(8), S. 177–184. Saatavissa: <https://doi.org/10.12911/22998993/126966>.

Sirén, K., 2005. Sähkösuodatintuhkan puhdistus ja käsittely osa II. Suomen Soodakattilayhdistys ry. 8/2005. S. 23.

Sretenovic, I., 2012. *Factors Affecting the Resistivity of Recovery Boiler Precipitator Ash*. Thesis. Saatavissa: <https://tspace.library.utoronto.ca/handle/1807/32628> (Viitattu: 16 October 2023).

Sretenovic, I. *et al.*, 2014. Factors affecting the electrical resistivity of kraft recovery boiler precipitator ash, *TAPPI Journal*, 13(7), S. 31–39. Saatavissa: <https://doi.org/10.32964/TJ13.7.31>.

Sthiannopkao, S. ja Sreesai, S., 2009. Utilization of pulp and paper industrial wastes to remove heavy metals from metal finishing wastewater, *Journal of Environmental Management*, 90(11), S. 3283–3289. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.006>.

Tran, H. ja Earl, P.F., 2004. Chloride and potassium removal processes for kraft pulp mills: A technical review, 1, S. 381–392.

Tuovinen, T. *et al.*, 2021. Utilization of waste sodium sulfate from battery chemical production in neutral electrolytic pickling, *Journal of Cleaner Production*, 324, S. 129–237. Saatavissa: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129237>.

Työterveyslaitos, 2006. Ova-ohje: Natriumhydroksidi. Helsinki: Työterveyslaitos, S. 8. Saatavissa: https://www.vem.fi/wp-content/uploads/2018/04/Tietoa_soodasta_fi.pdf

Työterveyslaitos, 2022. Ova-ohje: Rikkihappo. Helsinki: Työterveyslaitos, S. 11. Saatavissa: <https://ova.ttl.fi/rikkihappo>

Vakkilainen, E., 2005. Kraft recovery boilers – Principles and practice. Saatavissa: <https://lutpub.lut.fi/handle/10024/111915> (Viitattu: 25 September 2023).

Valmet, 2023a. Ash treatment, Ash crystallization [verkkodokumentti]. Helsinki: Valmet Oyj. Saatavissa: <https://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/recovery-boilers/Ash-treatment/ash-crystallisation/> [viitattu 12.12.2023].

Valmet, 2023b. Ash treatment. Ash leaching [verkkodokumentti]. Helsinki: Valmet Oyj. Saatavissa: <https://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/recovery-boilers/Ash-treatment/ash-leaching/> [viitattu 12.12.2023].

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY, RAPORTTISARJA

- 1/2022 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 7.4.2022, esitelmät
Sokos hotelli Kaarle, Kokkola, UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaaren tehtaat
(16A0913-E0215) 7.4.2022
- 2/2022 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Toimintakertomus 2021
(16A0913-E0216) 26.4.2022
- 3/2022 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 27.10.2022
Lapland hotels Arena, Tampere
(16A0913-E0217) 27.10.2022
- 4/2022 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kyberturvallisuuden perusteet soodakattiloiden automaatiojärjestelmissä
Suvi Kaartinen ja Henry Haverinen, Insta Advance Oy
(16A0913-E0218) 7.11.2022
- 5/2022 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Suositus soodakattilan tulipesän seinien ja pohjan compoundputkien pinnoitehitsin tunkeumalle
Andritz Oy, Inspecta Tarkastus Oy, Replico Oy, Valmet Technologies Oy, Kestoisuustyöryhmä
(16A0913-E0219) 26.10.2022
- 6/2022 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys soodakattiloiden keraamisista rakenteista
Saara Söyrinki, Pekka Pohjanne, Pertti Lintunen, Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy
(16A0913-E0220) 9.11.2022
- 7/2022 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilatyöntekijän suojavaatesuositus
Susanna Mäki ja Kirsi Jussila, Työterveyslaitos
(16A0913-E0221) 10.11.2022

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY, RAPORTTISARJA

- 1/2023 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 9.2.2023, esitelmät
Sokos hotelli Seurahuone, Kotka, MM Kotkamills
(16A0913-E0222) 9.2.2023
- 2/2023 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Toimintakertomus 2022
(16A0913-E0223) 20.4.2023
- 3/2023 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kattilalaitoksen sähkötekniset turvajärjestelmät
Riku Kilpivuori ja Otto Laakkonen
Savonia Ammattikorkeakoulu
(16A0913-E0224) 4.5.2023
- 4/2023 Finnish Recovery Boiler Committee
Recommendation for glad welding penetration of wall and floor composite tubes in black liquor
recovery boiler furnace
Andritz Oy, Inspecta Tarkastus Oy, Replico Oy, Valmet Technologies Oy, Durability sub-committee
(16A0913-E0225) 8.6.2023
- 5/2023 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Viherlipeänsakan POP-yhdistetutkimus
Ympäristötyöryhmä
(16A0913-E0226) 19.6.2023
- 6/2023 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Towards carbon-negative future of the pulp and paper industry
Kasper Heikkilä, LUT-yliopisto
(16A0913-E0227) 19.6.2023
- 7/2023 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Tulistimien maksimipintalämpötilalisan muutos kattilan koon funktiona
Tulistinprojekti Osat I & II
Jussi Saari, Esa Vakkilainen, LUT-yliopisto
(16A0913-E0228) 19.6.2023
- 8/2023 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2.11.2023
Helsinki Congress Paasitorni
(16A0913-E0229) 2.11.2023
- 9/2023 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan tuhkan suolojen erotus ja hyötykäyttömahdollisuudet
Jenna Ylimäki, Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma
(16A0913-E0230) 22.12.2023