



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Soodakattilan lentotuhkan kaliumin
hyödyntäminen**

**Kasper Rissanen
Tampereen yliopisto**

13.5.2025

Raportti 4/2025

(16A0913-E0243)

Kasper Rissanen

SOODAKATTILAN LENTOTUHKAN KALIUMIN HYÖDYNTÄMINEN

Diplomityö

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta

Tarkastajat: Professori Jukka Konttinen

Yliopisto-opettaja Aleksi Sivonen

Helmikuu 2025

TIIVISTELMÄ

Kasper Rissanen: Soodakattilan lentotuhkan kaliumin hyödyntäminen
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan DI-ohjelma
Helmikuu 2025

Sellutehtaan soodakattilassa mustalipeän poltosta syntyy lentotuhkaa, josta osa palautetaan kattilaan sähkösuodattimien kautta ja osa johdetaan veden mukana jätevesilaitokselle. Soodakattiloiden toimintaa on tutkittu laajasti ja niiden kehitys on jatkuvaa. Sen sijaan soodakattilan lentotuhkan kaliumin hyödyntämistä on tutkittu vain vähän. Tämän tutkimuksen tavoitteena on tarjota työn tilaajalle vaihtoehtoja varautua mahdollisiin ympäristölainsäädännön muutoksiin sekä arvioida kaliumin hyödyntämiseen liittyviä kustannuksia ja tulovirtoja. Työssä tutkitaan kaliumin talteenottomahdollisuuksia, muodostumismääriä sekä siihen liittyviä taloudellisia vaikutuksia ja rajoitteita.

Työn teoreettisessa osuudessa tarkasteltiin kirjallisuuden pohjalta kaliumin talteenoton vaikutuksia sellutehtaan prosessiin, ympäristöön ja mahdollisiin jatkokäyttökohteisiin. Teorian pohjalta määritettiin lentotuhkan kaliumin pitoisuuden ja soveltuvuuden arvioimiseksi tarvittavat laboratorio-mittaukset.

Laskennallisessa osuudessa analysoitiin kolmen suomalaisen sellutehtaan soodakattilan tietoja. Kaliumin määrän arvioinnissa keskeisiä muuttujia olivat syötetyn mustalipeän määrä ja ominaisuudet, syntyvän tuhkan määrä sekä laboratoriomittauksista saatu kaliumin pitoisuus. Näiden tietojen perusteella arvioitiin eri tuhkan käsittelyteknologioiden vaikutusta kaliumin talteenottoon. Lisäksi arvioitiin laboratoriotulosten pohjalta kaliumyhdisteiden pitoisuuksia, ja lopuksi markkinahintojen avulla laskettiin investointien taloudellinen arvo.

Kirjallisuuskatsauksessa havaittiin, että kalium on ympäristölle suhteellisen harmiton, mutta yhdistyessään kloorin kanssa se voi aiheuttaa soodakattilan toimintaan rajoitteita, kuten kuonaantumista. Potentiaalisin käyttökohte lentotuhkan kaliumille on lannoiteteollisuus, mutta korkeat raskasmetallipitoisuudet voivat rajoittaa käyttöä sovelluksissa, joissa on tiukat puhtausvaatimukset. Laskennallinen tarkastelu osoitti, että kaliumia muodostuu 7 600–12 000 kilogrammaa vuorokaudessa tehdaskohtaisista lähtötiedoista riippuen. Myyntipotentiaalia arvioitiin kahden investointiskenaarion avulla. Investointipotentiaali vaihteli kahden vuoden takaisinmaksuajalla 0,8–12,5 miljoonan euron ja kymmenen vuoden ajalla 14–34 miljoonan euron välillä.

Tämä diplomityö tarjoaa kokonaiskuvan soodakattilan lentotuhkan kaliumin hyödyntämiseen vaadittavista investoinneista ja mahdollisista käyttökohteista. Työ tarjoaa näkökulmia teollisuuden kiertotalouden edistämiseen ja tukee päätöksentekoa investointimahdollisuuksien arvioinnissa.

Avainsanat: soodakattila, lentotuhka, kalium, tuhkan käsittely, teollisuuden sivuvirrat

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ABSTRACT

Kasper Rissanen: The utilization of potassium from recovery boiler fly ash
Master's thesis
Tampere University
Master's Degree Program in Environmental and Energy Engineering
February 2025

In a pulp mill's recovery boiler, the combustion of black liquor generates fly ash, some of which is recycled back into the boiler via electrostatic precipitators, while the rest is carried with water to the wastewater treatment plant. The operation of recovery boilers has been extensively studied, and their development is ongoing. However, the utilization of potassium in recovery boiler fly ash has been studied only to a limited extent. The aim of this study is to provide the client with options to prepare for potential changes in environmental legislation and to assess the costs and revenue streams associated with potassium utilization. The study examines potassium recovery possibilities, formation rates, and the related economic impacts and constraints.

The theoretical part of the study reviews the effects of potassium recovery on the pulp mill process, the environment, and potential reuse applications based on existing literature. Based on this theoretical foundation, the necessary laboratory measurements were determined to assess the potassium concentration in fly ash and its suitability for different purposes.

In the computational part, data from the recovery boilers of three Finnish pulp mills were analyzed. The key variables in estimating the amount of potassium included the quantity and characteristics of the black liquor fed into the boiler, the amount of ash generated, and the potassium concentration obtained from laboratory measurements. Based on these data, the impact of different ash handling technologies on potassium recovery was assessed. Additionally, the potassium compound concentrations were estimated using laboratory results, and finally, the economic value of investments was calculated using market prices.

The literature review revealed that potassium is relatively harmless to the environment. However, when combined with chlorine, it may cause operational restrictions in the recovery boiler, such as slagging. The most promising application for potassium in fly ash is the fertilizer industry, but high heavy metal concentrations may limit its use in applications with strict purity requirements. The computational analysis showed that potassium is formed at a rate of 7,600–12,000 kilograms per day, depending on the specific mill data. The sales potential was assessed using two investment scenarios. The investment potential ranged from 0,8–12,5 million euros with a two-year payback period and from 14–34 million euros with a ten-year period.

This thesis provides a comprehensive overview of the investments required for utilizing potassium in recovery boiler fly ash and its potential applications. The study offers insights into promoting industrial circular economy practices and supports decision-making in evaluating investment opportunities.

Keywords: recovery boiler, fly ash, potassium, ash handling, industrial side streams

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

TEKOÄLYN KÄYTTÖ TÄSSÄ TYÖSSÄ

Opinnäytteessäni on käytetty tekoälysovelluksia:

- ☐ Ei
- ☒ Kyllä

Ilmoitukseni mukaan olen käyttänyt opinnäytteessäni tutkielmaprosessin aikana seuraavia tekoälysovelluksia: ChatGPT 3.5 ja 4

Tekoälyn käyttötarkoitus

Kieliasun tarkastelu ja tekstien kääntäminen suomen kielelle.

Osiot, joissa tekoälyä on käytetty

Luvut 1–6.

Riskien tiedostaminen

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien osat, joiden tuottamisessa on hyödynnetty tekoälyä, ja hyväksyn vastuun mahdollisista tästä seuranneista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

ALKUSANAT

Tämän diplomityön tekeminen on ollut minulle äärimmäisen mielenkiintoinen ja opettavainen kokemus, joka nivoutui yhteen sekä työhistoriani että opintojeni kanssa. Haluan kiittää Suomen Soodakattilayhdistys ry:tä työn aiheesta ja toimeksiannosta. Erityisesti kiitän SKY:n ympäristötyöryhmää arvokkaista palavereista ja kommenteista, jotka auttoivat työn viimeistelyssä. Yliopiston puolelta haluan kiittää Jukka Konttista ja Aleksi Sivosta selkeästä ja kannustavasta ohjauksesta sekä tuesta työn eri vaiheissa.

Opintojeni aikana sain viettää viisi kautta hallitustoiminnassa Ympäristöteekkarikillassa ja Exergiassa, mistä suuri kiitos kaikille mukana olleille. Lisäksi kiitän TEA-clubin jäseniä niistä sadoista ja tuhansista tunteista, jotka olen saanut kanssanne viettää viimeisen 4,5 vuoden aikana. Nämä hetket veivät meidät mitä ihmeellisimpiin paikkoihin, ja yhdessä koimme ja näimme paljon.

Sydämellinen kiitos myös DreamTeamille pitkäaikaisesta tuesta niin opiskelussa kuin muussakin elämässä. Suuri kiitos myös kaikille Kavereille opiskeluaikojen hauskoista hetkistä, kannustuksesta ja tuesta.

Lopuksi haluan kiittää perhettäni, jonka tuki on ollut korvaamatonta tämän matkan aikana. Erityisesti Benille ja Roosalle suuri kiitos diplomityön ja opintojen loppuun saattamisen tukemisesta. Ilman teitä tätä prosessia ei olisi käyty läpi.

Tampereella, 12. helmikuuta 2025

Kasper Rissanen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto	1
2.	Soodakattila ja tuhkan vaikutukset sen toimintaan.	4
2.1	Selluntuotanto	4
2.2	Soodakattila sellutehtaalla	6
2.3	Mustalipeä	7
2.4	Prosessivirrat	9
2.5	Tuhkan koostumus ja ominaisuudet	10
2.6	Kaliumin rooli prosessissa ja vaikutukset sellutehtaan kokonaistoimintaan	11
2.7	Kaliumin talteenotto.	13
3.	Lentotuhkan kaliumin hyötykäyttökohteet	20
3.1	Lentotuhkan hyötykäyttökohteet	20
3.2	Kalium teollisuudessa	21
3.3	Tuhkan käyttöä ohjaava lainsäädäntö	23
3.4	Kaliumin eristäminen lentotuhkan talteenoton rejektistä.	24
4.	Aineisto ja menetelmät	27
4.1	Tutkimusstrategia.	27
4.2	Työssä tutkitut tehtaat ja näytteenotto.	28
4.3	Tase- ja talouslaskenta	32
5.	Tulokset	36
5.1	Lentotuhkan laboratorioanalyysit.	36
5.2	Lentotuhkasta saatavan kaliumin määrä ja talouslaskenta.	39
5.3	Tulosten arviointi ja jatkotutkimuksien tarve	45
6.	Johtopäätökset	47
	Lähteet	49
	Liite A: Kaliumin myynnistä saatava tuotto eri talteenottoteknologioilla	

LYHENTEET JA MERKINNÄT

ADT	ilmakuivattu tonni (engl. Air-dry-ton)
CVAAS	kylmähöyry-atomiabsorptiospektrometria (engl. Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry)
EAF	sähkökaariuunituhka
ESP	elektrostaattiset suodattimet
EU	Euroopan Unioni
ICP-OES	Induktiivisesti kytketty plasmaoptinen emissiospektrometria (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
kg	kilogramma
K_t	vuosittainen bruttomyynti
m^3	kuutiometri
m	massa
MER	merlinoiitti
NNA	maksimi-investointi
NPK	typpi, fosfori ja kalium
r	diskonttokorko
t	aika vuosina

1. JOHDANTO

Ilmastonmuutoksen myötä kiertotalouden merkitys on kasvanut entistä tärkeämmäksi koko maailmamme tulevaisuuden kannalta. Kiertotalous on nostettu tärkeäksi osaksi Euroopan Unionin (EU) vihreän kehityksen ohjelmaa, jonka tavoitteena on, että EU on vuoteen 2050 mennessä kasvihuonekaasujen suhteen nettopäästötön ja talouskasvu ei vaadi uusien resurssien käyttöä. Hanke seuraa kiertotalouden toteutumista erilaisten indikaattoreiden avulla ja sen avulla voidaan puuttua epäkohtiin esimerkiksi lainsäädäntöä muokkaamalla. (EU 2024) Suomella on myös oma kiertotalousohjelma, jolla pyritään Suomen olevan vuonna 2035 hiilineutraali kiertotalousyhteiskunta (Työ-, elinkeino- ja ympäristöministeriö 2021).

Suomessa paperi- ja selluteollisuus on ollut historian valossa iso työllistäjä ja taloudellisen kasvun perusta. Perinteinen paperiteollisuus on viimeiset vuosikymmenet ollut alamäessä, mutta selluteollisuus on pärjännyt digitaalisessa muutoksessa hyvin. Sellun tuotanto on maailmanlaajuisesti kasvanut viimeisen 20 vuoden aikana hieman yli 10% (Statista 2023). Selluteollisuus on kehittynyt historiansa aikana paljon, ja sen tuottama ympäristökuorma on vähentynyt huomattavasti. Sellutehtaiden kemikaalikierron ovat nykyään suljettuja, mikä tarkoittaa, että prosessissa käytetyt kemikaalit ja ravinteet, kuten natrium, kierrätetään ja hyödynnetään uudelleen tuotantoprosessissa sen sijaan, että ne päätyisivät jätteeksi. Tämä vähentää päästöjä ja parantaa resurssitehokkuutta. (Bajpai 2018, s. 530–531). Toisaalta suljettu kierto aiheuttaa omia haasteitaan ja tässä työssä käsitellään kiertotalouden näkökulmasta kaliumin hyötykäyttöä soodakattilan lentotuhkasta.

Sellutehtaalla soodakattila on merkittävässä roolissa kemikaalien takaisinkierrossa ja energian tuottamisessa. Se käyttää polttoaineenaan mustalipeää, joka on sellunkeitosta saatu keittokemikaalien, puun ligniinin ja muun epäorgaanisen aineen muodostama sivutuote. Polton seurauksena syntyy talteen otettavaa natrium- ja rikkihappoa kemikaalisulaa, erilaisia tuhkia ja energiaa. (E. Vakkilainen 2005, s. 1–1) (Tikka 2008, s. 204) (KnowPulp 2024b) Tämä työ keskittyy enemmän lentotuhkan sisältämään kaliumiin ja sen jatko-työskentelyyn. Nykyaikainen tehdas polttaa mustalipeää jopa yli 13000 kuiva-ainetonnin vuorokaudessa (E. Vakkilainen ja Cardoso 2020). Polton seurauksena syntyy lentotuhkaa, joka sisältää kaliumia. Kalium on soodakattilan prosessissa inertti elementti, joka ei osallistu prosessiin, mutta sen rikastuminen aiheuttaa haittavaikutuksia. Kalium alentaa tuhkan sulamislämpötilaa ja tätä kautta se voi aiheuttaa tulistimien korroosiota ja kattilan

likaantumista. (Tran ja E. K. Vakkilainen 2016) Tähän asti prosessista poistettu kalium on pääasiassa poistettu jätevesilaitokselle (Mata ym. 2019), mutta jätevirtojen parempi hyödyntäminen on tärkeä osa kiertotaloutta ja suomalaisella selluteollisuudella on vielä parannettavaa tällä osa-alueella (Sitra 2014).

Tämän työn tarkoituksena on selvittää soodakattilassa syntyvän lentotuhkan kaliumin määrää ja millaisia hyötykäyttökohteita sille on olemassa kirjallisuuskatsauksen ja laskennan avulla. Laskennan perusteella tehdään myös taloudellista tarkastelua kaliumin käytölle. Työ tehdään Suomen Soodakattilayhdistys ry:lle toimeksiantona. Suomen Soodakattilayhdistys ry:n jäseniä ovat soodakattiloiden parissa työskentelevät yritykset ja yhdistyksen tavoitteena on "edistää soodakattiloiden ja niihin läheisesti liittyvien prosessien turvallista, ympäristöystävällistä ja resurssitehokasta käyttöä sekä kehitystyötä" (Suomen Soodakattilayhdistys ry 2024). Soodakattilan lentotuhkan kaliumin erottamiseksi on tehty lukuisia tutkimuksia, esimerkiksi Gando-Ferreira ym. (2003), Gonçalves ym. (2008) ja Kinnarinen ym. (2016) toimesta. Biomassapohjaisen tuhkan hyötykäyttöä on tutkittu jonkin verran eri tutkimuksissa: Nurmesniemi ym. (2012), Asquer ym. (2019), Maschowski ym. (2020) ja Arm ym. (2014), mutta nämä tutkimukset eivät suoraan ole hyödyntäneet soodakattilan lentotuhkaa tutkimuksissaan. Kaliumin hyötykäytölle ei tutkimuksia löytynyt. Työn tulosten tavoite on saada lisätietoa kiertotalouden edistämisestä Suomen selluteollisuudessa ja varautua ympäristölainsäädännön mahdollisiin päivityksiin.

Työn tutkimuskysymykset ovat:

1. Miten kaliumin talteenotto vaikuttaa sellutehtaan prosessiin?
2. Mitä ympäristövaikutuksia liittyy kaliumin talteenottoon ja hyötykäyttöön soodakattilan lentotuhkasta?
3. Millaisia hyötykäyttökohteita lentotuhkan kaliumille on olemassa, ja mitkä ovat ympäristö- ja taloudelliset hyödyt näissä käyttökohteissa?
4. Mitä ominaisuuksia lentotuhkasta tulisi mitata jatkohyödyntämisen kannalta ja mitä analyysimenetelmää tähän käytetään?
5. Mikä on kokonaistaloudellisesti potentiaalisin hyötykäyttökohde ja millä reunaehdoilla kaliumin talteenotto on taloudellisesti kannattavaa?

Työn teoria esitetään luvuissa kaksi ja kolme. Toisessa luvussa avataan soodakattilan merkitystä sellutehtaalte eli mitä soodakattila käyttää polttoaineenaan ja mitä tuotteita se tuottaa. Lisäksi syvennytään tuhkan koostumukseen ja ominaisuuksiin ja tuhkan sisältämän kaliumin merkitykseen ja talteenottoon soodakattilan prosessissa. Toinen luku vastaa tutkimuskysymykseen yksi. Kolmas luku syvenyy lentotuhkan ja erityisesti lentotuhkan kaliumin hyötykäyttökohteisiin. Ensin luvussa kerrotaan lentotuhkan hyötykäyttökohteita, seuraavana kaliumin käytöstä teollisuudessa, tämän jälkeen aiheetta käsitellään lainsäädännön näkökulmasta ja viimeisenä esitellään millaisia teknologioita kaliumin eristämiseksi on

olemassa. Kolmas luku vastaa tutkimuskysymyksiin kaksi ja kolme. Neljäs luku esittelee työhön käytetyt aineistot ja menetelmät, eli tutkimusstrategian, lentotuhkan koostumuksen analysoinnin, laskennan lähtötiedot ja taloudellisen analyysin taustan. Toinen ja neljäs luku vastaavat tutkimuskysymykseen neljä. Viidennessä luvussa esitellään laskennan tuloksia ja sen pohjalta saatujen taloudellisten lukujen järkevyyttä. Viides luku vastaa tutkimuskysymykseen viisi. Viimeisessä luvussa esitellään työn johtopäätökset.

2. SOODAKATTILA JA TUHKAN VAIKUTUKSET SEN TOIMINTAAN

Tässä luvussa kerrotaan millaisten prosessivaiheiden kautta tuhka muodostuu mustalipeästä ja miten tuhkaa otetaan talteen kaliumin näkökulmasta. Lisäksi kerrotaan lentotuhkasta ja erityisesti kaliumista sen seassa. Alussa käsitellään yleisesti selluntuotantoa, mitä prosesseja se sisältää ja sen jälkeen kerrotaan tarkemmin soodakattilan toiminnasta ja sen tuottamista sivutuotteista. Seuraavaksi tarkastellaan soodakattilan lentotuhkan koostumusta ja millaisia ominaisuuksia siinä on. Tämän jälkeen käsitellään kaliumin roolia prosessissa ja millaisia vaikutuksia sillä on sellutehtaan kokonaistoimintaan. Viimeisenä tässä kappaleessa kerrotaan kaliumin talteenotosta.

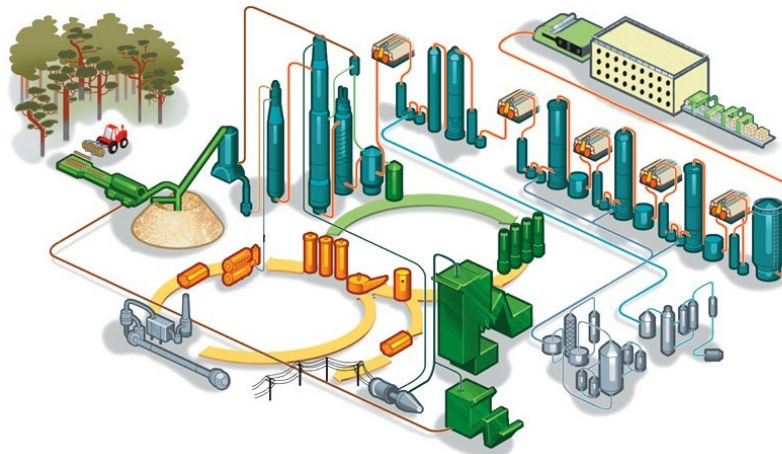
2.1 Selluntuotanto

Sellutehtaat käyttävät raaka-aineenaan pääasiassa havu- ja lehtipuuta, mutta noin 7 % maailman selluntuotannosta perustuu muihin kuin puupohjaisiin raaka-aineisiin. Yhden sellutonnin valmistamiseen tarvitaan 3,7-5,6 m^3 puuta, riippuen puulajista ja valmistusprosessista. (Fardim 2011, s. 16) Puunkorjuu aloitetaan kaatamalla puut metsissä, minkä jälkeen ne kuljetetaan sellutehtaalalle joko rekka-autoilla tai junilla. Tuore puu käytetään mahdollisimman nopeasti, mutta talvisin puuta sulatetaan ennen kuorintaa. (KnowPulp 2024b) Kuorintaa varten puut sahataan lyhyemmiksi, ja kuorinnan yhteydessä puun pinta poistetaan, koska se tummentaisi sellua ja lisäisi kemikaalien tarvetta prosessissa. Tämän jälkeen puu haketetaan sellunkeittoa varten. (Bajpai 2018, s. 32–34)

Haketuksen jälkeen hake seulotaan ja väärän kokoinen hake poistetaan prosessista. Seulonannan läpäissyt hyväksytty hake siirretään joko erä- tai jatkuvatoimiseen keittimeen. Ensimmäiseksi hake höyrytetään ilman poistamiseksi, minkä jälkeen siihen lisätään lämmin keittokemikaali. Keitin kuumennetaan 150 °C–170 °C lämpötilaan. Keittokemikaali koostuu valkolipeästä, joka sisältää natriumhydroksidia (NaOH) ja natriumsulfidia (Na₂S) sekä kierrätettävästä mustalipeästä, joka sisältää sekä orgaanisia että epäorgaanisia aineita. Mustalipeä kierrätetään kemiallisten komponenttien talteenottamiseksi. Keittoprosessin tarkoituksena on poistaa ligniiniä ja säilyttää selluloosa, jota tarvitaan lopputuotteissa, kuten paperissa. (Fardim 2011, s. 203–204)

Keiton jälkeen massa pestään, jotta siitä saadaan erotettua siihen liuenneet aineet, kuten ligniinin jätteet ja prosessin sivutuotteet. Pesun jälkeen massaa sakeutetaan, mikä vähentää veden määrää ja valmistaa sen seuraaviin käsittelyvaiheisiin. Massa käsitellään hapetuksella ligniinin poistamiseksi, tai se siirretään valkaisuvaiheeseen, jos lopputuotteena tarvitaan kirkasta, vaaleaa massaa. Valkaisussa käytetään kemikaaleja, kuten otsonia (O_3), vetyperoksidia (H_2O_2) tai klooridioksidia (ClO_2), ja prosessissa pyritään minimoimaan niiden käyttö taloudellisista ja ympäristönäkökohdista johtuen. Käytetyt kemikaalit kierrätetään mahdollisuuksien mukaan takaisin prosessiin. Valkaisun pääasiallisena tavoitteena on poistaa jäljellä oleva ligniini, sillä ligniini voi tummentaa massaa ja heikentää lopputuotteen, kuten paperin, laatua. (A. Smook 2016, s. 167–183)

Kuvassa 2.1 on esitetty sulfaattisellulle tyypillisen sellutehtaan yleiskuva, jossa puu kulkee eri vaiheiden läpi kuivaksi sellupaaliksi asti.



Kuva 2.1. Sellutehtaan yleiskuva (KnowPulp 2024b)

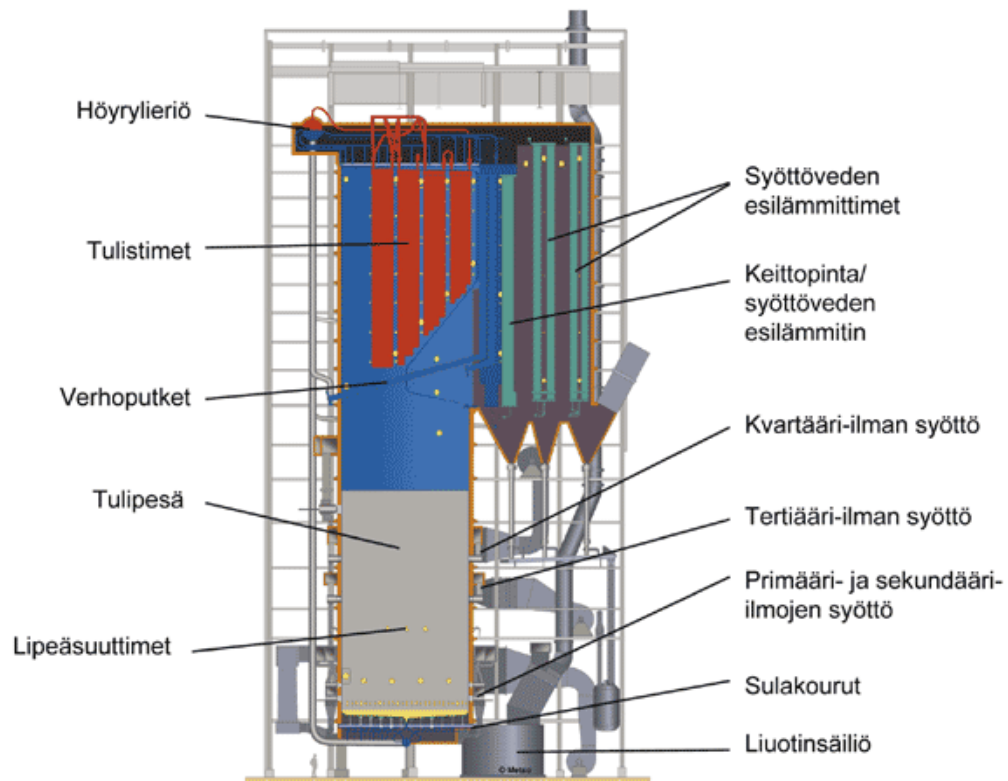
Paperitehtaaseen integroidussa sellutehtaassa valkaisuun jälkeen massa voidaan ohjata suoraan jatkokäsittelyyn. Jos sellu kuitenkin varastoidaan tai kuljetetaan, se kuivataan ensin. Kuivatus tapahtuu viira- ja puristinosalla mekaanisesti sekä kuivatusosalla lämpöenergialla vettä haihduttaen. (Fardim 2011, s. 602) Kuivauksen jälkeen sellu leikataan sopivan kokoisiksi paloiksi ja paalataan varastointia tai kuljetusta varten (Fardim 2011, s. 666).

2.2 Soodakattila sellutehtaalla

Soodakattila on sellutehtaan keskeinen ja monipuolinen osa. Se tuottaa energiaa, mahdollistaa kemikaalien talteenoton ja kierrätyksen, vähentää ympäristövaikutuksia sekä parantaa prosessitehokkuutta. Nämä ominaisuudet tekevät siitä välttämättömän osan nykyaikaista kestäväää ja tehokasta sellutehdasta. (KnowPulp 2024a) Lisäksi soodakattila on sellutehtaan kallein laitekokonaisuus (Bajpai 2018, s. 433). Nykyaikainen soodakattila pystyy käsittelemään jopa yli 13000 kuiva-ainetonnin vuorokaudessa, mikä mahdollistaa 2500–3000 tonnin selluntuotannon päivässä. Tyypillisesti kattilan tuottaman höyryn lämpötila on 480-510 °C ja paine 80-110 bar. (E. Vakkilainen ja Cardoso 2020)

Soodakattilassa on useita pääkomponentteja, joilla kaikilla on keskeinen rooli kemikaalien talteenotossa ja energian tuotannossa. Näihin komponentteihin kuuluvat muun muassa mustalipeän ja ilman syöttölaitteet, tulistin, ekonomaiseri, höyrykehittimet sekä savukaasujen puhdistusjärjestelmät, kuten elektrostaattiset suodattimet (ESP). Näiden komponenttien saumaton yhteistyö on välttämätöntä, jotta soodakattila voi toimia optimaalisissa olosuhteissa. Esimerkiksi mustalipeän ja ilman syöttölaitteet syöttävät polttoaineen ja hapen tulipesään, jossa syntyvä lämpö siirtyy tulipesän seinäputkiin, höyrykehittäjiin, tulistimeen ja ekonomaiseriin maksimoiden energian talteenoton. Savukaasujen käsittely järjestelmän osissa, kuten ESP-suodattimissa ja savukaasupesureissa, vähentää merkittävästi ympäristövaikutuksia. Näiden toimintojen valvonta ja yhteensovittaminen perustuvat edistyneisiin automaatiojärjestelmiin, jotka takaavat kattilan tehokkaan ja ympäristöystävällisen toiminnan. (KnowPulp 2024a)

Soodakattilan osat



Kuva 2.2. Soodakattilan rakenne (KnowPulp 2024a)

Kuvassa 2.2 on esitetty soodakattilan rakenne ja sen pääkomponentit. Soodakattiloiden rakenne on kehittynyt merkittävästi viimeisen 40 vuoden aikana. Kaksilieriörakenteesta on siirrytty nykyiseen yksilieriörakenteeseen, mikä on moninkertaistanut kattiloiden kapasiteetin. Merkittäviä parannuksia ovat vedenkierron parempi hallinta, nopeampi ja kustannustehokkaampi rakentaminen sekä korroosiosuojan tehostuminen. (KnowPulp 2024a)

2.3 Mustalipeä

Soodakattilan polttoaineena on mustalipeä, joka on selluntuotannon sivutuote. Mustalipeä syntyy massanvalmistuksen jälkeen, kun prosessissa käytetyt kemikaalit ja orgaaniset aineet, kuten ligniinin ja hemiselluloosan jäännökset, erotetaan. Mustalipeä sisältää myös epäorgaanisia kemikaaleja, kuten natriumsulfaattia (Na_2SO_4), natriumhydroksidia ja natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). Mustalipeän koostumus vaihtelee hieman puulajin mukaan, mutta sitä syntyy noin 7 tonnia jokaista tuotettua sellutonnia kohden, ja sen kiintoainepitoisuus on aluksi noin 15 %. (Bajpai 2018, s. 332) Ennen polttamista mustalipeä kuivataan, kunnes sen kuiva-ainepitoisuus on 60–80 % (A. Smook 2016, s. 137) (Tikka 2008, s. 107).

Taulukosta 2.1 nähdään tyypillinen mustalipeän koostumus pohjoismaalaisesta männystä

ja koivusta.

Taulukko 2.1. Keskimääräinen mustalipeän koostumus pohjoismaalaisesta puusta. Muokattu lähteestä (Tikka 2008, s. 18)

Alkuaine	Mänty	Koivu
Hiili [%]	35,0	32,5
Vety [%]	3,6	3,3
Typpi [%]	0,1	0,2
Happi [%]	33,9	35,5
Natrium [%]	19,0	19,8
Kalium [%]	2,2	2,0
Rikki [%]	5,5	6,0
Kloori [%]	0,5	0,5
Reagoimaton [%]	0,2	0,2
Yhteensä [%]	100,0	100,0

Taulukosta 2.1 nähdään, että mänty- ja koivupohjaisen mustalipeän koostumukset ovat hyvin samankaltaisia. Koivu sisältää hieman enemmän rikkiä ja natriumia, kun taas mänty sisältää enemmän hiiltä ja kaliumia. Tämä vaikuttaa esimerkiksi polttoaineen energiasisältöön ja kemiallisten reaktioiden tasapainoon soodakattilassa.

Mustalipeän polttaminen soodakattilassa jaetaan neljään vaiheeseen: kuivuminen, pyrolyysi, koksen palaminen ja sulan reaktiot. Mustalipeää ruiskutetaan soodakattilaan suuttimien avulla karkeina pisaroina, mikä mahdollistaa polttoprosessin optimoimisen. Toisin kuin monissa muissa polttojärjestelmissä, tässä polttoaineen hienojakoista sumutusta ei käytetä, koska osa palamattomasta materiaalista on saatava kulkeutumaan kattilan pohjalle kemikaalireaktioita varten. (E. Vakkilainen 2005, s. 4–1, 2)

Ensimmäisessä vaiheessa, kuivumisessa, mustalipeän sisältämä vesi haihtuu ja sen lämpötila nousee. Kun lämpötila nousee riittävästi, alkaa pyrolyysi, jossa pienimolekyyliset kaasut vapautuvat mustalipeästä. Tässä vaiheessa vapautuu myös suurin osa tyydestä, rikistä ja natriumista. Vapautuvat kaasut syttyvät välittömästi, mikä synnyttää soodakattilaan näkyvän liekin. Samalla pisaroiden tilavuus kasvaa. Seuraavana vaiheena on koksen palaminen, joka tapahtuu, kun haihtuvien aineiden vapautuminen on päättynyt. Vaikka koksen palaminen ja pyrolyysi tapahtuvat käytännössä samanaikaisesti, ne erotellaan analyysin selkeyttämiseksi. Koksen palaminen tapahtuu soodakattilan pohjalla, jossa natriumsulfaatti reagoi hiilen avulla muodostaen natriumsulfidia. Tämä reaktio on ratkaisevan tärkeä sellutehtaan kemikaalien regeneroinnin kannalta, sillä natriumsulfidi palautuu aktiiv-

viseen muotoonsa käytettäväksi uudelleen valkolipeässä. Pelkistävät olosuhteet tulipesän pohjalla saavutetaan säätämällä kattilaan johdettavan ilman määrää. Näissä vähähappisissa olosuhteissa hiili toimii pelkistimenä, poistaen happea natriumsulfaatista ja estäen natriumsulfidin hapettumisen takaisin sulfaatiksi. Tämä on kriittistä regenerointiprosessin onnistumisen ja soodakattilan tehokkuuden kannalta. Koksen palaminen ylläpitää tulipesän korkeaa lämpötilaa, mikä mahdollistaa sekä energian tuotannon että kemiallisten reaktioiden tapahtumisen optimaalisesti. (E. Vakkilainen 2005, s. 4–1, 2, 3)

Viimeisenä vaiheena on sulan reaktiot, joissa koksen palamisen jälkeen jäljelle jää epäorgaaninen jäännös. Tämä jäännös koostuu pääasiassa natriumsulfidista ja natriumkarbonaatista. (Bajpai 2018, s. 438) Jäännös virtaa kattilan pohjalta sulakourujen kautta liuottajaan, jossa se liuotetaan heikkoon valkolipeään, muodostuen viherlipeäksi (E. Vakkilainen 2005, s. 1–2). Kattilan pohjalla on oltava riittävästi reagoivaa materiaalia, jotta natriumsulfidi ei hapetu takaisin natriumsulfaatiksi, sillä tämä heikentäisi regenerointiprosessin tehokkuutta (Bajpai 2018, s. 438).

2.4 Prosessivirrat

Mustalipeän polton seurauksena vapautuu lämpöä ja kaasuja, ja mustalipeän orgaaninen aines hajoaa jättäen jälkeensä epäorgaanista jäännöstä. Näiden avulla tuotetaan prosessihöyryä, sähköä ja selluntuotantoon tarvittavia kemikaaleja. Sivutuotteina syntyy muun muassa tuhkaa ja savukaasuja.

Vapautunut lämpö hyödynnetään korkeapainehöyryn tuotannossa, jota käytetään sähkön ja matalapainehöyryn tuotantoon (Tikka 2008, s. 12). Nykyaikainen sellutehdas on energian suhteen yliomavarainen ja voi tuottaa sähköä myös myyntiin tai integraatiotapauksessa esimerkiksi paperitehtaan tarpeisiin (E. Vakkilainen 2005, s. 1–1). Savukaasujen lämmön talteenotto tapahtuu erityisissä lämmönvaihtimissa, joissa lämpöenergia siirretään takaisin prosessikiertoon, kuten syöttöveden esilämmitykseen, mikä parantaa tehtaan energiatehokkuutta. (E. Vakkilainen 2005, s. 7–8, 9) Suurimmat energiahäviöt prosessissa aiheutuvat kuitenkin savukaasuista ja kattilan pohjalle jäävän kuonan lämpöhäviöstä. Lisäksi häviöitä syntyy muun muassa säteilyn, johtumisen ja sulan hajotuksen kautta. (E. Vakkilainen 2005, s. 3–7)

Soodakattilan pohjalta otetaan talteen sulaa, joka sisältää keittokemikaaleja. Tämä sula johdetaan liuottajaan, jossa se liuotetaan veteen muodostaen viherlipeää. Viherlipeä on keskeinen osa sulfaattiselluprosessin kemikaalikiertoa, sillä se käsitellään edelleen kalkkilaitoksessa aktiivisen valkolipeän valmistamiseksi. Tämä vaihe mahdollistaa kemikaalien tehokkaan kierrätyksen, mikä minimoi raaka-aineiden kulutuksen ja parantaa prosessin taloudellisuutta. Liuottajassa sulan liuotusprosessi optimoidaan säätämällä sulan lämpötilaa ja liuotettavan veden määrää regeneroinnin maksimoimiseksi. (Bajpai 2018, s. 438). Sulaa syntyy 400–480 grammaa jokaista mustalipeäkiloa kohden (E. Vakkilainen 2005,

s. 5–8). Keittokemikaalien talteenotto on paitsi taloudellisesti kannattavaa myös ympäristön kannalta tärkeää, sillä se vähentää merkittävästi prosessin ympäristövaikutuksia. Kemikaalien kierrätys on ollut käytössä heti sellunvalmistuksen alkuvaiheista saakka. (KnowPulp 2024b)

Soodakattilan sivutuotteiden, kuten tuhkan ja savukaasujen, asianmukainen käsittely on olennainen osa sellutehtaan kestäväen kehityksen tavoitteita sekä ympäristöystävällisyyttä ja taloudellista kannattavuutta. Oikeanlaisen käsittelyn puuttuessa tehdas ei voisi täyttää ympäristölupaehtoja eikä toiminta olisi sallittua. (Bajpai 2010, s. 1, 2) Savukaasuja syntyy mustalipeän palamisen seurauksena, ja ne puhdistetaan ennen ilmaan päästämistä. Samalla talteen otetaan mahdollisimman paljon lämpöenergiaa. Lopulta puhdistetut savukaasut johdetaan savupiipun kautta ilmaan. (E. Vakkilainen 2005, s. 7–7, 7–8) Puhdistuksesta huolimatta ilmapäästöjä syntyy, ja merkittävimmät päästöt ovat typen oksidit, rikkidioksidi, hiukkaset ja pelkistyneet rikkiyhdisteet (Bajpai 2010, s. 72) (KnowPulp 2024d).

Tuhkaa syntyy soodakattilassa sekä pohja- että lentotuhkana. Pohjatuhka kerääntyy soodakattilan pohjalle pedille ja sisältää palamatonta hiiltä, mineraaliaineita ja muita palamattomia hiukkasia. Lentotuhka puolestaan sisältää runsaasti natriumia ja rikkiä, joten sen määrää on säädeltävä, ja osa tuhkasta palautetaan takaisin prosessikiertoon. (Tikka 2008, s. 222) Kiinteät jätteet soodakattilasta koostuvat pääasiassa tuhkan ja pölyn seoksista (Bajpai 2010, s. 77).

2.5 Tuhkan koostumus ja ominaisuudet

Lentotuhkalla ja sen poistolla on merkittävä rooli selluprosessin toiminnassa ja sen ympäristöystävällisyyden varmistamisessa. Suurin osa soodakattilan tuhkasta koostuu lentotuhkasta (Tikka 2008, s. 282), minkä vuoksi tässä työssä keskitytään sen ominaisuuksiin ja vaikutuksiin.

Lentotuhka sisältää pääasiassa natriumyhdisteitä, kuten natriumsulfaattia, natriumkarbonaattia ja natriumkloridia (NaCl). Lisäksi se sisältää kaliumia, kalsiumia ja erilaisia metalleja. Lentotuhkan koostumus voi vaihdella merkittävästi eri sellutehtailla riippuen muun muassa mustalipeän alkuperäisestä koostumuksesta, käytetyistä raaka-aineista (esim. havupuu vs. lehtipuu) ja polttoprosessin tehokkuudesta. (Hupa 2007; KnowPulp 2024c) Lentotuhkaa syntyy 3,5-10 % poltetun mustalipeän kuiva-aineesta, eli käytännössä 35–100 kg jokaista poltettua mustalipeätonnia kohden (Shenassa 1996).

Kinnarinen ym. (2019) tutkivat suomalaiselta sellutehtaalta kerättyä lentotuhkaa ja analysoivat sen alkuainekoostumuksen kolmen testin keskiarvon perusteella. Analyysin tulokset on esitetty taulukossa 2.2. Huomionarvoista on, että kokonaispainoprosentti on 100,1 % alkuperäisen tutkimuksen pienen virheen vuoksi. Tästä huolimatta tulokset ovat luotettavia ja hyvin linjassa aiempien tutkimusten kanssa.

Taulukko 2.2. *Lentotuhkan alkuainekoostumus. Muokattu lähteestä (Kinnarinen ym. 2019)*

Alkuaine	C	O	Na	S	Cl	K	Yhteensä
Pitoisuus (paino-%)	4,0	39,9	30,6	20,7	0,7	4,2	100,1

Taulukosta nähdään, että lentotuhka koostuu pääasiassa hapesta noin 40 %, natriumista noin 31 % ja rikistä noin 21 %. Kaliumia, joka on tämän työn kannalta merkittävä aine, esiintyy 4,2 %. Lentotuhka sisältää myös raskasmetalleja, kuten sinkkiä, kadmiumia ja lyijyä, mikä korostaa sen hallitun käsittelyn tärkeyttä (Quina ja Pinheiro 2020; Kinnarinen ym. 2019).

Lentotuhkan rakennetta voidaan jakaa sen partikkelien koon mukaan ja eri tutkijoilla on hieman erilainen näkemys tästä jaottelusta. E. Vakkilainen (2005, s. 8–6, 7, 8) on kirjassaan koonnut useamman lähteen kautta lentotuhkan jaon, jossa se jaetaan kolmeen osaan. Mikkanen (2000) mukaan savuhiukkaset (eng. fume particles) ovat halkaisijaltaan alle 5 µm, kulkeutuvat hiukkaset (eng. carryover particles) 5–500 µm ja keskikokoiset partikkelit (eng. intermediate size particles) yli 500 µm. Hiukkaset kokoluokassa 10µm-100µm ovat erityisen haitallisia soodakattilan tulistimille likaantumisen vuoksi (Hupa 2007).

Lentotuhkaa poistetaan tehokkasti ESP:n avulla, jotka pystyvät keräämään lähes 100 % kaikista hiukkasista (Lind ym. 2006; KnowPulp 2024c). Suurin osa lentotuhkasta palautetaan takaisin prosessikiertoon, usein mustalipeän joukkoon, mikä parantaa kemikaalien tasapainoa, erityisesti natriumin ja rikin osalta (Bajpai 2018, s. 438)(E. Vakkilainen 2005, s. 7–19). Kuitenkaan kaikkea lentotuhkaa ei kuitenkaan voida kierrättää, koska kaliumin ja kloorin rikastuminen prosessiin voi aiheuttaa kattilan korroosiota ja suolojen kerrostumista pinnoille, mitkä lyhentävät kattilan käyttöikää ja lisäävät kunnossapitokustannuksia (Bajpai 2008, s. 60–61)(Hupa 2007). Tämän vuoksi osa lentotuhkasta poistetaan prosessista. Poistettu tuhka voidaan hyödyntää esimerkiksi metsälannoitteena, mutta osa siitä päättyy myös kaatopaikoille (Bajpai 2010, s. 77).

2.6 Kaliumin rooli prosessissa ja vaikutukset sellutehtaan kokonaistoimintaan

Kalium on alkuaine, joka kuuluu alkalimetallien ryhmään ja jonka järjestysluku on 19. Kaliumilla on uloimmalla elektronikuorellaan yksi elektroni, mikä tekee siitä kemiallisesti erittäin reaktiivisen. Tämä johtuu sen uloimman elektronin suhteellisen alhaisesta ionisaatioenergiasta. (Tiecke 2011) Taulukossa 2.3 esitetään kaliumin tiheys, sulamis- ja kiehumispiste.

Kalium on maankuoren seitsemänneksi yleisin alkuaine, ja sen osuus maankuoren massasta on noin 2,6 %. Kalium on elintärkeä kaikille eliöille ja kasveille. Kasvit tarvitsevat

Taulukko 2.3. Yleistä kaliumista. Muokattu lähteestä (Tiecke 2011)

Ominaisuus	Arvo	Yksikkö
Tiheys	862	kg/m ³
Sulamispiste	64	°C
Kiehumispiste	774	°C

kaliumia fotosynteesiin, kun taas eliöissä se on keskeinen osa solukalvojen välistä viestintää. (Encyclopaedia Britannica 2024) Soodakattilan kalium tulee pääasiassa puusta, joka toimii sellun raaka-aineena (Hupa 2007; Jordan ja Bryant 1996). Kaliumia on mustalipeässä noin 2%, ja soodakattilan lentotuhkassa se kohoaa noin 4 %:iin (Hupa 2007). Pitoisuuksiin vaikuttavat kuitenkin sekä puulaji että maantieteellinen alue. Esimerkiksi pohjoismaiset havupuut sisältävät enemmän kaliumia kuin lehtipuut. Verrattuna Pohjois-Amerikan havupuihin, pohjoismaiset havupuut sisältävät keskimäärin 0,6 % enemmän kaliumia. (Tikka 2008, s. 18) Kalium esiintyy soodakattilassa pääasiassa kaliumkloridina (KCl) ja kaliumhydroksidina (KOH). Lisäksi se voi muodostaa muita kaliumsuoloja prosessiolosuhteista riippuen. Kaliumkloridi on erityisen ongelmallinen, koska se alentaa tuhkapölyn sulamislämpötilaa, mikä yhdessä kloorin kanssa lisää tuhkan tarttumista kattilan lämmönsiirtopinnoille ja aiheuttaa likaantumista. Tämä johtaa lämmönsiirtokykyyn heikkenemiseen ja savukaasujen virtausnopeuden kasvuun. (Jordan ja Bryant 1996)

Kaliumin ja kloorin yhteisvaikutus on erityisen ongelmallinen, koska tuhkapölyn alhaisempi sulamislämpötila johtaa kattilan lämmönsiirtopintojen likaantumiseen. Likaantuminen pienentää kaasunvirtausaluetta, mikä lisää painehäviötä ja savukaasun virtausnopeutta. (E. Vakkilainen 2005, s. 8–2) (Bajpai 2008, s. 60) (Karlemo, Engblom ja E. Vakkilainen 2023) Painehäviö on usein vakavampi ongelma kuin lämmönsiirron väheneminen, sillä se rajoittaa kattilan maksimikapasiteettia. Mikäli savukaasujen painehäviö kasvaa liian suureksi, kattilan käyttöä on rajoitettava tai se on pestävä, mikä lisää kunnossapitokustannuksia ja aiheuttaa käyttökatkoja (E. Vakkilainen 2005, s. 8–2)

Kaliumia on perinteisesti pidetty prosessissa inerttinä elementtinä, eli sillä ei ole merkittävää vaikutusta sellutehtaan prosesseihin, vaikka se voikin aiheuttaa haittaa kertyessään (Hart ym. 2010; Hupa 2007; Karlemo, Engblom ja E. Vakkilainen 2023; Kinnarinen ym. 2019). Tran ja Mao (2024) ovat kuitenkin tutkimuksessaan esittäneet, että kalium ei ole täysin inertti. Heidän mukaansa 98 % kaliumin yhdisteistä ovat aktiivisia prosessielementtejä, ja vain 2 % esiintyy inerteissa muodoissa, kuten kaliumkloridina. Tutkimuksen mukaan kaliumyhdisteiden poistaminen prosessista pakottaisi lisäämään natriumia mustalipeän kemiallisen tasapainon ylläpitämiseksi. Tämä havainto haastaa aiemmat käsitykset ja korostaa kaliumin merkitystä sellutehtaan kokonaisprosessissa. Koska kaliumin rooli prosessissa vaikuttaa sekä soodakattilan toimintaan että tuhkan käsittelyyn, asia vaatii lisää tutkimusta. Tällä voi olla merkittäviä vaikutuksia sellutehtaan kokonaistoimintaan ja

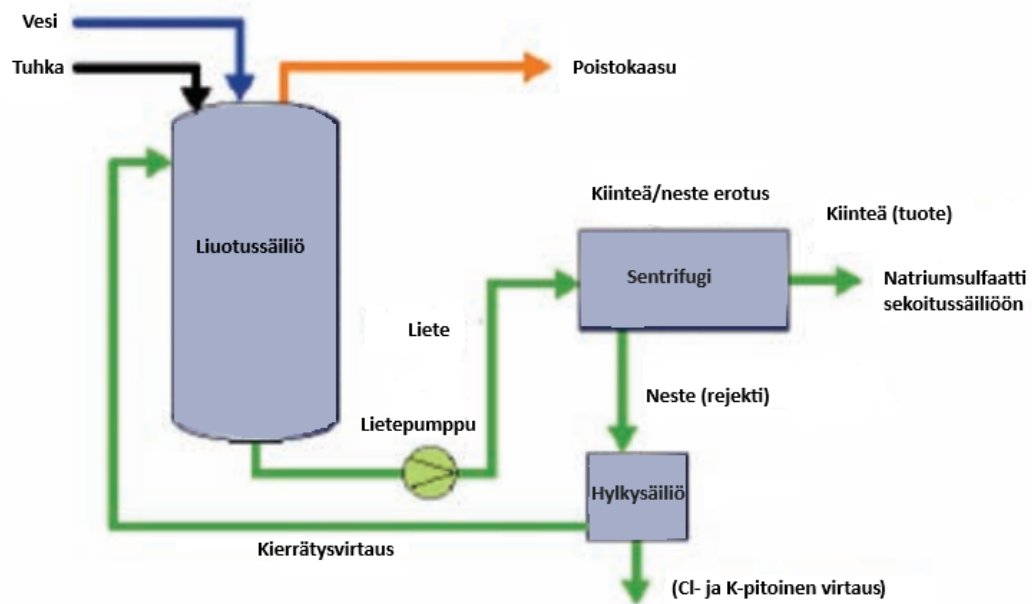
kemikaalikiertoon.

2.7 Kaliumin talteenotto

Kaliumin talteenotto on kriittinen osa soodakattilan toimintaa, ja tätä varten on kehitetty useita erilaisia teknologioita. Tran ja Earl (2004) ovat koonneet artikkelissaan yhteen kuusi erilaista kloorin ja kaliumin poistotekniikkaa, jotka perustuvat liuotukseen, haihdutukseen, jäädytyskiteytykseen ja ioninvaihtoon. Lisäksi Kinnarinen ym. (2016) tuovat esiin elektrodialyysin mahdollisuuden kaliumin talteenotossa. Tässä kappaleessa käsitellään yleisimmät teknologiat tarkemmin, kun taas muita menetelmiä käsitellään vain lyhyesti.

Kaikki edellä mainitut tekniikat käsittelevät ESP:stä saatua lentotuhkaa. Liuotus, haihdutuskiteytys ja jäädytyskiteytys perustuvat suolojen erilaisiin liukoisuusominaisuuksiin, kun taas ioninvaihdossa käytetään ioninvaihtohartseja, jotka sitovat tiettyjä ioneja liuoksesta. (Tran ja Earl 2004) Elektrodialyysia ei käsitellä tässä työssä tarkemmin, sillä menetelmä ei ole edennyt laboratoriotutkimuksia pidemmälle (Tran ja Earl 2004), ja lisäksi se on testeissä havaittu kalliiksi erityisesti esikäsitteilyvaatimustensa vuoksi (Rapp ja Pfromm 1998). Lentotuhkan poistaminen suoraan ilman käsitteilyä poistaa tehokkaasti kloorin ja kaliumin prosessista, mutta samalla menetetään natriumin ja sulfaattien kierrätysmahdollisuus.

Liuotus perustuu NaCl ja KCl korkeaan liukoisuuteen verrattuna lähes liukenemattomaan Na_2SO_4 . Ensimmäisessä vaiheessa ESP-tuhka yhdistetään lämpimään veteen liuotussäiliössä, jolloin muodostuu liete, joka sisältää sekä nestettä että kiinteitä hiukkasia. Liele ohjataan sentrifugiin tai suodattimeen, jossa kiinteä aines erotetaan ja palautetaan mustalipeän kiertoon. Neste palautetaan osittain liuotussäiliöön, ja osa otetaan pois prosessista kaliumin ja kloorin vähentämiseksi. (Hart ym. 2010; Tran ja Earl 2004) Liuotus voidaan tehdä myös kaksivaiheisena, jolloin toinen sentrifugointi parantaa Na ja K erotustehokkuutta (Subiaco ym. 2023). Pohjois-Amerikassa suoritetussa tutkimuksessa kaliumin poistotehokkuus oli 50 % ja kloorin 55 %, kun taas Brasiliassa Aracruz in tehtaan järjestelmä saavutti 82 % kaliumin ja 90 % kloorin poiston (Hart ym. 2010)(Gonçalves ym. 2008). Erotustehokkuus on ollut siis huomattavasti parempi Brasiliassa, kuin Pohjois-Amerikan tutkimuksissa. Prosessin kulku on havainnollistettu kuvassa 2.3, jossa esitetään liuotussäiliön, sentrifugin ja hylkysäiliön keskeiset toiminnot.

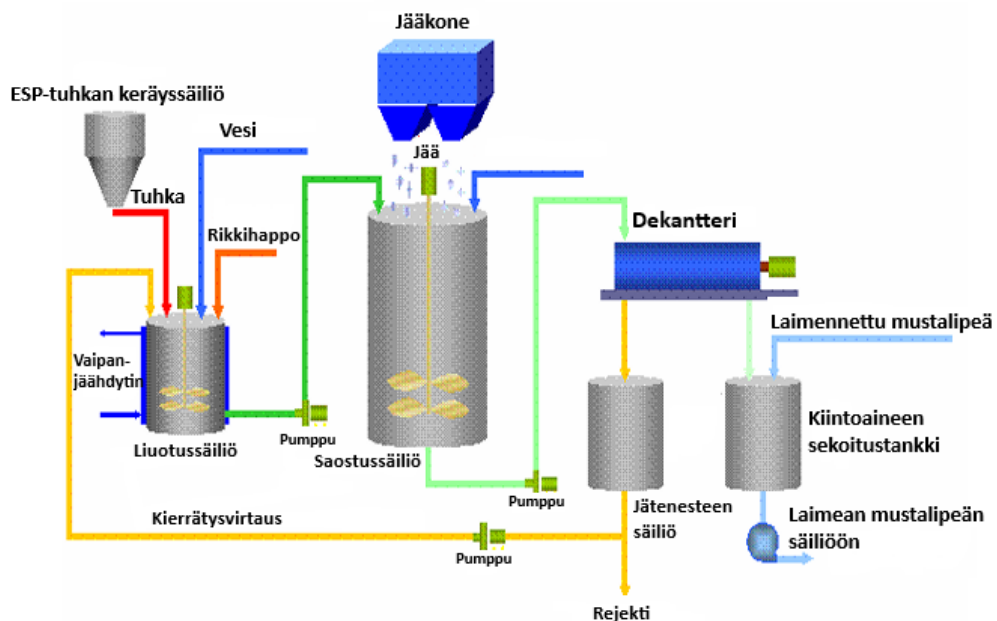


Kuva 2.3. Lentotuhkan liuotusjärjestelmä. Muokattu lähteestä (Gonçalves ym. 2008)

Haihdutuskiteytys perustuu suolojen, kuten NaCl, KCl ja Na_2SO_4 , erilaisiin liukoisuusominaisuuksiin. Prosessi hyödyntää erityisesti natriumsulfaatin heikkoa liukoisuutta verrattuna muihin suoloihin. Aluksi ESP-tuhka liuotetaan veteen tai kierrätettyyn prosessiveteen liuotussäiliössä, jossa saadaan aikaan suolapitoinen liuos. Tämä liuos ohjataan haihdutukseen, jossa vettä poistetaan lämmittämällä, mikä nostaa suolojen pitoisuuksia liuoksessa. Haihdutuksen aikana Na_2SO_4 kiteytyy ensimmäisenä, koska sen liukoisuus alenee nopeammin veden haihtuessa. Kiteytynyt Na_2SO_4 erotetaan ja puhdistetaan, minkä jälkeen se palautetaan mustalipeäkiertoon kemikaalien talteenoton tehostamiseksi. Jäljelle jäävä liuos sisältää klooria ja kaliumia, ja se ohjataan osittain takaisin haihdutuskiertoon pitoisuuksien hallitsemiseksi. Osa liuoksesta poistetaan kokonaan prosessista kloorin ja kaliumin määrän vähentämiseksi. (Tran ja Earl 2004) Prosessi kuluttaa enemmän energiaa kuin esimerkiksi liuotus, sillä haihdutus vaatii höyryä veden poistamiseksi. Tämä lisää tehtaan energiankulutusta, mutta haihdutusprosessi tuottaa samalla matalalämpöistä höyryä, jota voidaan hyödyntää muissa tehtaan prosesseissa, kuten lämmityksessä tai kuivauksessa. (Subiaco ym. 2023) Haihdutuskiteytyksen tehokkuus on korkea: menetelmällä saavutetaan jopa 90 % kloorin ja 89 % kaliumin poistotehokkuus (Tran ja Earl 2004).

Jäädytyskiteytys on jatkuvatoiminen Japanissa hyödynnetty prosessi, joka on suunniteltu erityisesti kloorin ja kaliumin poistamiseen soodakattilan lentotuhkasta. Menetelmä hyödyntää suolojen, kuten natriumsulfaatin, natriumkloridin ja kaliumkloridin, liukoisuusominaisuuksia lämpötilan laskiessa. Prosessin ydin on natriumsulfaatin kiteytyminen alhaisessa lämpötilassa, mikä mahdollistaa natriumin tehokkaan talteenoton sekä kloorin ja kaliumin

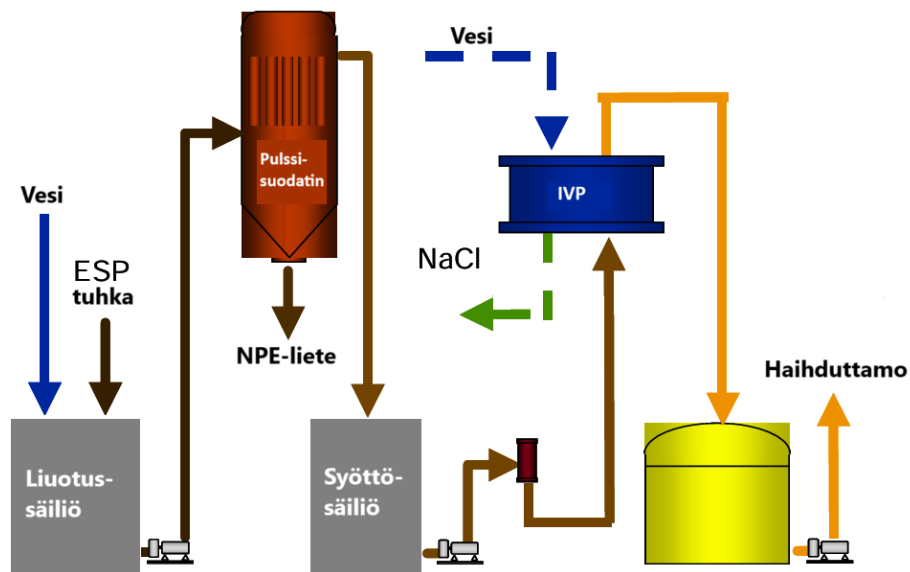
poistamisen prosessista. Jäädystyskiteytyksen alussa ESP-tuhka liuotetaan veteen tai kiertettyyn prosessiveteen liuotussäiliössä. Liuoksen lämpötila pidetään noin 40-45 °C:ssa, mikä maksimoi natriumsulfaatin, natriumkloridin ja kaliumkloridin liukoisuuden. Mikäli tuhka sisältää merkittäviä määriä natriumkarbonaattia, prosessiin voidaan lisätä rikkihappoa sen muuttamiseksi natriumsulfaattimuotoon. Tämä vähentää natriumin hävikkiä ja parantaa kemikaalien talteenottoa, mutta vaihe ei ole välttämätön, jos natriumkarbonaattia on vain vähän. Seuraavassa vaiheessa liuosta jäähdytetään jäädystysjärjestelmässä, ja lämpötila lasketaan noin 15 °C:seen. Alhaisempi lämpötila aiheuttaa natriumsulfaatin kiteytymisen dekahydraattimuodossa ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Kiteytynyt natriumsulfaatti voidaan erottaa liuoksesta dekantoinnin tai suodatuksen avulla, ja se palautetaan mustalipeän kiertoon prosessin kemikaalitasapainon ylläpitämiseksi. Jäljelle jäänyt liuos, joka sisältää klooria ja kaliumia, ohjataan hylkysäiliöön tai jätevedenkäsittelyyn. Osa liuoksesta voidaan myös kierrättää takaisin liuotussäiliöön pitoisuuksien hallitsemiseksi. Jäädystyskiteytys on erittäin tehokas menetelmä, sillä sillä saavutetaan jopa 75 prosentin kaliumin ja 90 prosentin kloorin poistotehokkuus. Jäädystyskiteytyksen etuna on, että se ei vaadi korkeita lämpötiloja, mikä tekee siitä energiatehokkaamman verrattuna esimerkiksi haihdutuskiteytykseen. Jäähdytyksen energiantarve, erityisesti jäähdytysjärjestelmien tai jään lisäämisen muodossa, voi kuitenkin lisätä kokonaisenergian kulutusta. (Tran ja Earl 2004) Kuvassa 2.4 esitetään jäädystyskiteytyksen prosessikaavio, joka havainnollistaa menetelmän päävaiheet. Kuvan järjestelmä Mitsubishin suunnittelema ja niitä on 2000-luvun alussa ollut kuusi käytössä Japanissa eri sellutehtailla.



Kuva 2.4. Lentotuhkan jäädystyskiteytys. Muokattu lähteestä (Tran ja Earl 2004)

Ioninvaihto hyödyntää ioninvaihtohartsien kykyä sitoa ja vapauttaa tiettyjä ioneja liuoksesta, mikä mahdollistaa erittäin korkean erotustehokkuuden. Ioninvaihtoprosessi alkaa lentotuhkan liuottamisella veteen, jolloin tuhkan sisältämät suolat siirtyvät liuokseen. Liuos suodatetaan, jotta kiinteät aineet voidaan erottaa, mikä estää ioninvaihtohartsien likaantumisen ja varmistaa niiden tehokkuuden sekä pitkän käyttöiän. Ioninvaihtoprosessi alkaa ESP-tuhkan liuottamisella veteen. Tämä vaihe siirtää tuhkan sisältämät suolat liuokseen, jonka jälkeen liuos suodatetaan, jotta mahdolliset kiinteät aineet voidaan poistaa. Suodatus on kriittinen vaihe, sillä se estää ioninvaihtohartsien likaantumisen, mikä voisi heikentää niiden tehokkuutta ja lyhentää niiden käyttöikää. Suodatettu vesituhkaliuos ohjataan ensimmäiseen ioninvaihtoyksikköön, jossa keskitytään kloorin poistamiseen. Ioninvaihtohartsit sitovat kloorin, ja lopputuotteena syntyy natriumkloridia sisältävä liuos. Tämä liuos voidaan joko kierrättää takaisin prosessiin tai käsitellä erikseen. Seuraavassa vaiheessa liuos ohjataan toiseen ioninvaihtoyksikköön, jossa keskitytään kaliumin poistamiseen. Kaliumin erottaminen tapahtuu lisäämällä natriumhydroksidia, jolloin muodostuu natrium- ja kaliumhydroksidia sisältävä liuos. Ioninvaihdolla voidaan saavuttaa erittäin korkea erotustehokkuus. (C. Brown ym. 1998)(Tran ja Earl 2004) Kaliumin poistotehokkuus voi olla 80-85 % (Laitetoimittaja 2024) , ja kloorin osalta saavutetaan jopa 97 % prosentin poistotehokkuus. Ioninvaihtoteknologian keskeinen ero muihin teknologioihin on natriumin palauttaminen nestemäisessä muodossa. Toisin kuin muut menetelmät, jotka palauttavat natriumin lietteenä tai kiteenä, ioninvaihto lisää haihduttamon kapasiteetin käyttöä. Mikäli sellutehtaalla on haihduttamossa ylimääräistä kapasiteettia, lisätoimenpiteitä ei tarvita. Sen sijaan, jos haihduttamon kapasiteetti on riittämätön, prosessi voi edellyttää investointeja haihduttamon laajentamiseen. (Tran ja Earl 2004)

Kuvassa 2.5 esitetään ioninvaihtoprosessi kloorin osalta. Jos prosessi sisältää myös kaliumin käsittelyn, kaliumpitoinen liuos ohjataan erityisesti kaliummodifioituun ioninvaihtohartsiin. Tällöin prosessiin lisätään NaOH-liuosta, jonka avulla muodostuu NaOH-/KOH-pitoinen liuos. Jäännöstuotteina syntyvät Na_2SO_4 ja Na_2CO_3 siirretään edelleen haihduttamoon jatkokäsittelyä varten. Tämä vaihe täydentää prosessia, jossa hallitaan sekä kloorin että kaliumpohjaisten aineiden kierrätystä ja talteenottoa tehokkaasti.



Kuva 2.5. Ioninvaihtoprosessi kloorille. Muokattu lähteestä (Tran ja Earl 2004)

Käytössä olevat prosessit perustuvat K ja Cl pitoisen liuoksen johtamiseen jäteveden-puhdistamolle. Tämä liuos sisältää runsaasti suoloja, mikä aiheuttaa korkeaa sähköistä johtavuutta ja saattaa heikentää biologisen jätevedenkäsittelyn tehokkuutta. Liuoksen koostumusta on seurattava tarkasti ja pyrittävä pitämään se mahdollisimman tasalaatuisena, sillä äkilliset kuormituspiikit aiheuttavat merkittävimmät haitat jätevedenkäsittelyprosessissa. (Mata ym. 2019)

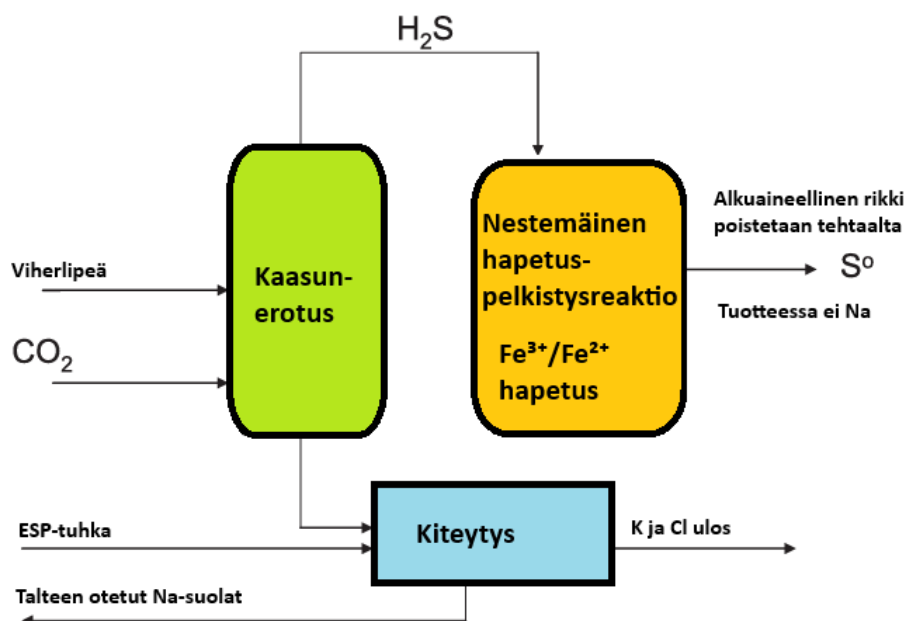
Taulukko 2.4. Lentotuhkan käsittelyteknologioiden vertailu kaliumin talteenoton näkökulmasta. Muokattu lähteestä (Subiaco ym. 2023)

Teknologia	Poistotehokkuus Cl %	Poistotehokkuus K %
Liuotus	61	61
Kaksi vaiheinen liuotus	71	71
Haihdutuskiteytys	90	89
Jäädutyskiteytys	90	75
Ioninvaihto (PDP)	97	80-85

Taulukkoon 2.4 on koottu eri käsittelyteknologioiden poistotehokkuudet kloorin ja kaliumin osalta. Liuotuksen, kaksivaiheisen liuotuksen, haihdutuskiteytyksen, jäädutyskiteytyksen ja ioninvaihton poistotehokkuudet on esitetty prosenteissa. Kaliumin poistossa tehokkain menetelmä on haihdutuskiteytys, jonka saanto on 90 %. Sen sijaan pelkkään liuotukseen

perustuva menetelmä on vähiten tehokas, saavuttaen vain 61 % poistotehokkuuden. Kloorin poistossa parhaimman tuloksen tarjoaa ioninvaihto, jonka poistotehokkuus on 97 %, kun taas heikoin tulos saavutetaan liuotuksella, jonka tehokkuus on 61 %.

Edellä mainittujen lisäksi E. J. Välimäki, K. B. Sirén ja Hamaguchi (2015) ovat kehittäneet uuden menetelmän, jolla voidaan käsitellä tehokkaasti kaliumia, muita inerttejä aineita sekä kemikaalikierrossa merkityksellistä rikkiä. Tämän teknologian avulla mainitut aineet voidaan poistaa samanaikaisesti, samalla vähentäen natriumin hävikkiä. Prosessi alkaa vetysulfidin (H_2S) poistamisella viherlipeästä strippauksen avulla. Poistettu H_2S hapetetaan tämän jälkeen nestemäisessä hapetus-pelkistysreaktiossa, jolloin se muuttuu alkuaineelliseksi rikiksi, joka poistetaan prosessista erikseen. Lopuksi viherlipeä yhdistetään ESP:n tuhkaan, ja yhdistelmälle suoritetaan haihdutuskiteytys, minkä avulla natriumsaannot saadaan talteen, kun taas kalium ja kloori poistuvat prosessista. Tämän uuden teknologian etuna on vähentynyt ympäristökuorma, sillä prosessissa syntyy vähemmän jätevedenpuhdistamolle ohjattavaa ESP-tuhkaa. Pilottilaitoksella tehty testi oli onnistunut, sillä sen avulla voitiin merkittävästi vähentää natriumin hävikkiä ja tehostaa kaliumin talteenottoa. Kuvassa 2.6 on esitetty prosessin kulku selkeytettynä.



Kuva 2.6. Uusi menetelmä kloorin ja kaliumin poistolle lentotuhkasta. Muokattu lähteestä (E. Välimäki ja K. Sirén 2013).

Näiden eri teknologioiden vertailu osoittaa, että haihdutuskiteytys on tehokkain menetelmä soodakattilan lentotuhkan kaliumin ja kloorin poistoon, sillä se saavuttaa 90 % erotustehokkuuden. Haihdutuskiteytyksen vahvuutena on sen korkea poistoaste, mutta menetelmä

on energiankulutuksen kannalta vaativa, sillä se edellyttää huomattavaa höyryn käyttöä. Liutus taas on yksinkertaisempi ja vähemmän energiasaastainen vaihtoehto, mutta sen erotustehokkuus jää selvästi heikommaksi, noin 61 prosenttiin. Kaksivaiheinen liutus parantaa yksivaiheisen liuotuksen tuloksia, mutta ei silti saavuta haihdutuskiteytyksen tasoa. Jäädytyskiteytys on puolestaan tehokas menetelmä, joka saavuttaa 75 % erotustehokkuuden kaliumin poistossa. Tämä prosessi ei vaadi korkeita lämpötiloja, mutta edellyttää jäähdytystä, mikä vaikuttaa energiankulutukseen. Ioninvaihto on tehokas menetelmä, joka hyödyntää ioninvaihtohartsien kykyä sitoa ja vapauttaa ioneja, saavuttaen 80–85 % kaliumin poistotehokkuuden. Menetelmän suurin haaste on haihduttamon kapasiteettivaatimus, sillä natrium palautetaan prosessiin nestemäisessä muodossa, mikä voi rajoittaa sen soveltuvuutta ilman kapasiteetin lisäyksiä. E. J. Välimäki, K. B. Sirén ja Hamaguchi (2015) kehittämä uusi teknologia yhdistää useita käsittelyvaiheita ja tarjoaa kokonaisvaltaisen ratkaisun. Sen avulla voidaan vähentää ESP-tuhkan aiheuttamaa ympäristökuormitusta ja samalla saavuttaa hyvä natriumin palautus sekä tehokas kaliumin ja kloorin poisto. Tämä teknologia edustaa lupaavaa lähestymistapaa ympäristöystävälliseen ja resurssitehokkaaseen tuhkan käsittelyyn, mutta vaatii vielä jatkotutkimuksia toteutukseen.

3. LENTOTUHKAN KALIUMIN HYÖTYKÄYTTÖKOHTEET

Tässä luvussa tarkastellaan lentotuhkan kaliumin olemassa olevia ja mahdollisia tulevia hyötykäyttökohteita. Ensimmäisessä kappaleessa keskitytään lentotuhkan hyötykäyttöön ilman kaliumin eristämistä erilleen, erityisesti teollisiin sovelluksiin. Toisessa kappaleessa käsitellään kaliumin käyttöä teollisuudessa yleisesti ja pohditaan mahdollisia uusia innovaatioita, joissa kaliumia voisi hyödyntää. Tämän jälkeen tarkastellaan kaliumin ja tuhkan käyttöä koskevaa lainsäädäntöä ja sen vaikutuksia hyödyntämismahdollisuuksiin. Lopuksi käsitellään lentotuhkan käsittelystä syntyvän rejektiveden hallintaa ja analysoidaan teknologioita, joiden avulla kalium voidaan erottaa talteen myöhempää käyttöä varten.

3.1 Lentotuhkan hyötykäyttökohteet

Lentotuhkaa on perinteisesti poistettu kalium- ja klooripitoisena liuoksena jätevedenpuhdistamoille tai viety kaatopaikoille, mutta viime vuosina sen hyötykäyttöä on pyritty edistämään kiertotalouden edistämiseksi. Lentotuhkan käyttömahdollisuuksia on kehitetty useilla eri aloilla, vaikka osa näistä sovelluksista on vielä laboratoriovaiheessa. Käyttökohteita rajoittaa lentotuhkan koostumuksen vaihtelu, joka riippuu käytetystä puuraaka-aineesta ja tuotantolaitoksen sijainnista, mutta yleisimpiä hyödyntämistapoja ovat käyttö rakennusmateriaalina, geotekniikassa, ympäristön kunnostuksessa sekä maataloudessa (Quina ja Pinheiro 2020).

Rakennusmateriaalina lentotuhkaa on hyödynnetty erityisesti betonin ja geopolymeerituotteiden valmistuksessa. Esimerkiksi lentotuhkan ja soodakattilan pohjatuhkan seosta on käytetty telapuristetun betonin valmistuksessa varastojen lattioihin, ja geopolymeeribetonissa lentotuhka on korvannut jopa 10 % käytetystä sementistä. Muita potentiaalisia sovelluksia, kuten geopolymeerilaastit ja klinkkerin tuotanto, on tutkittu, mutta ne ovat toistaiseksi kehitysvaiheessa. (Quina ja Pinheiro 2020) Lentotuhkan käyttö sementtiteollisuudessa on kuitenkin rajallista, sillä soodakattilan lentotuhka eroaa ominaisuuksiltaan kivihiilen poltosta syntyvästä lentotuhkasta, joka soveltuu paremmin tähän tarkoitukseen. (KnowPulp 2024d)

Geotekniikassa lentotuhkaa on hyödynnetty erityisesti kaivosteollisuudessa kaivosten täyttömateriaalina sekä heikentyneiden maiden kunnostuksessa, jossa laboratoriotutkimukset ovat osoittaneet lupaavia tuloksia (Quina ja Pinheiro 2020). Lisäksi lentotuhka on osoittau-

tunut tehokkaaksi materiaaliksi metsäteiden pohjan stabiloinnissa. Stabiloitu tienpohja on todettu jäykemmäksi ja vähemmän veden läpäiseväksi, mikä parantaa teiden kestävyyttä ja vähentää kunnossapitotarpeita. (Arm ym. 2014)

3.2 Kalium teollisuudessa

Kaliumilla on laaja käyttökirjo monilla teollisuudenaloilla, ja sen merkitys on ollut huomattava jo vuosisatojen ajan. Alun perin potaskana tunnettu kaliumia sisältävä yhdiste oli keskeinen raaka-aine lasin, saippuan ja räjähteiden valmistuksessa (Schultz ym. 2000, s. 640). 1600- ja 1700-luvuilla Amerikan siirtokunnat nousivat merkittäväksi puutuhkan tuottajaksi, ja potaska oli tärkein kemiallinen tuote, joka siitä saatiin (Ciceri, Manning ja Allanore 2015). 1800-luvulla löydettiin kaliumin merkitys lannoitteissa, ja vuonna 1861 Adolph Frank perusti maailman ensimmäisen kaliumsuoloja käsittelevän lannoitetehtaan. Tämä avasi tien uuden teollisuudenalan kehittymiselle, ja ala kasvoi nopeasti kaliumin ympärille. (Schultz ym. 2000, s. 640)

Kaliumhydroksidia (KOH) on tärkeä ja monikäyttöinen raaka-aine, jonka vuosittainen käyttömäärä on noin 700 – 800 tuhatta tonnia. Sen puhdasta muotoa hyödynnetään erityisesti kemikaali- ja lääkeaineteollisuudessa, kun taas teollisuuslaatuista KOH:ta käytetään pesuaine- ja lasiteollisuudessa sekä lähtöaineena monille kaliumsuoloille. KOH valmistetaan nykyään lähes yksinomaan KCl-elektrolyysillä. Aiemmin tärkein valmistusmenetelmä oli elohopeaprosessi, jonka avulla saatiin 50-prosenttista puhdasta KOH-liuosta. Elohopeaprosessi kuitenkin vaati erittäin puhdasta KCl-vettä, sillä raskasmetallien pienetkin määrät vaaransivat prosessin toiminnan. Lisäksi elohopean ympäristövaikutukset ovat merkittävän haitallisia. Nykyisin kaliumhydroksidi valmistetaan ympäristöystävällisemmän kalvoprosessin avulla. (Schultz ym. 2000, 695–696)

Kaliumhydroksidin puhtainta muotoa käytetään muun muassa kemikaali- ja lääkeaineteollisuudessa. Teollisuuslaatuista KOH:ta käytetään muun muassa pesuaine- ja lasiteollisuudessa ja lähtöaineena monelle eri kaliumsuolalle. Kaliumhydroksidia valmistetaan lähes pelkästään KCl-elektrolyysillä ja ennen tärkein prosessi oli elohopeapohjainen, koska sen avulla saatiin 50% puhdas KOH-liuos. Toisaalta elohopeaprosessi vaatii toimiakseen puhdasta KCl-vettä ja pienetkin raskasmetalli määrät vaaransivat prosessin toimivuuden, ja elohopea on voimakkaasti ympäristölle haitallinen. (Schultz ym. 2000, s. 695–696)

Kaliumkarbonaatti (K_2CO_3) on merkittävä teollisuuden raaka-aine, jota käytetään pääasiassa lasiteollisuudessa, mutta myös suuria määriä kaliumsilikaatin valmistuksessa. Lisäksi K_2CO_3 toimii lähtöaineena monille orgaanisille ja epäorgaanisille kaliumsuoloille, joita hyödynnetään erilaisissa kuivaus- ja neutralointiaineissa. Elintarviketeollisuudessa kaliumkarbonaattia käytetään kohotusaineena sekä esimerkiksi rusinoiden kuivaamisessa. K_2CO_3 voidaan valmistaa useilla eri tavoilla, mutta puhtain ja tärkein valmistusmenetelmä perustuu elektrolyytisesti tuotetun KOH-liuoksen reaktioon CO_2 -pitoisten kaasujen kanssa.

Saatu liuos haihdutetaan ja kiteytetään, jolloin muodostuu kiinteää kaliumkarbonaattia. Vaihtoehtoisesti K_2CO_3 voidaan valmistaa leijukerrosreaktorissa, jossa KOH-liuos syötetään ylhäältä reaktoriin ja annetaan reagoida CO_2 :n kanssa. Karbonisaatio ja kalsinointi tapahtuvat samassa reaktorissa, ja lopputuloksena syntyy K_2CO_3 -rakeita, jotka seulotaan jatkokäyttöä varten. Vaikka tällä menetelmällä tuotettu K_2CO_3 ei ole yhtä puhdasta kuin haihdutus- ja kiteytysmenetelmällä valmistettu tuote, sen investointi- ja tuotantokustannukset ovat huomattavasti alhaisemmat, mikä tekee siitä houkuttelevan vaihtoehdon teollisuuden tarpeisiin. (Schultz ym. 2000, s. 696–700)

Suomessa kaliumin hyödyntäminen keskittyy pääosin lannoiteteollisuuteen. Yara operoi kolmea lannoitetehdasta Uudessakaupungissa, Kokkolassa ja Siilinjärvellä. Kokkolassa tuotetaan kaliumsulfaattia (K_2SO_4) muiden tehtaiden tyyppi, fosfori, kalium-lannoitteisiin (NPK-lannoitteisiin). (Yara 2017) K_2SO_4 valmistetaan Kokkolassa Mannheimin prosessina, jossa KCl reagoi rikkihapon (H_2SO_4) kanssa korkeassa lämpötilassa muodostaen K_2SO_4 ja sivutuotteena kloorivetykaasua (HCl). Reaktiossa syntyvä K_2SO_4 jäähdytetään, jonka jälkeen se jälkikäsitelyssä seulotaan, ja karkea osuus murskataan. Sivutuotteena syntyvä HCl pestään ja jäähdytetään, minkä jälkeen HCl imeytetään veteen 33 % suolahapoksi. (Schultz ym. 2000)

Kaliumin kysyntää maailmanmarkkinoilla mitataan usein kaliumoksidin (K_2O) muodossa, ja 70 % kaikesta tuotannosta menee lannoiteteollisuuden tarpeisiin. Vuonna 2019 maailman kaliumoksidin tuotantokapasiteetti oli noin 62 miljoonaa tonnia, josta 45 miljoonaa tonnia käytettiin lannoitteiden valmistuksessa ja loput 17 miljoonaa tonnia käytettiin muun teollisuuden käytössä. (United Nations 2019) Kaliumpohjaisten lannoitteiden maailmanmarkkinahinta on vaihdellut merkittävästi, ollen korkeimmillaan noin 1200 dollaria tonnilta (Cross ja Gruère 2023), mutta tällä hetkellä niiden hinta on noin 300 dollaria tonnilta (Mundi 2024). Suurin kaliumin tuottajamaa vuonna 2023 oli Kanada 13 miljoonalla tonnilla, seuraavana tulivat Venäjä ja Kiina (Statista 2024). Suurin kaliumpohjaisten lannoitteiden käyttäjämaa vuonna 2021 oli Kiina noin 8,2 miljoonalla tonnilla ja seuraavana tulivat Brasilia ja USA (Statista 2023). Suomessa ei ole omia kaliumvarantoja (T. J. Brown ym. 2016), ja näin se on täysin riippuvainen sen ulkomailta tuonnista.

Kaikki teollisuudenalat eivät kuitenkaan sovellu soodakattilan lentotuhkan sisältämän kaliumin hyödyntämiseen, koska tuhka sisältää raskasmetalleja ja muita epäpuhtauksia. Nämä tekevät siitä sopimattoman erityisesti lääke- ja elintarviketeollisuuden tarpeisiin, joissa vaaditaan korkeita puhtausstandardeja. Lentotuhkan kaliumin hyödyntäminen on kuitenkin mahdollista matalamman puhtausvaatimuksen sovelluksissa, kuten lannoitteiden ja joidenkin kemikaalien valmistuksessa. Näissä sovelluksissa lentotuhkan kalium voi toimia arvokkaana raaka-aineena ja edistää kiertotalouden tavoitteita, kunhan se käsitellään asianmukaisesti epäpuhtauksien poistamiseksi.

3.3 Tuhkan käyttöä ohjaava lainsäädäntö

Tuhkan hyötykäyttöä säätelee Suomessa joukko keskeisiä lakeja, jotka varmistavat, että käyttö tapahtuu turvallisesti ja ympäristöystävällisesti. Näitä lakeja ovat lannoite-, ympäristönsuojelu-, kemikaali- ja jätelaki. Lisäksi useita muita lakeja ja asetuksia liittyy aiheeseen epäsuorasti, mutta tässä käsitellään vain merkittävimmät säädökset.

Lannoitelaki 711 (2022) säätelee kaliumin ja muiden lannoitteissa käytettävien alkuaineiden puhtautta ja turvallisuutta. Lain tavoitteena on varmistaa, että lannoitteet eivät aiheuta haittaa ihmisille, eläimille tai ympäristölle. Se kattaa lannoitteiden koko elinkaaren valmistuksesta kuljetukseen ja käyttöön, ja perustuu EU:n direktiiveihin ja asetuksiin, jotka on sisällytetty Suomen kansalliseen lainsäädäntöön. Lannoitelakiin liittyvä Asetus 964 (2023) määrittelee tarkat enimmäispitoisuudet raskasmetalleille ja muille epäpuhtauksille eri lannoitteiden käyttökohteille. Esimerkiksi metsätuhkalannoitteessa sallitaan huomattavasti korkeammat raskasmetallipitoisuudet kuin orgaanisissa lannoitteissa. Kadmiumin osalta ero on suurin, sillä metsätuhkalannoitteessa sallittu pitoisuus voi olla jopa 17 kertaa korkeampi. Myös lyijyn ja nikkelin pitoisuudet ovat korkeampia metsätuhkalannoitteessa. Asetus säätelee lisäksi seleenin määrää, joka lannoitteissa saa olla enintään 15 grammaa hehtaarille vuodessa. Tämä rajoitus vaikuttaa lannoitteiden koostumukseen ja valmistusprosesseihin. Taulukko 3.1 havainnoillistaa lannoitteiden raskasmetallien enimmäispitoisuudet.

Taulukko 3.1. Eri lannoitteiden raskasmetallien enimmäispitoisuudet (Asetus 964 2023)

Alkuaine	Metsätuhkalannoite (Enimmäispitoisuus mg/kg ka.)	Epäorgaaninen lannoite (Enimmäispitoisuus mg/kg ka.)
Seleeni (Se)	10	10
Arseeni (As)	40	40
Elohopea (Hg)	1	1
Kadmium (Cd)	25	1,5
Kromi (Cr)	300	300
Kupari (Cu)	600	600
Lyijy (Pb)	150	100
Nikkeli (Ni)	120	70
Sinkki (Zn)	4500	1500

Ympäristönsuojelulaki 527 (2024) säätelee tuhkan käyttöä erityisesti maaperän ja vesistöjen suojelun näkökulmasta. Sen tavoitteena on estää ympäristön pilaantuminen ja varmistaa, että tuhkan hyödyntäminen on ympäristön kannalta turvallista. Laki asettaa vaatimuksia päästöjen hallinnalle ja ympäristöriskien arvioinnille, mikä on tärkeää esimerkiksi

silloin, kun tuhkaa käytetään maaperän parantamiseen tai lannoitteena.

Jätelaki 646 (2011) puolestaan määrittelee tuhkan jäteluonteen ja siihen liittyvät velvoitteet. Lain tavoitteena on edistää kiertotaloutta ja kestävämpää luonnonvarojen käyttöä. Vaikka tuhka luokitellaan lain mukaan jätteeksi, sen hyötykäyttö esimerkiksi lannoitteena ei edellytä ympäristölupaa, jos se täyttää lannoitelain vaatimukset. Tämä helpottaa tuhkan hyötykäyttöä tietyissä sovelluksissa ja kannustaa sen kierrättämiseen.

Lainsäädäntö asettaa myös rajoituksia tuhkan sisältämän kaliumin hyödyntämiselle, sillä puhtausvaatimukset ovat korkeat erityisesti lannoite- ja kemianteollisuuden tarpeisiin. Tuhkan raskasmetallipitoisuudet ja muut epäpuhtaudet voivat tehdä siitä soveltumattoman raaka-aineen ilman lisäkäsittelyä. Tulevaisuudessa on tärkeää seurata lainsäädännön muutoksia ja edistää tutkimusta uusista käsittelytekniikoista, jotka mahdollistaisivat kaliumin tehokkaamman hyödyntämisen. Esimerkiksi epäpuhtauksien poistamiseen kehitetyt teknologiat voivat avata uusia sovelluskohteita ja parantaa tuhkan arvoa kiertotaloudessa. Kaiken kaikkiaan lainsäädäntö muodostaa tukirangan tuhkan hyötykäytölle. Se ohjaa toimijoita noudattamaan ympäristönsuojelua ja turvallisuutta koskevia vaatimuksia, samalla kun se kannustaa kierrätykseen ja luonnonvarojen kestävään käyttöön. Tulevaisuudessa tavoitteena on löytää tasapaino ympäristönsuojelun ja resurssitehokkuuden välillä, erityisesti kaliumin osalta.

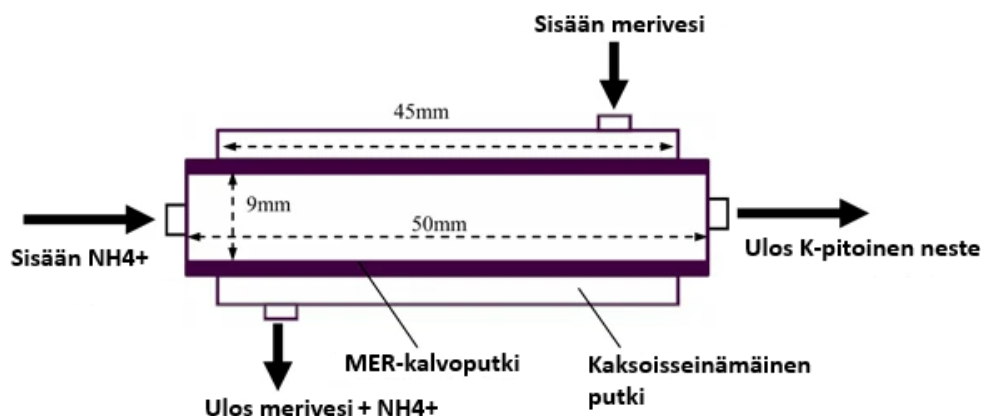
3.4 Kaliumin eristäminen lentotuhkan talteenoton rejektistä

Kaikissa aiemmin mainituissa lentotuhkan kaliumin talteenottoteknologioissa syntyy K- ja Cl-pitoista rejektivettä, joka ohjataan jätevesilaitokselle ilman, että siinä olevia yhdisteitä hyödynnettäisiin. Vaikka rejektin hyödyntämiseen ei ole tehty suoria tutkimuksia, kaliumin talteenottoa kaliumpitoisista nesteistä on tutkittu eri teollisuudenaloilla (Pan ym. 2024)(Zhong ym. 2017). Chen ym. (2018) on lisäksi tutkinut kaliumin eristämistä merivedestä merlinoiitti(MER)-zeoliittikalvojen avulla.

Pan ym. (2024) tutki kaliumin talteenottoa fosforiteollisuuden ESP-tuhkasta ionisten nesteiden avulla. Fosforin tuotannon sivutuotteena syntyvä ESP-tuhka sisältää noin 14 % kaliumia sekä vesiliukoisessa muodossa, kuten kaliumdivetyfosfaattina (KH_2PO_4), että liukenemattomana kaliumaluminosilikaattina (KAlSi_3O_8). Tutkimuksessa tuhka liuotettiin ioniseen nesteeseen, 1-metyylii-midatsoliumvetyfosfaattiin ($[\text{HMI}]\text{HSO}_4$), 35 – 65 °C:n lämpötilassa ja sähkövirran avulla. Optimaalisissa olosuhteissa saavutettiin 95,37 % kaliumin talteenotto 25 minuutissa, kun lämpötila oli 65 °C ja virrantiheys 30 mA/cm^2 . Talteenotettu kalium erotettiin liuoksesta kruunueettereiden avulla, jotka selektiivisesti sitovat kalumioneja. Lopuksi kalium saostettiin elektrolyytisesti metalliseksi kaliumiksi. (Pan ym. 2024) Tämä menetelmä osoittaa potentiaalia korkean erotustehokkuuden ja selektiivisyyden ansiosta.

Zhong ym. (2017) tutki kaliumin eristämistä liuotusmenetelmällä, käyttäen raaka-aineena sähkökaariunituhkaa (EAF). EAF-tuhkan pääkomponentit ovat mangaanioksidit (Mn_3O_4 , MnO , MnO_2), mangaanisilikaatti (MnSiO_3) ja piioksidi (SiO_2), kun taas kalium esiintyy liukenemattomana kaliumpermanganaattina ($\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$) ja liukoisena kaliumsulfaattina (K_2SO_4), muodostaen 22 % tuhkan kokonaismassasta. Liuotuksessa tuhka sekoitettiin veteen 30°C :n lämpötilassa, jolloin liukoiset kaliumsuolat siirtyivät liuokseen. Liuos suodatettiin ja kuivattiin kiteytyneiden kaliumsuolojen erottamiseksi. Tällä menetelmällä saavutettiin 88,2 % kaliumin talteenotto ja kiteiden K_2O -pitoisuus oli 65,25 %. (Zhong ym. 2017)

Meriveden kaliumin eristäminen MER-zeoliittikalvojen avulla perustuu kalvon selektiiviseen kykyyn vaihtaa kaliumioneja (K^+) ammoniumioneihin (NH_4^+). Ioninvaihdossa kaliumionit siirtyvät merivedestä kalvon toiselle puolelle, kun taas ammoniumionit siirtyvät vastakkaiseen suuntaan. Tämä tekee menetelmästä tehokkaan, sillä prosessi keskittyy erityisesti kaliumionien rikastamiseen samalla, kun se hylkii muita ioneja, kuten natriumia (Na^+), kalsiumia (Ca_2^+) ja magnesiumia (Mg_2^+). Kaliumin talteenottoprosentti merivedestä on tutkimuksen mukaan 32,8 %, mikä on merkittävä saavutus, kun otetaan huomioon, että meriveden alkuperäinen kaliumin pitoisuus on vain 0,038 %. Samalla muiden ionien, kuten natriumin, kalsiumin ja magnesiumin, hylkäysasteet ovat erittäin korkeat, ollen vastaavasti 93,4 %, 98,4 % ja 98,2 %. (Chen ym. 2018) Tämä korkea selektiivisyys tekee teknologian soveltamisesta houkuttelevan erityisesti tilanteissa, joissa halutaan erottaa kalium muita ioneja sisältävistä liuoksista. Vaikka menetelmä on lupaava, talteenotettu K^+ -rikastunut neste voi vaatia jatkokäsittelyä riippuen käyttökohteesta. Jatkotoimenpiteitä voivat olla esimerkiksi elektrolyysi, kiteytys tai kemiallinen saostus, jotta kalium saadaan kiinteään muotoon tai rikastettua edelleen teollisuuden vaatimusten mukaiseksi. Tekniikan toimintaperiaate havainnollistetaan kuvassa 3.1. Kuvassa näkyy, kuinka MER-zeoliittikalvon toisella puolella kulkee ammoniumionipitoinen liuos ja toisella puolella merivesi. Ioninvaihto tapahtuu kalvon läpi, jolloin kaliumioneja siirtyy merivedestä kalvon sisäpuolelle ja ammoniumioneja päinvastaiseen suuntaan.



Kuva 3.1. Kaliumin erotus merivedestä MER-zeoliittikalvoa hyödyntämällä. Muokattu lähteestä (Chen ym. 2018).

Taulukosta 3.2 on koottu aiemmin esitetyt tiedot rejektivedestä talteenotetun kaliumin erotustehokkuudesta. Liuotukseen, uuttoon ja elektrolyysiin perustuva prosessi on erotustehokkaimmillaan, mutta samalla teknisesti vaativin ja todennäköisesti myös eniten energiaa kuluttava ratkaisu. Pelkkä liuotuksen ja kuivauksen yhdistelmä on yksinkertaisempi ja saavuttaa silti hyvän poistotehokkuuden. MER-zeoliittikalvomenetelmä on tehokkuudeltaan heikoin, mutta sen etuna on yksinkertaisuus sekä se, että kyseistä teknologiaa on jo käytetty monissa erilaisissa sovelluksissa.

Taulukko 3.2. *Kaliumin talteenoton tehokkuus rejektivedestä.*

Teknologia	Poistotehokkuus K %
Liuotus, uutto ja elektrolyysi	95,4
Liuotus ja kuivatus	88,2
MER-zeoliittikalvo	32,8

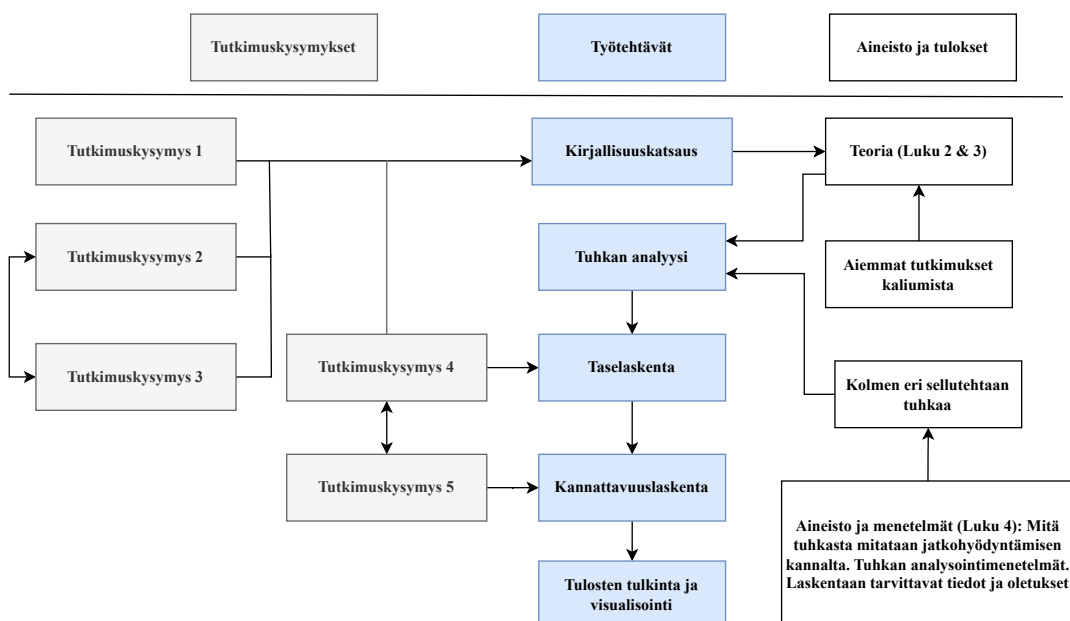
Näiden tutkimusten pohjalta voidaan arvioida, että lentotuhkan rejektiveden hyödyntämiseen on potentiaalia, vaikka suoria sovelluksia ei ole vielä kehitetty. Teknologioiden, kuten ionisten nesteiden, zeoliittikalvojen ja kiteytysmenetelmien, yhdistäminen voi mahdollistaa tehokkaamman kaliumin talteenoton tulevaisuudessa. Kokeelliset tulokset ovat lupaavia, ja pilottilaitoksilla tehtävät jatkotutkimukset ovat keskeisiä optimaalisimman prosessin kehittämiseksi. Nämä tutkimukset osoittavat, että kaliumin eristäminen ei rajoitu vain lentotuhkaan, vaan sillä on laajempaa potentiaalia eri teollisuudenaloilla.

4. AINEISTO JA MENETELMÄT

Tässä kappaleessa esitellään ensin tutkimusstrategia, joka perustuu aiemmin johdannossa esitettyihin tutkimuskysymyksiin ja -tavoitteisiin. Seuraavaksi kuvataan tutkimuksessa mukana olevat kolme suomalaista sellutehdasta, niiden soodakattilat sekä lentotuhkasta otetut näytteet. Näytteet kerättiin Suomen Soodakattilayhdistys ry:n kautta, ja ulkopuolinen akkreditoitu laboratorio analysoi ne käyttäen standardoituja menetelmiä. Saatujen analyysitulosten perusteella selvitetään lentotuhkan koostumus. Kappaleen lopuksi esitetään työn laskentaperusteet ja -menetelmät.

4.1 Tutkimusstrategia

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää, kuinka paljon kaliumia soodakattila tuottaa sellutehtaalla sekä arvioida tätä määrää hyödyntäen kaliumin mahdollisia käyttökohteita ympäristö- ja talousnäkökulmat huomioiden. Ensimmäisessä vaiheessa määritettiin kirjallisuuskatsauksen avulla, mitkä lentotuhkan parametrit ovat olennaisia kaliumin jatkokäytön kannalta. Analyysitulosten ja tehtyjen oletusten pohjalta lasketaan tuotetun kaliumin määrä. Laskennan perusteella tarkastellaan, onko tämä määrä taloudellisesti riittävä, jotta sen jatkojalostus olisi kannattavaa. Kuvassa 4.1 on esitetty tutkimussuunnitelma, jonka mukaan työtä on edistetty.



Kuva 4.1. Tutkimussuunnitelma.

Kuten kuvasta 4.1 ilmenee, työ voidaan jakaa selkeästi kahteen osioon:

1. **Kirjallisuuskatsaus**, jossa selvitetään soodakattilan toiminnot ja etsitään potentiaalisia kaliumin käyttökohteita.
2. **Laskentaosuus**, jossa hyödynnetään kirjallisuuskatsauksesta saatuja tietoja sekä tehtaiden lentotuhkaan liittyviä analyysituloksia kaliumin käytön potentiaalinen arvioimiseksi.

4.2 Työssä tutkitut tehtaات ja näytteenotto

Tutkimuksessa tarkastellaan kolmea suomalaista sellutehdasta, joissa tuotetaan sekä havu- että koivusellua. Näitä tehtaita kutsutaan jatkossa nimillä Tehdas A, Tehdas B ja Tehdas C. Taulukoissa on esitetty kunkin tehtaan sellun tuotantomäärä, käytetty puulaji ja sen kulutus, soodakattilaan syötettävän mustalipeän massavirta sekä tieto mahdollisesta lentotuhkan käsittelylaitteistosta. Mustalipeän tiheyden osalta kaikille tehtaalle käytetään yhden tehtaan antamaa arvoa, sillä muut tehtaات eivät ole toimittaneet tiheydelle erillistä arvoa.

Taulukko 4.1. Tehdas A:n raaka-aineet ja tuotantotiedot.

Tehdas A	Arvo
Sellun tuotantomäärä	1700 Adt/vrk
Käytettävä puulaji	Havupuut
Raakapuun kulutus	5,2 k-m ³ /Adt
Mustalipeän massavirta	43,25 kg/s
Mustalipeän tiheys	1395 kg/m ³
Kuiva-ainepitoisuus	78,3 %
Tuhkan käsittelylaitteisto	Ei käytössä

Taulukossa 4.1 kerrotaan taustatietoa laskennassa mukana olleesta Tehtaasta A. Tehdas tuottaa havusellua 1700 ilmakeuivan tonnin (Adt) verran vuorokaudessa, ja sillä ei ole käytössä tuhkan käsittelylaitteistoa.

Taulukko 4.2. Tehdas B:n raaka-aineet ja tuotantotiedot.

Tehdas B	Arvo
Sellun tuotantomäärä	1220 Adt/vrk
Käytettävä puulaji	Havupuut
Raakapuun kulutus	5,1 k-m ³ /Adt
Sellun tuotantomäärä	1700 Adt/vrk
Käytettävä puulaji	Koivu
Raakapuun kulutus	4,4 k-m ³ /Adt
Mustalipeän massavirta	26,5 kg/s
Mustalipeän tiheys	1395 kg/m ³
Kuiva-ainepitoisuus	73,7 %
Tuhkan käsittelylaitteisto	Ei käytössä

Taulukossa 4.2 kerrotaan taustatietoa laskennassa mukana olleesta Tehtaasta B. Tehdas tuottaa havu- ja koivusellua yhteensä hieman vajaa 3000 Adt:n verran vuorokaudessa, ja sillä ei ole käytössä tuhkan käsittelylaitteistoa. Tehtaalla on käytössä myös toinen soodakattila työssä käsitellyn kattilan lisäksi.

Taulukko 4.3. *Tehdas C:n raaka-aineet ja tuotantotiedot.*

Tehdas C	Arvo
Sellun tuotantomäärä	- Adt/vrk
Käytettävä puulaji	Havupuut
Raakapuun kulutus	- k-m ³ /Adt
Mustalipeän massavirta	34,9 kg/s
Mustalipeän tiheys	1395 kg/m ³
Kuiva-ainepitoisuus	78,3 %
Tuhkan käsittelylaitteisto	Ei käytössä

Taulukossa 4.3 esitetään lähtötiedot laskennassa mukana olleesta Tehtaasta C. Tehtaalta C ei saatu lähtöarvoja laskentaa varten, joten tehtaalle annettiin arvot Tehdas A:n ja Tehdas B:n välistä.

Lentotuhkanäytteet otettiin tehtaiden henkilöstön toimesta marraskuun 2024 alussa, ja ne toimitettiin ulkopuoliseen laboratorioon 12.–15.11.2024. Laboratoriossa määritettiin lentotuhkan alkuainepitoisuudet sekä mahdolliset raskasmetallit. Taulukossa 4.4 on listattu tutkitut parametrit ja analyysimenetelmät. Analyysissa käytetyt menetelmät (titrimetria, SCAN-standardit sekä happodigestio ICP-OES:lle ja CVAAS:ille) varmistavat tulosten luotettavuuden ja vertailukelpoisuuden alan käytäntöjen kanssa.

Taulukko 4.4. *Analyytit ja niiden analysointiin käytetyt menetelmät.*

Analyytti	Menetelmä
Cl ⁻	Titrimetrinen
SO ₄ ²⁻	Liuotus veteen. SCAN-N 6:85
CO ₃ ²⁻	SCAN-N 32:98, muokattu
OH ⁻	Titrimetrinen
Palamaton C	Sisäinen menetelmä
Na	Happodigestio ja ICP-OES
K	Happodigestio ja ICP-OES
S	Happodigestio ja ICP-OES
As	Happodigestio ja ICP-OES
Cd	Happodigestio ja ICP-OES
Ni	Happodigestio ja ICP-OES
Pb	Happodigestio ja ICP-OES
Cu	Happodigestio ja ICP-OES
Cr	Happodigestio ja ICP-OES
Zn	Happodigestio ja ICP-OES
Se	Happodigestio ja ICP-OES
Hg	CVAAS
O	Laskettu arvo

Titrimetristä menetelmää käytetään kloori- ja hydroksidi-ionipitoisuuden määrittämiseen lentotuhkasta. Analyysi aloitetaan liuottamalla lentotuhka tislattuun veteen. Saatu liuos titrataan happoa sisältävällä titrantilla, jota lisätään asteittain liuokseen. Kun tasapainopiste saavutetaan, mitataan titraukseen kulunut titrantin määrä. Näiden mittaustulosten perusteella voidaan laskea lentotuhkan ionipitoisuudet. (Harvey 2000, s. 391–400)

Sulfaattipitoisuus määritetään SCAN-N 6:85 -menetelmän mukaisesti. Menetelmässä lentotuhka liuotetaan ensin veteen, minkä jälkeen liuokseen lisätään asetonia ja formaldehydiä. Liuoksen pH säädetään arvoon 3 optimaalisia titrausolosuhteita varten. Lopuksi liuos titrataan lyijyperkloorattiliuoksella, jolloin muodostuu kiinteää lyijysulfaattia. Sulfaattipitoisuus saadaan laskettua titrauksessa kuluneen lyijyperkloraatin määrän perusteella. (Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee 1985)

Karbonaattipitoisuus määritetään SCAN-N 32:98 -menetelmän mukaisesti. Lentotuhkan

joukkoon lisätään suolahappoliuosta, jolloin lentotuhkassa oleva karbonaatti reagoi suolahapon kanssa muodostaen hiilidioksidia (CO_2). Vapautuva CO_2 kulkeutuu typpikaasun mukana pesupullon kautta absorptiokennoon. Pesupullossa puskuroitu hopeanitraattiliuos sitoo haihtuvat rikkiyhdisteet, minkä jälkeen CO_2 jatkaa absorptiokennoon. Absorptiokennossa CO_2 sitoutuu natriumhydroksidiliuokseen muodostaen natriumkarbonaattia, mikä alentaa liuoksen sähkönjohtavuutta. Sähkönjohtavuuden muutoksen avulla lasketaan lentotuhkan karbonaattipitoisuus. (Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee 1998)

Happodigestiossa lentotuhkanäyte käsitellään sopivalla hapolla tai happoseoksella. Menetelmän tavoitteena on hajottaa näytematriisi, poistaa liukenematon aines ja muuttaa näytteessä olevat analyytit liukoiseen muotoon, jotta ne voidaan mitata ICP-OES-menetelmällä (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). (Thakur, Ward ja González-Delgado 2021) ICP-OES perustuu näytteen analysointiin korkealämpöisessä plasmassa, jossa näyte hajotetaan yksittäisiksi atomeiksi. Viritystilassa olevat atomit ja ionit emittoivat ominaista valoa tietyillä aallonpituuksilla, jotka ovat kullekin alkuaineelle yksilöllisiä. Spektrometri havaitsee ja mittaa näiden aallonpituuksien intensiteetit, joiden perusteella lasketaan näytteen alkuainepitoisuudet (Yeung, Miller ja Rutzke 2017)

Kylmähöyry-atomiabsorptiospektrometriaa (CVAAS) käytetään lentotuhkan elohopeapitoisuuden määrittämiseen. Menetelmä perustuu elohopean pelkistämiseen alkuaineelliseksi (Hg^0), joka on helposti haihtuvaa. Vapautunut elohopea kulkeutuu kaasun mukana mittauslaitteeseen, jossa sen pitoisuus mitataan atomiabsorptiospektrometrillä. (Sanz-Medel ja Pereiro 2014, s. 123–124)

4.3 Tase- ja talouslaskenta

Työn laskenta on jaettu kuuteen vaiheeseen, jotka kattavat kaliumin muodostumisen, sen talteenoton analyysin ja taloudellisen arvion. Laskenta etenee vaihe vaiheelta yleisestä ja laajasta tarkastelusta kohti yksityiskohtaisempia ja spesifimpiä osia. Prosessin alussa keskitytään kaliumin kokonaismäärän selvittämiseen, ja sen pohjalta siirrytään talteenottomenetelmien arviointiin sekä taloudelliseen potentiaaliin. Tämä vaiheistus auttaa jäsentämään laskennan logiikkaa ja selkeyttää prosessiin liittyviä riippuvuuksia ja oletuksia.

Ensimmäisessä vaiheessa laaditaan kaliumin tase soodakattilalle selvittämällä, kuinka suuri osa poltetusta mustalipeästä päätyy lentotuhkaan. Laskennan lähtötietoina hyödynnetään laboratoriossa saatuja lentotuhkan alkuaineanalyysijä, kunkin tehtaan mustalipeän massavirtaa sekä Jordan ja Bryant (1996) tutkimustietoa, jonka mukaan noin 8 % poltetuista kiintoaineista päätyy lentotuhkaan. Kaikki laskelmat perustuvat oletukseen, että soodakattila toimii 100-prosenttisesti annetuilla parametreilla. Työssä ei siten huomioida esimerkiksi mustalipeän massavirran tai sen koostumuksen mahdollisia muutoksia.

Toisessa vaiheessa arvioidaan eri lentotuhkan talteenottomenetelmien tehokkuuden perusteella, kuinka paljon kaliumia on mahdollista saada talteen soodakattilasta. Tarkasteltavat menetelmät (liuotus, kaksivaiheinen liuotus, haihdutuskiteytys, jäädytyskiteytys ja ioninvaihto) on esitelty kappaleessa 2.7, ja niiden tehokkuudet on listattu taulukossa 2.4. Nämä tehokkuudet kerrotaan ensimmäisessä vaiheessa määritetyllä lentotuhkan vuorokautisella kaliumin määrällä, jolloin saadaan kunkin talteenottomenetelmän potentiaalinen päivittäinen kaliuminsaanto.

Kolmannessa vaiheessa otetaan huomioon erityisesti kaliumin talteenottoon kehitettyjen menetelmien tehokkuus, jotka on käsitelty kappaleessa 3.4. Näitä menetelmiä ovat MER-zeoliittikalvon käyttö, ionisiin nesteisiin perustuva talteenotto sekä liuotuksen tehostaminen. Teknologioiden tehokkuustiedot löytyvät taulukosta 3.2. Vaiheessa kaksi laskettu kaliumin päivittäinen saanto kerrotaan kunkin menetelmän tehokkuuden kanssa, jolloin saadaan menetelmäkohtainen potentiaalinen kaliumin saanto myyntiä varten. Kolmas vaihe on erillinen ja sisältyy työhön, mutta koska menetelmät ovat edelleen kehitysvaiheessa, niiden tuloksia käsitellään tässä yhteydessä vain lyhyesti.

Vaihe neljä sisältää lentotuhkan kaliumyhdisteiden arvioinnin, joka pohjautuu sekä Larson (2012) -tutkimuksen tuloksiin, että kunkin tehtaan lentotuhkasta tehtyihin elementaarianalyysiin. Vaiheessa 4 on laskettu syntyvien kaliumyhdisteiden määrät perustuen kaliumin jakautumiseen eri yhdisteisiin sekä kunkin yhdisteen molaarimassaan. Taulukossa esitetään syntyvän kaliumin jakautuminen kaliumhydroksidiksi, kaliumkloridiksi, kaliumkarbonaatiksi ja kaliumsulfaatiksi. Lisäksi on laskettu kunkin yhdisteen massa sekä massan osuus kokonaismassasta, mikä mahdollistaa syntyvien kaliumsuolojen tarkemman arvioinnin.

Vaiheessa neljä määritellään myös lentotuhkan kaliumyhdisteiden arvo jälleenmyynnissä: kussakin tehtaassa talteen saatavan kaliumin määrä (vaiheessa kolme) kerrotaan taulukon 4.5 mukaisilla kemikaalihinnoilla.

Taulukko 4.5. Kemikaalien hinnat (Business Analytiq 2025).

Kemikaali	Hinta (€/t)
KOH-hinta	660
KCl-hinta	349
K ₂ CO ₃ -hint	1338
K ₂ SO ₄ -hint	814

Viidennessä vaiheessa lasketaan jokaiselle tehtaalle eri skenaarioiden mukaiset vuosittaiset bruttotulot kaliumista. Laskelmissa oletetaan kunkin tehtaan huipunkäyttöajaksi 8000 tuntia vuodessa, ja tällä perusteella, yhdessä potentiaalisen kaliuminsaannon kanssa,

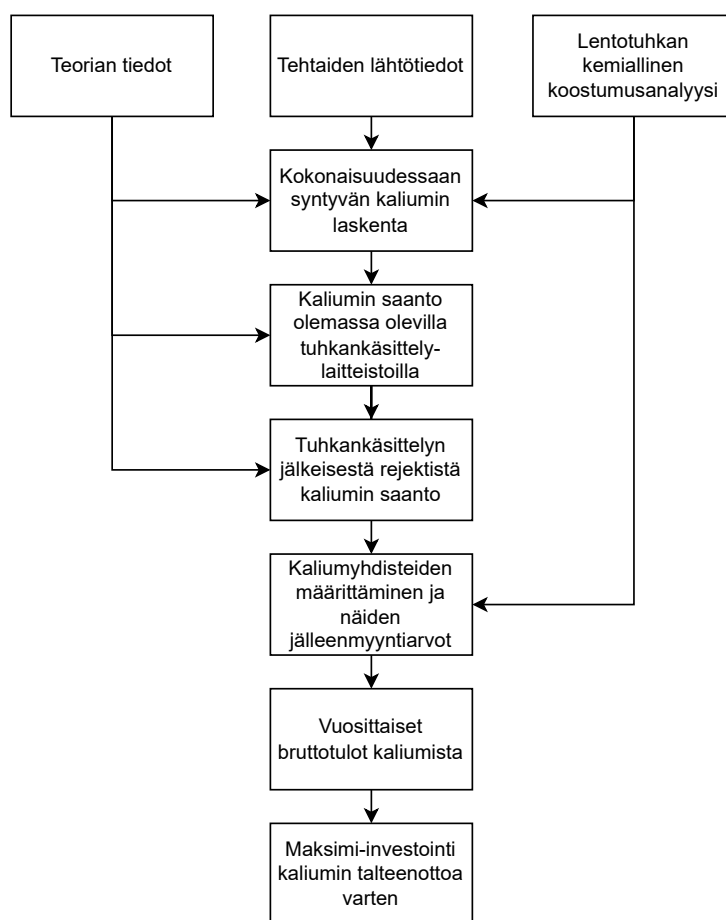
arvioidaan vuosittaiset bruttotulot. Lisäksi vaiheessa viisi tarkastellaan kaliumin lopullista saantoa 10 %:n saantojen välein, koska vaiheen kolme teknologiat ovat yhä kehitysvaiheessa. Näin saatuja tuloksia on tulevaisuudessa helpompi verrata eri skenaarioiden puitteissa.

Kuudennessa vaiheessa lasketaan maksimi-investointi kaliumin talteenottoa varten. Ensimmäiseksi toteutetaan tilaajan toivoma skenaario, jossa takaisinmaksuajaksi on asetettu kaksi vuotta ja diskonttokoroksi 7 %. Näiden avulla määritetään nettonykyarvon kaavaa hyödyntäen maksimi-investointi kaavalla 4.1

$$NNA = \sum_{t=1}^n \frac{K_t}{(1+r)^t}, \quad (4.1)$$

missä: NNA on maksimi-investointi, K_t on vuosittainen bruttomyynti, r on diskonttokorko ja t on aika vuosina.

Samaa kaavaa (4.1) hyödyntämällä lasketaan myös tapaus, jossa laitteiston käyttöiäksi oletetaan 10 vuotta ja kaliumista saadaan talteen 70 %. Koska muuttuvia kustannuksia ei ole toistaiseksi saatavilla, laskelma painottuu yksinomaan diskontattuihin tuottoihin, joihin laitteiston hankinta- ja kiinteät kulut suhteutetaan. Näin määritelty maksimi-investointi antaa viitteitä siitä, kuinka suuria investointikustannuksia voidaan tarvittaessa tehdä (esimerkiksi lainsäädännön vaatiessa) ilman, että tehtaalle aiheutuisi lisäkustannuksia kaliumin talteenotosta. Kyseinen tulos toimii ohjearvona investointien suunnittelussa ja päätöksenteossa.



Kuva 4.2. Laskennan vaiheet.

Kuvassa 4.2 esitetään laskennan eri vaiheet ja niiden keskinäiset riippuvuudet havainnollistavassa muodossa. Kuva auttaa lukijaa hahmottamaan kokonaisprosessin logiikan ja etenemisjärjestyksen vaihe vaiheelta. Laskentaprosessin perustana toimii kaliumin kokonaismäärän laskenta, joka on keskeisin vaihe, sillä sen tarkkuus määrittää suoraan muiden vaiheiden laskennan luotettavuuden.

Kaliumin kokonaismäärän laskennan tarkkuuteen vaikuttavat erityisesti lähtötietojen, kuten lentotuhkan kemiallisen koostumuksen ja mustalipeän massavirtojen tarkkuus sekä prosessissa tehdyt oletukset. Näihin oletuksiin kuuluu esimerkiksi soodakattilan oletettu 100-prosenttinen toimintatehokkuus, joka yksinkertaistaa laskentaa mutta ei välttämättä vastaa todellisia käyttöolosuhteita. Lisäksi kuvasta on havaittavissa, että myöhemmät vaiheet, kuten talteenottomenetelmien arviointi ja kaliumyhdisteiden jälleenmyyntiarvon laskenta, rakentuvat kokonaismäärän tarkkojen tulosten varaan.

5. TULOKSET

Tässä kappaleessa esitellään laboratoriosta saatujen lentotuhka-analyysien tulokset sekä niiden perusteella tehdyt jatkolaskelmat. Tuloksia havainnollistetaan taulukoilla, ja esitetyt arvot etenevät edeltävien vaiheiden tietojen pohjalta. Saatujen laskennallisten tulosten perusteella tehdään ehdotus kaliumin käyttökohteesta sekä arvioidaan, millaisia jatkotutkimustarpeita aiheeseen liittyy.

5.1 Lentotuhkan laboratorioanalyysit

Kymen ympäristölaboratorio suoritti testit tehtaiden A ja B lentotuhkasta aikavälillä 18.–29.11.2024 ja tehtaan C lentotuhkasta aikavälillä 13.–29.11.2024. Lentotuhkasta testattiin sen kemiallinen koostumus ja raskasmetallipitoisuus. Jokaiselle tehtaalle esitetään sen lentotuhkan kemiallinen koostumusanalyysi, josta ilmenee kunkin tehtaan SO_4^{2-} -, CO_3^{2-} -, Na-, Cl-, K- ja raskasmetallien pitoisuus.

Taulukko 5.1. Tehdas A:n lentotuhkan kemiallinen koostumusanalyysin tulokset.

Tehdas A lentotuhkan kemiallinen koostumusanalyysi	-	%
SO_4^{2-}	0,512	51,2
CO_3^{2-}	0,112	11,2
Na	0,317	31,7
Cl	0,0091	0,910
K	0,052	5,2
Raskasmetallit	0,00007	0,007
Yhteensä	1,0	100

Sulfaatti (51,2 %) muodostaa suurimman osan lentotuhkan aineosista, kuten taulukosta 5.1 nähdään. Työn kannalta merkittävää on kaliumin pitoisuus, joka on 5,2 %.

Taulukko 5.2. Tehdas B:n lentotuhkan kemiallinen koostumusanalyysin tulokset.

Tehdas B lentotuhkan kemiallinen koostumusanalyysi	-	%
SO ₄ ²⁻	0,57	57,0
CO ₃ ²⁻	0,053	5,3
Na	0,318	31,8
Cl	0,011	1,1
K	0,056	5,6
Raskasmetallit	0,00007	0,007
Yhteensä	1,0	100

Tehdas B:n lentotuhka muistuttaa koostumukseltaan (5.2) varsin paljon Tehdas A:ta, mutta sulfaattipitoisuus (57,0 %) on jonkin verran korkeampi. Tämän lisäksi kaliumin määrä on hieman suurempi (5,6 %) verrattuna Tehdas A:n lentotuhkaan (5,2 %).

Taulukko 5.3. Tehdas C:n lentotuhkan kemiallinen koostumusanalyysin tulokset.

Tehdas C lentotuhkan kemiallinen koostumusanalyysi	-	%
SO ₄ ²⁻	0,461	46,1
CO ₃ ²⁻	0,158	15,8
Na	0,326	32,6
Cl	0,0087	0,867
K	0,05	5,0
Raskasmetallit	0,00005	0,005
Yhteensä	1,0	100

Tehdas C:n lentotuhka on koostumukseltaan (5.3) samankaltainen kuin muissa tehtaissa, mutta sen sulfaattipitoisuus (46,1 %) on jonkin verran matalampi kuin muilla tehtailla. Lisäksi kaliumin määrä on hieman pienempi (5,0 %) kuin tehtailla A ja B.

Tehtaiden lentotuhkan kemiallinen koostumus on siis yleisesti ottaen varsin samanlainen. Tehdas B käyttää kuitenkin havupuun lisäksi koivua, mikä saattaa selittää pieniä poikkeamia. Erityisenä esimerkkinä tästä on Tehdas B:n pienempi karbonaattipitoisuus verrattuna Tehtaisiin A ja C, mitä voisi selittää koivun erilainen kemiallinen koostumus verrattuna pelkkään havupuuhun. Yhteenvetona voidaan todeta, että eroista huolimatta kaikkien tehtaiden lentotuhkat ovat rakenteeltaan pääasiassa sulfaattipitoisia ja sisältävät merkittävän määrän kaliumia, mikä on työn kannalta keskeinen tieto.

Jokaiselta tehtaalta analysoitiin samat raskasmetallipitoisuudet, ja tulokset ilmoitettiin milligrammoina raskasmetallia kiloa lentotuhkaa kohti. Raskasmetallien määrä määrittää merkittävästi sitä, millaisiin jatkokäyttökohteisiin lentotuhka ja siitä erotettu kalium soveltuvat. Esimerkiksi korkeat raskasmetallipitoisuudet voivat rajoittaa tuhkan käyttöä lannoitteena tai maanparannusaineena, kun taas alhaiset pitoisuudet avaavat laajempia hyödyntämismahdollisuuksia. Nämä pitoisuudet vaikuttavat siis ratkaisevasti myös tämän työn lopullisiin tuloksiin. Raskasmetallien vertailtavat arvot on koottu taulukkoon 5.4.

Taulukko 5.4. *Lentotuhkan raskasmetallikoostumus eri tehtailla.*

Alkuaine	As	Hg	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Zn	Se	Yksikkö
Tehdas A	< 1,0	< 0,007	3,80	< 1,0	1,73	< 1,0	< 1,0	67	< 1,0	mg/kg
Tehdas B	< 1,0	0,007	1,98	< 1,0	2,70	< 1,0	< 1,0	67	< 1,0	mg/kg
Tehdas C	< 1,0	< 0,007	1,58	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	48	< 1,0	mg/kg

Taulukon perusteella kaikkien tehtaiden raskasmetallipitoisuudet ovat varsin vähäisiä ja keskenään samankaltaisia. Huomionarvoisin ero on Tehdas A:n lähes kaksinkertainen kadmiumin määrä verrattuna Tehtaisiin B ja C. Lyijyn osalta Tehdas C:n pitoisuus on alle 1 mg/kg, kun taas Tehtailla A ja B pitoisuus on hieman yli 1 mg/kg. Sinkkiä esiintyy Tehtailla A ja B yhtä paljon (67 mg/kg), mutta Tehtaalla C pitoisuus on pienempi (48 mg/kg). Elohopeaa ei havaittu Tehtailla A ja C edes määritysrajan (0,007 mg/kg) suuruisesti, kun taas Tehdas B:llä se oli tasan 0,007 mg/kg.

Vertailtaessa tehtaiden raskasmetallipitoisuuksia taulukossa 3.1 esitettyihin enimmäispitoisuuksiin lannoitekäytössä havaitaan, että kaikkien tehtaiden lentotuhka täyttää raskasmetallien osalta metsätuhkalannoitteelle asetetut vaatimukset. Epäorgaaniseksi lannoitteeksi lentotuhka ei kuitenkaan sellaisenaan sovellu, sillä kadmiumin enimmäismäärä saisi olla korkeintaan 1,5 mg/kg. Kaikilla tehtailla tämä raja ylittyy, ja lähimpänä sitä on Tehdas C, jonka pitoisuus (1,58 mg/kg) on kuitenkin edelleen niukasti raja-arvon yläpuolella.

Huolimatta siitä, että raskasmetallipitoisuudet ovat vähäisiä, ne silti rajaavat lentotuhkan kaliumin käyttöä joissakin korkean puhtausasteen sovelluksissa. Esimerkiksi lääke- ja elintarviketeollisuudessa vaaditaan niin tiukkoja puhtausstandardeja, ettei raskasmetallien läsnäolo ole hyväksyttävää.

Jokaisen tehtaan lentotuhkan kemiallisen koostumuksen perusteella laskettiin kaliumsuolojen määrä hyödyntäen Larsson (2012) diplomityön tuloksia kaliumsuolojen muodostumisesta. Koska yhdenkään tehtaan näytteessä ei havaittu OH⁻-ioneja, KOH-pitoisuus oli kaikissa näytteissä 0 %.

Taulukko 5.5. *Kaliumyhdisteiden pitoisuudet eri tehtaiden lentotuhkissa.*

Yhdisteet	KOH [%]	KCl [%]	K ₂ CO ₃ [%]	K ₂ SO ₄ [%]
Tehdas A	0	1,4	17,7	80,9
Tehdas B	0	1,8	8,4	89,8
Tehdas C	0	1,5	25,1	73,4

Taulukosta 5.5 voidaan havaita, että KCl-pitoisuudet ovat jokaisella tehtaalla suunnilleen samat, mikä selittyy pitkälti kloorin samankaltaisella pitoisuudella. Kaliumkarbonaatin määrä on suurin Tehdas C:n näytteessä (25,1 %) ja pienin Tehdas B:n näytteessä (8,4 %). Kaliumsulfaattia on puolestaan eniten Tehdas B:n näytteessä (89,8 %) ja vähiten Tehdas C:n näytteessä (73,4 %).

5.2 Lentotuhkasta saatavan kaliumin määrä ja talouslaskenta

Tehtaiden lentotuhkan kemiallisen koostumuksen analyysin perusteella laskettiin kunkin tehtaan päivittäin tuottama kaliumin määrä. Tulokset esitetään taulukossa 5.6, ja ne perustuvat lentotuhkan määrään, kaliumpitoisuuteen, mustalipeän massavirtaan ja sen kosteusprosenttiin.

Taulukko 5.6. *Tehtailla muodostuva kaliumin määrä vuorokaudessa.*

Tehdas	Muodostuvan kaliumin määrä [kg/vrk]
Tehdas A	12219
Tehdas B	7615
Tehdas C	9437

Taulukosta 5.6 havaitaan, että kun Tehtaalla A muodostuu vuorokaudessa eniten lentotuhkaa ja siten myös eniten kaliumia, noin 12 tonnia. Tehdas C tuottaa toiseksi eniten kaliumia, noin 9,5 tonnia, ja Tehdas B vähiten, noin 7,5 tonnia. Vaikka Tehtaalla B lentotuhkan kaliumpitoisuus oli korkein, sen soodakattilaan syötettävän mustalipeän määrä oli pienin, mikä selittää kaliumin pienemmän muodostumismäärän muihin tehtaisiin verrattuna.

Aiemmin laskettu päivittäin muodostuvan kaliumin määrä (taulukko 5.6) ja lentotuhkan kaliumsuolojen pitoisuuden (taulukko 5.5) laskettiin kunkin tehtaan lentotuhkasta muodostuvat kaliumsuolat kullekin tehtaalle vuorokaudessa. Taulukossa 5.7 esitetään näiden laskelmien tulokset.

Taulukko 5.7. Kaliumyhdisteiden määrät eri tehtaiden lentotuhkissa.

Yhdisteet	KOH [kg]	KCl [kg]	K ₂ CO ₃ [kg]	K ₂ SO ₄ [kg]
Tehdas A	0	326	3822	22027
Tehdas B	0	261	1131	15239
Tehdas C	0	270	4187	15436

Tuloksista nähdään, että suurimmat kaliumsuolojen määrät muodostuvat Tehtaalta A, erityisesti kaliumkarbonaattia ja kaliumsulfaattia. Tehtailla B ja C suolojen jakauma on vastaavanlainen, mutta määrät ovat pienemmät johtuen pienemmästä kaliumin kokonaismäärästä. Erityisesti kaliumsulfaatti muodostaa huomattavan osan kaikista yhdisteistä kaikilla tehtailla.

Päivittäin syntyvän kaliumin määrän perusteella laskettiin, kuinka paljon kaliumia voidaan erottaa lentotuhkasta erilaisilla tuhkan käsittelyteknologioilla. Taulukossa 5.8 esitetään laskelmat, joissa on käytetty viittä eri menetelmää: liuotus, kaksivaiheinen liuotus, haihdutuskiteytys, jäädytyskiteytys ja ioninvaihto.

Taulukko 5.8. Saatava kaliumin määrä eri teknologioilla ja tehtailla vuorokaudessa.

Teknologia	Tehdas A [kg]	Tehdas B [kg]	Tehdas C [kg]
Liuotus	7453	4645	5757
Kaksivaiheinen liuotus	8675	5407	6701
Haihdutuskiteytys	10875	6777	8399
Jäädytyskiteytys	9164	5711	7078
Ioninvaihto	10019	6244	7739

Tulokset osoittavat, että haihdutuskiteytys ja ioninvaihto ovat tehokkaimmat menetelmät kaliumin talteenotossa kaikilla tehtailla. Esimerkiksi Tehtaalla A ioninvaihdolla saadaan talteen noin 10 tonnia kaliumia vuorokaudessa, kun taas liuotuksella vastaava määrä on noin 7,5 tonnia. Erot teknologioiden välillä korostuvat erityisesti suurilla kaliumin lähtömäärillä.

Aiemmin lasketuista kaliumin määristä on arvioitu kaliumsuolojen taloudellinen potentiaali hyödyntämällä niiden jälleenmyyntihintoja. Näiden laskelmien pohjalta esitetään arvio potentiaalisesta bruttomyynnistä kaliumin vuosittaisesta myynnistä sekä tarkastellaan, millaiset investoinnit kaliumin talteenottoon ja myyntiin olisivat taloudellisesti kannattavia.

Liitteessä A esitetään yksityiskohtaiset laskelmat eri tehtaiden kaliumsuolojen bruttomyyntin arvoista sekä vuorokaudessa että vuodessa. Tiivistetyssä muodossa taulukko 5.9 kokoaa jokaisen tehtaan bruttomyyntin vaihteluvälin vuositason. Näiden tulosten perusteella

voidaan arvioida, miten eri tuhkan käsittelyteknologiat ja kaliumin talteenottomenetelmät vaikuttavat taloudelliseen potentiaaliin.

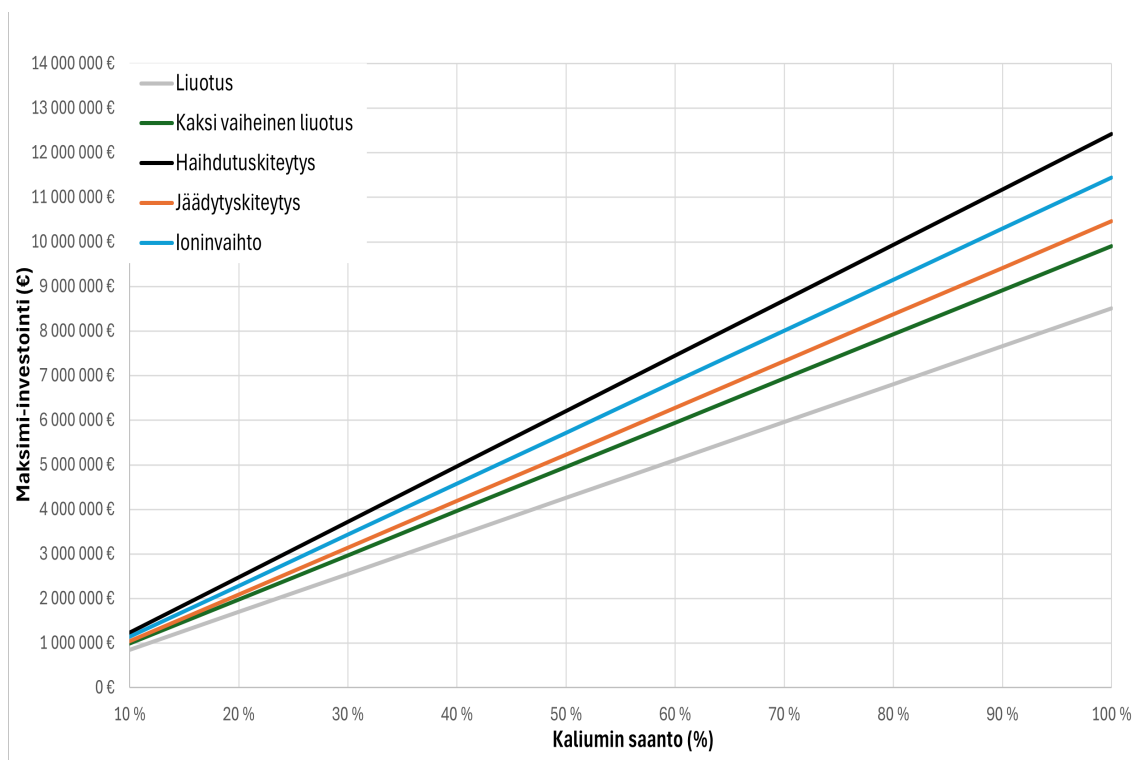
Taulukko 5.9. Kaliumin bruttomyynti eri tehtailla.

Tehdas	Bruttomyynti [milj. €]
Tehdas A	1,5 - 6,6
Tehdas B	0,9 - 4,0
Tehdas C	1,2 - 5,2

Kuten taulukosta 5.9 havaitaan, kaliumin bruttomyyntin vaihteluvälit ovat huomattavia sekä yksittäisten tehtaiden sisällä että tehtaiden välillä. Vaihteluvälit johtuvat ensisijaisesti käytettävien teknologioiden erilaisesta talteenottotehokkuudesta ja siitä, kuinka suuri määrä kaliumia on prosessoitavissa kussakin tehtaassa. Tehdas A tuottaa suurimmat bruttomyyntin arvot, mikä johtuu sen korkeammasta kaliumin kokonaismäärästä lentotuhkassa sekä potentiaalisesti tehokkaiden teknologioiden, kuten Pan ym. (2024) menetelmän, hyödyntämisestä. Vastaavasti Tehdas B:n myyntin vaihteluväli on pienin, sillä sen kaliumin kokonaismäärä on alhaisin, mikä rajoittaa sen taloudellista potentiaalia. Vaihteluvälit korostavat myös sitä, kuinka tärkeää on valita oikea teknologia kunkin tehtaan olosuhteisiin. Esimerkiksi tehokkaammilla teknologioilla, kuten haihdutuskiteytyksellä ja Pan ym. (2024) menetelmällä, saavutetaan korkeammat bruttomyyntit kaikilla tehtailla, kun taas vähemmän tehokkailla menetelmillä myyntipotentiaali jää alhaisemmaksi.

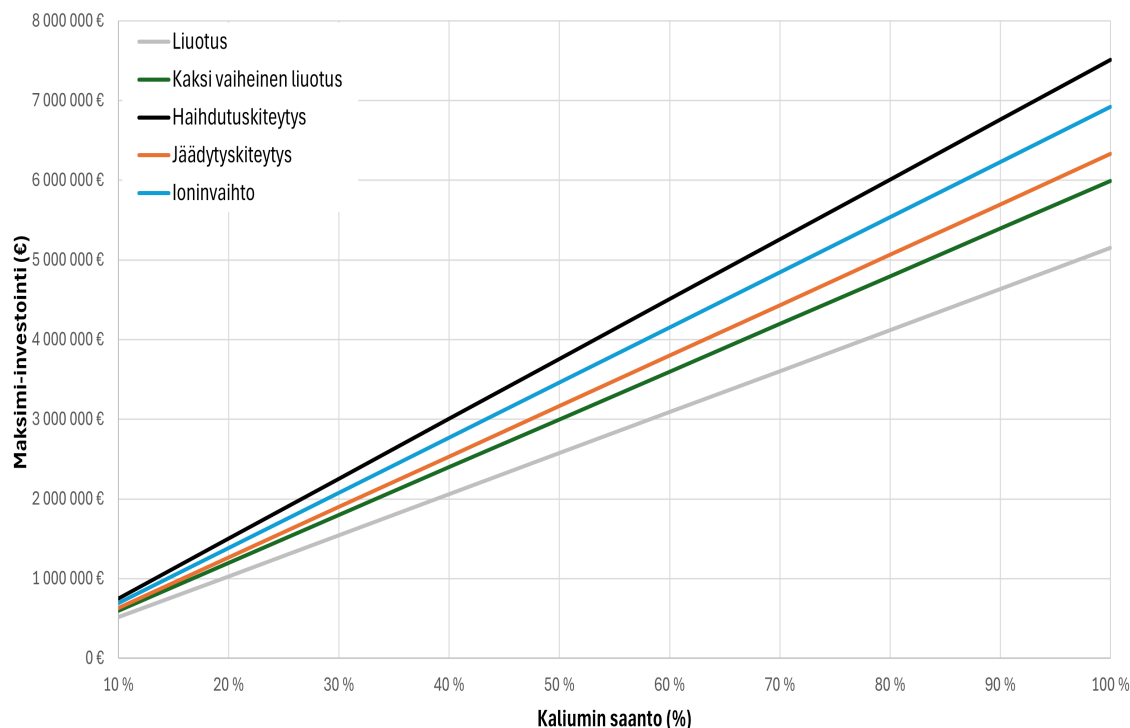
Esitellyt teknologiat kaliumin talteenottoon lentotuhkan käsittelylaitteiston rejektivedelle ovat toistaiseksi olleet käytössä vain laboratoriotasolla, eikä niiden täysimittakaavainen hyödyntäminen ole vielä toteutunut. Tästä johtuen niiden arvioitu potentiaali perustuu oletuksiin täydellisestä toiminnasta täydessä mittakaavassa. Todelliset tuotot ja investoinnit voivat vaihdella teknologian käyttöönoton aikana esiin tulevien haasteiden vuoksi. Tämän vuoksi työssä on laskettu maksimi-investoinnit erilaisille kaliumin saantovaihtoehdoille. Kuvien avulla voidaan tarkastella, kuinka suuria maksimi-investointeja voidaan tehdä eri saantoprosenteilla.

Jokaisessa kuvassa esitetään tehtaan maksimi-investoinnin arvo eri kaliumin talteenotto-teknologioilla suhteessa kaliumin saantoprosenttiin. X-akseli kuvaa kaliumin saantoprosenttia (%), kun taas Y-akseli esittää maksimi-investoinnin arvoa euroissa (€). Kuvassa on viisi eri käyrää, jotka edustavat tarkasteltuja teknologioita: liuotus, kaksivaiheinen liuotus, haihdutuskiteytys, jäädytyskiteytys ja ioninvaihto. Jokaisesta kuvasta havaitaan, että kaikilla teknologioilla maksimi-investointi kasvaa lineaarisesti kaliumin saantoprosentin noustessa. Tämä johtuu siitä, että suurempi saantoprosentti kasvattaa talteen saadun kaliumin määrää, mikä puolestaan lisää taloudellista potentiaalia.



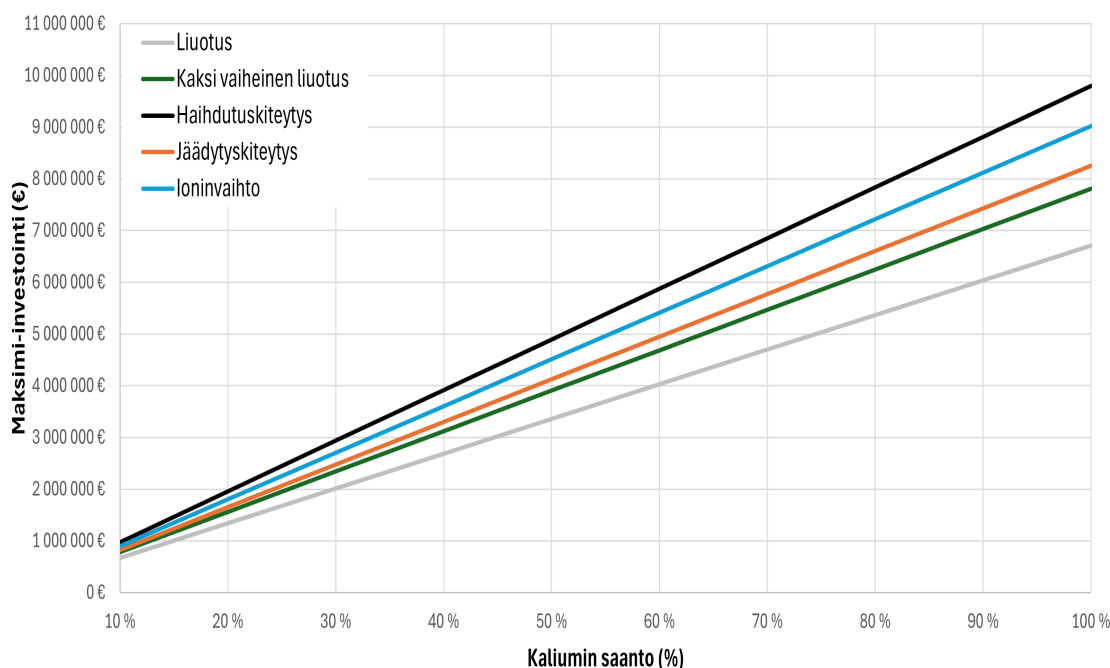
Kuva 5.1. Maksimi-investointi Tehdas A kahden vuoden takaisinmaksuajalla ja 7 % diskonttokorolla

Kuvasta 5.1 havaitaan, että maksimi-investoinnin arvo eri kaliumin saantoprosenteilla vaihtelee Tehtaalla A noin 1 miljoonan ja 12,5 miljoonan euron välillä. Erityisesti teknologian kehittyessä jo maltillinen 50 % kaliumin saanto mahdollistaisi maksimi-investoinnin suuruusluokassa 4,2 – 6,2 miljoonaa euroa riippuen käytettävästä talteenottoteknologiasta. Tämä osoittaa, että vaikka saantoprosentti ei ole täydellinen, investoinnin taloudellinen potentiaali voi silti olla merkittävä.



Kuva 5.2. Maksimi-investointi Tehdas B kahden vuoden takaisinmaksuajalla ja 7 % diskonttokorolla

Kuvasta 5.2 nähdään, että Tehdas B:n maksimi-investoinnin arvo vaihtelee kaliumin saattoprosentin mukaan noin 0,8 miljoonasta eurosta korkeintaan noin 7,5 miljoonaan euroon. Verrattuna Tehtaaseen A, maksimi-investoinnit ovat merkittävästi pienemmät, mikä johtuu Tehdas B:n alhaisemmasta kaliumin kokonaismäärästä. Jo 50 % kaliumin saannolla maksimi-investoinnin arvo vaihtelee teknologiasta riippuen noin 2,7 – 3,8 miljoonan euron välillä. Tämä osoittaa, että vaikka Tehdas B ei saavuta yhtä suurta investointipotentiaalia kuin Tehdas A, teknologioiden väliset erot ovat edelleen merkittäviä.



Kuva 5.3. Maksimi-investointi Tehdas C kahden vuoden takaisinmaksuajalla ja 7 % diskonttokorolla

Kuvasta 5.3 havaitaan, että Tehdas C:n maksimi-investoinnin arvo eri kaliumin saantoprosenteilla sijoittuu noin 0,9 miljoonasta eurosta korkeintaan noin 10,5 miljoonaan euroon. Tämä sijoittuu tuloksiltaan Tehtaiden A ja B välimaastoon, mikä johtuu Tehdas C:n kaliumin määrän ja tuotantopotentiaalin keskitasosta näiden kahden tehtaan välillä. 50 % kaliumin saannolla maksimi-investoinnin arvo vaihtelee 3,5 – 5,5 miljoonan euron välillä riippuen käytettävästä teknologiasta.

Työn viimeisessä vaiheessa laskettiin, millaisia maksimi-investointeja taloudellisessa mielessä olisi järkevää tehdä tilanteessa, jossa lainsäädäntö edellyttäisi soodakattilassa muodostuvan lentotuhkan kaliumin talteenottoa. Vaikka lainsäädännön vaatimukset tekisivät talteenoton pakolliseksi, laskenta tarjoaa tärkeän näkökulman arvioitaessa, muodostaisiko tämä tehtaalle ylimääräisiä kuluja vai olisiko talteenotto myös taloudellisesti kannattavaa.

Näiden laskelmien avulla voidaan tunnistaa teknologioita, jotka voisivat täyttää lainsäädännön vaatimukset mahdollisimman pienillä kustannuksilla, ja jopa tarjota taloudellista hyötyä tehtaalle. Tämä auttaa valmistautumaan mahdollisiin sääntelymuutoksiin ja arvioimaan, mitkä investoinnit olisivat pitkäjänteisesti järkeviä sekä taloudellisesta että ympäristönäkökulmasta.

Taulukko 5.10. Maksimi-investoinnit kaliumin talteenottoteknologioille eri tehtailla. Oletuksena 10 vuoden käyttöikä, 7 % diskonttokorko ja esitettyjen teknologioiden rejektivedestä saataisiin kalium erotettua 70 % tehokkuudella.

Teknologia	Tehdas A [€]	Tehdas B [€]	Tehdas C [€]
Liuotus	23 200 000	14 000 000	18 300 000
Kaksivaiheinen liuotus	26 900 000	16 300 000	21 200 000
Haihdutuskiteytys	33 800 000	20 400 000	26 600 000
Jäädutyskiteytys	28 500 000	17 200 000	22 400 000
Ioninvaihto	31 100 000	18 800 000	24 500 000

Taulukosta 5.10 nähdään, että maksimi-investointien määrissä on merkittäviä eroja tehtaiden välillä. Tehokkaimmalla teknologialla, haihdutuskiteytyksellä, Tehdas A voisi tehdä noin 34 miljoonan euron investoinnin saavuttaen 10 vuoden käyttöiällä ja 7 % diskonttokorolla nollatuloksen. Vastaavasti Tehdas B:n maksimi-investointi on noin 20 miljoonaa euroa ja Tehdas C:n noin 27 miljoonaa euroa.

Tulokset osoittavat, että Tehdas A:lla on suurin taloudellinen potentiaali, mikä johtuu sen korkeammasta kaliumin kokonaismäärästä. Tehdas B:n pienemmät luvut heijastavat sen alhaisempaa kaliumin saantipotentiaalia, kun taas Tehdas C sijoittuu tuloksiltaan A:n ja B:n väliin. Tämä havainnollistaa, kuinka tehtaan lähtöolosuhteet ja käytettävä teknologia vaikuttavat investointien kannattavuuteen.

5.3 Tulosten arviointi ja jatkotutkimuksien tarve

Lentotuhkan laboratorioanalyysit suoritti akkreditoitu ulkopuolinen laboratorio, mikä takaa tulosten luotettavuuden ja toistettavuuden. Tulokset osoittavat, että lentotuhkan kemiallinen koostumus on kaikilla tarkastelluilla tehtailla hyvin samankaltainen. Pääaineosina olivat sulfaatti-ionit, jotka muodostivat suurimman osan tuhkasta, ja natrium, joka oli koostumuksen toiseksi yleisin komponentti. Kaliumin pitoisuudet vaihtelivat tehtaiden välillä vain vähän (5,0–5,6 %). Myös raskasmetallipitoisuudet olivat kauttaaltaan alhaisia, ja kaikkien tehtaiden lentotuhka täytti metsätuhkalannoitteille asetetut vaatimukset. Kuitenkin kadmiumin määrä ylitti epäorgaanisille lannoitteille asetetun enimmäisrajan (1,5 mg/kg) kaikilla tehtailla, mikä rajoittaa tuhkan käyttöä sellaisenaan tässä käyttötarkoituksessa. Tulokset ovat linjassa aiempien vastaavien tutkimusten kanssa, mikä vahvistaa analyysien luotettavuutta ja tulosten yleispätevyyttä.

Analyysit perustuivat näytteisiin, jotka kerättiin lyhyeltä aikaväliltä, mikä rajoittaa tulosten edustavuutta. Lentotuhkan koostumus voi vaihdella mustalipeän koostumuksen, syöttömäärän ja prosessiolosuhteiden mukaan, mikä korostaa tarvetta laajemmalle näyteotannalle.

Jatkotutkimuksissa olisi suositeltavaa kerätä näytteitä eri ajanjaksoilta ja olosuhteista, jotta lentotuhkan koostumuksesta saadaan kattavampi ja edustavampi kuva. Näiden tietojen pohjalta voitaisiin myös mallintaa lentotuhkan koostumuksen vaihtelua, mikä mahdollistaisi talteenottoteknologioiden tarkemman optimoinnin.

Kaliumsulfaatti (K_2SO_4) muodostaa merkittävimmän osan kaliumsuoloista kaikilla tarkastelluilla tehtailla, kun taas kaliumkarbonaatin (K_2CO_3) pitoisuus vaihtelee huomattavasti (8,4 % – 25,1 %). Kaliumkloridi (KCl)-pitoisuudet ovat puolestaan hyvin yhteneväiset eri tehtailla, mikä selittyy lentotuhkan klooripitoisuuden samankaltaisuudella. On tärkeää huomata, että suolajakauman vaihtelut voivat vaikuttaa merkittävästi talteenottoteknologian valintaan sekä tuotteiden markkina-arvoon. Kaliumyhdisteiden pitoisuuksien laskennassa on käytetty useita oletuksia, minkä vuoksi todelliset pitoisuudet voivat poiketa laskelmista. Näin ollen lisätutkimukset ovat tarpeen, erityisesti yhdisteiden muodostumisolosuhteiden tarkemman mallintamisen osalta. Näiden mallien kehittämisessä voitaisiin hyödyntää esimerkiksi tuhkan käsittelylaitetoimittajien tarjoamia valmiita ohjelmistoratkaisuja.

Tehtailla muodostuvan kaliumin määrä riippuu suurelta osin lentotuhkan kokonaismäärästä, johon puolestaan vaikuttavat tehtaiden lähtöolosuhteet. Jo yhden prosentin vaihtelu syntyvän tuhkan määrässä voi aiheuttaa 12,5 % eron kaliumin määrässä, minkä vuoksi prosessiolosuhteiden vaihtelun vaikutukset on tärkeä huomioida lopputuloksia arvioitaessa. Eniten kaliumia syntyy Tehtaalla A ja vähiten Tehtaalla B. Näillä määrillä on suora vaikutus teknologioiden skaalautuvuuteen ja siten myös siihen, millaisia investointeja kullekin tehtaalle on taloudellisesti kannattavaa tehdä. Työssä on esitelty erilaisia tuhkan käsittelyteknologioita, sillä pienemmän tuotantomäärän omaavilla tehtailla voi olla tarkoituksenmukaista käyttää vähemmän tehokkaita, mutta mahdollisesti kustannuksiltaan edullisempia teknologioita.

Tehtaiden soodakattiloissa syntyvän kaliumin bruttomyynti on laskettu nykyisten käytävissä olevien tietojen perusteella. Bruttomyynti ei kuitenkaan ole riittävä indikaattori tehtaiden investointipotentiaalin arvioimiseen. Kaliumsuolojen hinnat ovat vaihdelleet merkittävästi eri vuosien välillä, ja tässä työssä oletettiin hintojen pysyvän vakiona. Tämä lähestymistapa voi johtaa virheeseen kumpaankin suuntaan: on mahdollista, että tulevaisuudessa kaliumsuoloista saatavat tulot kasvavat, mutta yhtä lailla on mahdollista, että niiden tuotto heikkenee. Jatkotutkimusta tarvitaan erityisesti eri teknologioiden todellisten kustannusten määrittämiseksi, jotta voidaan arvioida nettotulos eli kaliumsuolojen myynnistä jäävä rahallinen osuus kulujen jälkeen.

Tämä työ voi tulevaisuudessa toimia vertailukohtana etsittäessä ratkaisuja, joiden avulla teollisuuden sivuvirroista, kuten kaliumista, voidaan lisätä tehtaiden tuloja. Lisäksi työ tarjoaa pohjaa tilanteisiin, joissa lainsäädäntö velvoittaa sivuvirtojen, kuten kaliumin, tarkempaa talteenottoa.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä diplomityössä tarkoituksena oli selvittää soodakattilassa syntyvän lentotuhkan sisältämän kaliumin määrää, sille sopivia käyttökohteita sekä arvioida kaliumin myynnin mahdollista taloudellista arvoa. Tutkimuksen teoreettisiin kysymyksiin, kuten kaliumin vaikutuksiin soodakattilan toimintaan, vastattiin kirjallisuuskatsauksen avulla. Empiirisessä osassa kartoitettiin kaliumin talteenoton teknologioita ja suoritettiin taloudellisia laskelmia kolmen eri tehtaan osalta.

Kirjallisuuskatsauksen perusteella havaittiin, että kalium ei sellaisenaan aiheuta merkittäviä vaikutuksia ympäristölle. Sen sijaan kaliumin yhdistyminen kloorin kanssa voi muodostaa ongelmia soodakattilan pitkäaikaiselle ja häiriöttömälle toiminnalle, esimerkiksi korroosion ja kuonaantumisen muodossa. Lentotuhkasta saatava kalium ei ole kaikkein puhtainta johtuen sen sisältämisestä raskasmetalleista, mikä rajoittaa sen soveltuvuutta tiettyihin käyttökohteisiin.

Soodakattilasta peräisin olevan kaliumin potentiaalisiksi käyttökohteeksi tunnistettiin lannoiteteollisuus, jossa puhtausvaatimukset eivät ole yhtä tiukat kuin esimerkiksi korkean teknologian sovelluksissa. Lannoiteteollisuuden merkitys on keskeinen maatalouden ja ravinnon saatavuuden turvaamisessa, ja soodakattiloiden sivuvirtojen, kuten lentotuhkan sisältämän kaliumin, hyödyntäminen lannoitteissa tarjoaa konkreettisen mahdollisuuden edistää kiertotaloutta. Lisäksi Suomessa tämä voisi lisätä huoltovarmuutta, sillä sellutehtaiden lentotuhkasta saatava kalium voisi toimia paikallisena raaka-ainelähteenä lannoitteiden tuotannossa. Tämä hyödyntämismalli tukee kestävästä kehityksestä periaatteita ja auttaa vähentämään riippuvuutta tuontiraaka-aineista samalla edistäen teollisuuden sivuvirtojen tehokasta hyötykäyttöä.

Työn laskennallisessa osassa selvitettiin kaliumin myyntipotentiaali sekä sen tuottamat taloudelliset hyödyt ja mahdolliset maksimi-investoinnit. Laskelmien pohjana käytettiin ulkopuolisen laboratorion analysoimia lentotuhkan näytteitä, joiden perusteella määritettiin tehtailla syntyvän kaliumin vuorokautiset määrät. Kaliumin määrä vaihteli välillä 7600–12000 kilogrammaa vuorokaudessa, riippuen soodakattilan lentotuhkan kaliumpitoisuudesta sekä soodakattilaan syötettävän mustalipeän määrästä ja koostumuksesta.

Näiden määrien ja kaliumsuolojen markkinahintojen pohjalta laadittiin kaksi erilaista skenaariota maksimi-investoinnin määrittämiseksi. Ensimmäisessä skenaariossa tarkasteltiin

kahden vuoden takaisinmaksuaikaa, joka heijastaa tehtaan mahdollisuutta tehdä taloudellisesti kannattava investointi kaliumin käsittelyyn. Toisessa skenaariossa tarkasteltiin kymmenen vuoden takaisinmaksuaikaa, joka puolestaan vastaa tilanteita, joissa mahdolliset lainsäädännön tiukennukset velvoittavat investointeja sivuvirtojen hallintaan.

Kahden vuoden takaisinmaksuajalla laskelmien perusteella Tehtaan A investointipotentiaali oli 1,0 – 12,5 miljoonan euron välillä. Tehtaan B osalta investointipotentiaali vaihteli välillä 0,8 – 7,5 miljoonaa euroa, ja Tehtaan C osalta 0,9 – 10,5 miljoonan euron välillä. Näissä luvuissa heijastuvat soodakattiloiden tuotantomäärät sekä lentotuhkan kaliumin määrät.

Kymmenen vuoden takaisinmaksuajalla investointipotentiaali oli huomattavasti suurempi kaikilla tehtailla. Tehtaan A kohdalla investointipotentiaali oli 23 – 34 miljoonaa euroa, Tehtaan B kohdalla 14 – 20 miljoonaa euroa ja Tehtaan C kohdalla 18 – 27 miljoonaa euroa. Tämä pidemmän takaisinmaksuajan skenaario viittaa siihen, että kaliumin talteenotto voisi olla taloudellisesti realistisempi, mikäli investointeja tarkastellaan pitkän aikavälin strategisista näkökulmista tai mikäli sääntely asettaa uusia vaatimuksia sivuvirtojen hyödyntämiselle.

Näiden tulosten perusteella voidaan todeta, että kaliumin talteenotto soodakattiloista voi tietyissä tilanteissa tarjota taloudellisesti kannattavan investointimahdollisuuden. Lyhyemmällä takaisinmaksuajalla investointien toteutus on kuitenkin haastavampaa, ja taloudellinen kannattavuus riippuu merkittävästi kaliumsuolojen hinnoista ja teknologian kustannustehokkuudesta. Pidemmän takaisinmaksuajan skenaario heijastaa paremmin sellaista tilannetta, jossa lainsäädännölliset velvoitteet ohjaavat teollisuutta investoimaan kaliumin talteenottoon.

Vaikka tulokset ovat lupaavia, työssä tunnistettiin useita epävarmuustekijöitä, kuten kaliumsuolojen markkinahintojen vaihtelut ja teknologioiden käyttö- ja käyttöönottokustannukset. Näiden perusteella lisätutkimukset, joissa tarkastellaan tarkemmin teknologioiden kustannustehokkuutta, energiatehokkuutta ja markkinadynamiikkaa, ovat tarpeen. Lisäksi olisi hyödyllistä tutkia käytännön pilottihankkeita, jotka mahdollistavat kaliumin talteenoton teknologioiden validoinnin todellisissa käyttöympäristöissä.

Kaikkiaan tämä diplomityö tuo uusia näkökulmia kaliumin talteenoton ja hyödyntämisen mahdollisuuksiin. Tutkimuksessa tarkasteltiin lentotuhkan sisältämän kaliumin taloudellista arvoa ja käyttömahdollisuuksia tavalla, jota ei ole aiemmin tutkittu samassa laajuudessa. Työn tulokset tarjoavat arvokasta tietoa jatkotutkimuksia varten sekä tukevat teollisuuden pyrkimyksiä kehittää sivuvirtojen hyödyntämistä entistä tehokkaammin.

LÄHTEET

- A. Smook, Gary (2016). *Handbook for Pulp & Paper Technologists (4th Edition)*. eng. TAPPI. ISBN: 978-1-59510-245-4.
- Arm, Maria ym. (2014). "Pulp mill fly ash for stabilization of low-volume unpaved forest roads — field performance". *Canadian Journal of Civil Engineering* 41.11. Publisher: NRC Research Press, s. 955–963. ISSN: 0315-1468. DOI: 10.1139/cjce-2014-0030. URL: <https://cdnsiencepub.com/doi/10.1139/cjce-2014-0030> (viitattu 06. 08. 2024).
- Asetus 964 (2023). *FINLEX @ - Säädökset alkuperäisinä: Maa- ja metsätalousministeriön asetus... 964/2023*. fi. Publisher: Oikeusministeriö. URL: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2023/20230964> (viitattu 23. 08. 2024).
- Asquer, C. ym. (2019). "Biomass ash characterisation for reuse as additive in composting process". *Biomass and Bioenergy* 123, s. 186–194. ISSN: 0961-9534. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.03.001. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953419300893> (viitattu 29. 07. 2024).
- Bajpai, Pratima (2008). *Chemical recovery in pulp and papermaking*. en. Pira on paper. Leatherhead: Pira International. ISBN: 978-1-905189-07-6. URL: <http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/4710/1/157.pdf>.
- (2010). *Environmentally friendly production of pulp and paper*. eng. 1. painos. Hoboken, N.J.: Wiley. ISBN: 978-0-470-52810-5. DOI: 10.1002/9780470649657.
- (2018). *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*. en-US. ISBN: 978-0-12-814240-0. DOI: 10.1016/C2017-0-00513-X. URL: <https://shop.elsevier.com/books/biermanns-handbook-of-pulp-and-paper/bajpai/978-0-12-814240-0> (viitattu 09. 07. 2024).
- Brown, Craig ym. (1998). "CHLORIDE REMOVAL FROM KRAFT LIQUORS USING ION EXCHANGE TECHNOLOGY".
- Brown, T. J. ym. (2016). *European Mineral Statistics 2010-14: a product of the World Mineral statistics database*. en. Nottingham, UK: British Geological Survey. ISBN: 978-0-85272-859-8. URL: <http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/europeanStatistics.html> (viitattu 29. 08. 2024).
- Business Analytiq (2025). *Potassium salt prices*. en-US. URL: <https://businessanalytiq.com/> (viitattu 04. 01. 2025).
- Chen, Wu ym. (2018). "Preparation of novel functional MER zeolite membrane for potassium continuous extraction from seawater". en. *Journal of Porous Materials* 25.1, s. 215–220. ISSN: 1573-4854. DOI: 10.1007/s10934-017-0435-9. URL: <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0435-9> (viitattu 09. 10. 2024).

- Ciceri, Davide, David A. C. Manning ja Antoine Allanore (2015). "Historical and technical developments of potassium resources". *Science of The Total Environment* 502, s. 590–601. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.013. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714013199> (viitattu 07. 08. 2024).
- Cross, L. ja A. Gruère (2023). "Public Summary - Medium-Term Fertilizer Outlook 2023-2027". en-US. *Fertilizer*. URL: <https://www.fertilizer.org/resource/public-summary-medium-term-fertilizer-outlook-2023-2027/> (viitattu 08. 08. 2024).
- Encyclopaedia Britannica, The Editors of (2024). *Potassium - Compounds, Reactions, Elements | Britannica*. en. URL: <https://www.britannica.com/science/potassium/Principal-compounds-and-reactions-with-other-elements> (viitattu 25. 07. 2024).
- EU (2024). *Kiertotalouden toimintasunnitelma - Euroopan komissio*. en. URL: https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_en (viitattu 13. 08. 2024).
- Fardim, Pedro (2011). *Volume 6 – Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology*. en-GB. Helsinki: Paperi ja Puu Oy. ISBN: 978-952-5216-41-7. URL: <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-1/> (viitattu 20. 08. 2024).
- Gando-Ferreira, Licínio ym. (2003). "Selective Removal of chloride and potassium in kraft pulp mills". *Tappi Journal* 2, s. 21.
- Gonçalves, C ym. (2008). "Chloride and potassium removal efficiency of an ash leaching system". *Pulp and Paper Canada -Ontario-* 109.
- Hart, Peter ym. (2010). "Nonprocess-element control in the liquor cycle using an ash leaching system". *Tappi Journal* 9, s. 7–13. DOI: 10.32964/TJ9.7.7.
- Harvey, David (2000). *Modern analytical chemistry*. en. Boston: McGraw-Hill. ISBN: 978-0-07-237547-3 978-0-07-116953-0.
- Hupa, Mikko (2007). "Recovery boiler chemical principles". *TAPPI Kraft Recovery Course 2007* 2.
- Jordan, J. M. ja P. S. Bryant (1996). "Cluster Rule impact on recovery boiler operations: chloride and potassium concentrations in the kraft liquor cycle". eng. *Tappi journal* 79.12. Place: Norcross, GA Publisher: TAPPI, s. 108–116. ISSN: 0734-1415.
- Jäteläki 646 (2011). *FINLEX® - Ajantasainen lainsäädäntö: Jäteläki 646/2011*. fi. Publisher: Oikeusministeriö, Edita Lakitieto Oy. URL: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110646?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=j%C3%A4teläki> (viitattu 29. 08. 2024).
- Karlemo, Camilla, Markus Engblom ja Esa Vakkilainen (2023). "Non-process elements in the recovery cycle of six Finnish kraft pulp mills". en. *TAPPI Journal* 22.3, s. 184–192. ISSN: 0734-1415. DOI: 10.32964/TJ22.3.184. URL: <https://imisrise.tappi.org/TAPPI/Products/23/MAR/23MAR184.aspx> (viitattu 04. 07. 2024).
- Kinnarinen, Teemu ym. (2016). "Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills". *Journal of Cleaner Production* 133, s. 953–964. ISSN: 0959-6526.

- DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.06.024. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616306990> (viitattu 04. 07. 2024).
- Kinnarinen, Teemu ym. (2019). "Removal of hazardous trace elements from recovery boiler fly ash with an ash dissolution method". *Journal of Cleaner Production* 209, s. 1264–1273. ISSN: 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.10.323. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618333560> (viitattu 04. 07. 2024).
- KnowPulp (2024a). *KnowPulp - Soodakattila - yleistä*. URL: https://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/recovery_boiler/1_general/frame.htm (viitattu 15. 07. 2024).
- (2024b). *KnowPulp - Sulfaattisellun valmistus - Yleistä*. URL: <https://www.knowpulp.com/extranet/suomi/kps/ui/process/general/ui.htm> (viitattu 29. 08. 2024).
- (2024c). *KnowPulp - Kemikaalitaseet*. URL: http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/balances/3_chemical_balances/frame.htm?zoom_highlightsub=lentotuhka (viitattu 22. 07. 2024).
- (2024d). *KnowPulp - Tuhkan hyötykäyttö*. URL: http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/envir_contr/waste/ash/frame.htm?zoom_highlightsub=lentotuhka (viitattu 06. 08. 2024).
- Laitetoimittaja (2024). *Yksityinen sähköpostikeskustelu*.
- Lannoitelaki 711 (2022). *FINLEX® - Säädökset alkuperäisinä: Lannoitelaki 711/2022*. fi. Publisher: Oikeusministeriö. URL: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2022/20220711#Pidm46111191233088> (viitattu 23. 08. 2024).
- Larsson, Malin (2012). "Calculation tool for the treatment of electrostatic precipitator ash in Metso's ash leaching process". en. URL: <https://odr.chalmers.se/server/api/core/bitstreams/5a4a871c-be80-4d30-98a6-d8beb5690f76/content> (viitattu 20. 12. 2024).
- Lind, Terttaliisa ym. (2006). "Electrostatic Precipitator Performance and Trace Element Emissions from Two Kraft Recovery Boilers". *Environmental Science & Technology* 40.2. Publisher: American Chemical Society, s. 584–589. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es0503027. URL: <https://doi.org/10.1021/es0503027> (viitattu 18. 07. 2024).
- Maschowski, Christoph ym. (2020). "Use of biomass ash from different sources and processes in cement". *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 9.6. Publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/21650373.2020.1764877>, s. 350–370. ISSN: 2165-0373. DOI: 10.1080/21650373.2020.1764877. URL: <https://doi.org/10.1080/21650373.2020.1764877> (viitattu 08. 07. 2024).
- Mata, Rafles Anselmo da ym. (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. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.413. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718353117> (viitattu 09. 08. 2024).
- Mikkanen, Pirita (2000). "Fly ash particle formation in kraft recovery boilers". en. ISSN: 1455-0849. URL: sarjaweb.vtt.fi/pdf/publications/2000/P421.pdf.

- Mundi, Index (2024). *Potassium Chloride - Monthly Price - Commodity Prices - Price Charts, Data, and News - IndexMundi*. en. URL: <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=potassium-chloride> (viitattu 08. 08. 2024).
- Nurmesniemi, Hannu ym. (2012). "Comparison of the forest fertilizer properties of ash fractions from two power plants of pulp and paper mills incinerating biomass-based fuels". *Fuel Processing Technology* 104, s. 1–6. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.06.012. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838201200224X> (viitattu 03. 07. 2024).
- Pan, Keheng ym. (2024). "A novel process for efficient and selective recovery of potassium from phosphorus electrostatic precipitator dust using ionic liquids". *Journal of Cleaner Production* 467, s. 142993. ISSN: 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2024.142993. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652624024429> (viitattu 08. 07. 2024).
- Quina, Margarida J. ja Carolina T. Pinheiro (2020). "Inorganic Waste Generated in Kraft Pulp Mills: The Transition from Landfill to Industrial Applications". English. *Applied Sciences* 10.7. Num Pages: 2317 Place: Basel, Switzerland Publisher: MDPI AG, s. 2317. DOI: 10.3390/app10072317. URL: <https://www.proquest.com/docview/2385522953/abstract/8F038DB183E6495BPQ/1> (viitattu 23. 07. 2024).
- Rapp, Hans-Jürgen ja Peter H. Pfromm (1998). "Electrodialysis for chloride removal from the chemical recovery cycle of a Kraft pulp mill". *Journal of Membrane Science* 146.2, s. 249–261. ISSN: 0376-7388. DOI: 10.1016/S0376-7388(98)00122-7. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738898001227> (viitattu 27. 08. 2024).
- Sanz-Medel, Alfredo ja Rosario Pereiro (2014). *Atomic Absorption Spectrometry: An Introduction, 2nd Edition*. New York, UNITED STATES: Momentum Press. ISBN: 978-1-60650-437-6. URL: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=1747024> (viitattu 12. 12. 2024).
- Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee (1985). *SCAN-N 6:85*. en. URL: <https://www.sis.se/contentassets/34e8e2d3bd5f43c7a9ee7ce4715cd59c/scan-n-685-en.pdf> (viitattu 12. 12. 2024).
- (1998). *SCAN-N 32:98*. en. URL: <https://www.sis.se/contentassets/34e8e2d3bd5f43c7a9ee7ce4715cd59c/scan-n-3298-en.pdf> (viitattu 12. 12. 2024).
- Schultz, Heinz ym. (2000). "Potassium Compounds". en. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-3-527-30673-2. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/14356007.a22_039 (viitattu 06. 08. 2024).
- Shenassa, R. (1996). "Chloride and potassium control in closed kraft mill liquor cycles: a process for their selective removal is described". English. *Pulp & Paper Canada* 97.5. Num Pages: 0 Place: Westmount, Canada Publisher: Annex Publishing & Printing, Inc., s. 48–54. ISSN: 03164004. URL: <https://www.proquest.com/docview/232776642/abstract/6728C084AF304AEDPQ/1> (viitattu 22. 07. 2024).

- Sitra (2014). *Kiertotalouden mahdollisuudet Suomelle*. fi. URL: <https://www.sitra.fi/julkaisut/kiertotalouden-mahdollisuudet-suomelle/> (viitattu 14. 08. 2024).
- Statista (2023). *Global wood pulp production 2022*. en. URL: <https://www.statista.com/statistics/240570/consumption-and-production-of-fibrous-material-worldwide/> (viitattu 13. 08. 2024).
- (2024). *Largest potash producing nations 2023*. en. URL: <https://www.statista.com/statistics/1376220/worldwide-largest-potash-producing-nations/> (viitattu 08. 08. 2024).
- Subiaco, Riccardo ym. (2023). *AN MVR-DRIVEN ASH CRYSTALLIZATION PLANT TO IMPROVE CHEMICAL RECOVERY IN A PULP MILL*. URL: https://www.researchgate.net/publication/375176490_AN_MVR-DRIVEN_ASH_CRYSTALLIZATION_PLANT_TO_IMPROVE_CHEMICAL_RECOVERY_IN_A_PULP_MILL (viitattu 01. 08. 2024).
- Suomen Soodakattilayhdistys ry (2024). *Yhdistyksen säännöt – Soodakattilayhdistys*. fi. URL: <https://soodakattilayhdistys.fi/yhdistys/yhdistyksen-saannot/> (viitattu 14. 08. 2024).
- Thakur, Punam, Anderson L. Ward ja Amir M. González-Delgado (2021). "Optimal methods for preparation, separation, and determination of radium isotopes in environmental and biological samples". *Journal of Environmental Radioactivity* 228, s. 106522. ISSN: 0265-931X. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2020.106522. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X20307682> (viitattu 17. 12. 2024).
- Tiecke, T. G. (2011). "Properties of Potassium". URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Properties-of-Potassium-Tiecke/5498bf1c4ce6279dbd209f7e66de3d861859d110> (viitattu 25. 07. 2024).
- Tikka, Panu (2008). *Volume 6 – Chemical Pulping Part 2, Recovery of Chemicals and Energy (2008)*. en. Helsinki: Paperi ja Puu Oy. ISBN: 978-952-5216-26-4. URL: <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-2/> (viitattu 16. 07. 2024).
- Tran, Honghi ja Paul F. Earl (2004). "Chloride and potassium removal processes for kraft pulp mills: a technical review". *International Chemical Recovery Conference*. Vol. 1. Tappi/PAPTAC Charleston, SC, s. 381–392. URL: https://www.researchgate.net/profile/Honghi-Tran/publication/290562539_Chloride_and_potassium_removal_processes_for_kraft_pulp_mills_A_technical_review/links/56a824f508ae860e0255ac4f/Chloride-and-potassium-removal-processes-for-kraft-pulp-mills-A-technical-review.pdf (viitattu 03. 07. 2024).
- Tran, Honghi ja Sue Mao (2024). *The Roles of Potassium in Kraft Recovery Operations*. en. (Viitattu 01. 08. 2024).
- Tran, Honghi ja Esa K Vakkilainen (2016). "THE KRAFT CHEMICAL RECOVERY PROCESS". en. URL: https://www.researchgate.net/publication/267565045_THE_KRAFT_CHEMICAL_RECOVERY_PROCESS (viitattu 15. 08. 2024).
- Työ-, elinkeino- ja ympäristöministeriö (2021). *Kiertotalousohjelma asettaa tavoitteet luonnonvarojen ylikulutuksen hillitsemiselle*. fi-FI. URL: <https://valtioneuvosto.fi/-/1410903/>

- kiertotalousohjelman-tavoitteena-vahentaa-uusiutumattomien-luonnonvarojen-kulutusta (viitattu 14. 08. 2024).
- United Nations, Food and Agriculture Organization of the (2019). "World fertilizer trends and outlook to 2022". en. URL: <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/42d5a668-f44c-4976-8540-8efdb0f4d17b/content> (viitattu 08. 08. 2024).
- Vakkilainen, Esa (2005). *Kraft recovery boilers: principles and practice*. eng. Helsinki: Suomen Soodakattilayhdistys. ISBN: 978-952-91-8603-7.
- Vakkilainen, Esa ja Marcelo Cardoso (2020). *ForestBioFacts*. en-GB. URL: <https://forestbiofacts.com/energy-and-biofuels/production-processes-recovery-and-energy/recovery-boiler/> (viitattu 26. 07. 2024).
- Välimäki, E. J., K. B. Sirén ja M. Hamaguchi (2015). "Simultaneous Control of Sulfur and Non Process Elements". *O Papel* 76.7, s. 59–64. URL: http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1437144996_82ea322e81fa1a254e86cf7447d7f28a_1299658406.pdf (viitattu 01. 08. 2024).
- Välimäki, Erkki ja K Sirén (2013). "A new process for removing sulphur, potassium, and chlorine from the pulp mill". 3.
- Yara (2017). *Yara Suomi*. fi-FI. URL: <https://www.yara.fi/tietoa-yarasta/Yara-Suomi/> (viitattu 26. 08. 2024).
- Yeung, Vincent, Dennis D. Miller ja Michael A. Rutzke (2017). "Atomic Absorption Spectroscopy, Atomic Emission Spectroscopy, and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry". en. *Food Analysis*. Toim. S. Suzanne Nielsen. Cham: Springer International Publishing, s. 129–150. ISBN: 978-3-319-45776-5. DOI: 10.1007/978-3-319-45776-5_9. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5_9 (viitattu 17. 12. 2024).
- Ympäristönsuojelulaki 527 (2024). *FINLEX® - Ajantasainen lainsäädäntö: Ympäristönsuojelulaki 527/2014*. fi. Publisher: Oikeusministeriö, Edita Lakitieto Oy. URL: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=ymp%C3%A4rist%C3%B6nsuojelulaki> (viitattu 30. 08. 2024).
- Zhong, Yiwei ym. (2017). "Recovery of Soluble Potassium from Electric Arc Furnace Dust of Manganese Alloy Production: Characterization and Water Leaching Kinetics". *ISIJ International* 58.1, s. 194–200. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-421.

LIITE A: KALIUMIN MYYNISTÄ SAATAVA TUOTTO ERI TALTEENOTTOTEKNOLOGIOILLA

Eri tehtailla lasketut bruttomyyntitulot eri kaliumin talteenottoteknologioilla.

Liutos	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	4634	1544516
MER zeolite membrane *	9267	3089032
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	12460	4153241
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	13473	4490888

Kaksivaiheinen liuotus	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	5393	1797715
MER zeolite membrane *	10786	3595431
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	14502	4834100
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	15681	5227076

Ioninvaihto	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	6229	2076235
MER zeolite membrane *	12457	4152469
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	16749	5583045
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	18111	6036905

Haidutuskititys	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	6760	2253474
MER zeolite membrane *	13521	4506948
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	18179	6059647
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	19657	6552251

Jäädytyskititys	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	5697	1898995
MER zeolite membrane *	11394	3797990
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	15319	5106444
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	16565	5521560

Kuva A.1. Tehdas A kaliumsuolojen bruttomyyntille

Liutos	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	2803	934253
MER zeolite membrane *	5606	1868507
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	7537	2512230
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	8149	2716456

Kaksivaiheinen liuotus	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	3262	1087410
MER zeolite membrane *	6524	2174819
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	8772	2924071
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	9485	3161776

Ioninvaihto	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	3768	1255882
MER zeolite membrane *	7535	2511763
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	10131	3377096
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	10955	3651629

Haidutuskititys	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	4089	1363091
MER zeolite membrane *	8179	2726182
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	10996	3665385
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	11890	3963353

Jäädytyskititys	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	3446	1148672
MER zeolite membrane *	6892	2297344
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	9266	3088808
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	10020	3339904

Kuva A.2. Tehdas B kaliumsuolojen bruttomyyntille

Liutos	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	3654	1217878
MER zeolite membrane *	7307	2435757
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	9825	3274905
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	10623	3541130

Kaksivaiheinen liuotus	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	4253	1417531
MER zeolite membrane *	8505	2835061
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	11435	3811774
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	12365	4121643

Ioninvaihto	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	4911	1637148
MER zeolite membrane *	9823	3274296
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	13207	4402331
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	14281	4760207

Haidutuskititys	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	5331	1778905
MER zeolite membrane *	10661	3553809
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	14334	4778140
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	15500	5166567

Jäädytyskititys	Vrk (€)	Vuodessa (€)
MER zeolite membrane	4492	1497391
MER zeolite membrane *	8984	2994783
Zhong et al. (liuotus ja kuivatus)	12080	4026522
Pan et al. (liuotus, uutto, elektrolyysi)	13062	4353848

Kuva A.3. Tehdas C kaliumsuolojen bruttomyyntille

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY, RAPORTTISARJA

- 1/2024 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 25.1.2024, esitelmät
Hotelli Oscar Varkaus / Stora Enso Oyj, Varkauden tehdas
(16A0913-E0233) 25.1.2024
- 2/2024 -
(16A0913-E0234)
- 3/2024 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys soodakattiloiden tulenkestävien massausten kuivumisajoista
Verner Nurmi, Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy
(16A0913-E0235) 15.4.2024
- 4/2024 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Toimintakertomus 2023
(16A0913-E0236) 18.4.2024
- 5/2024 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Korkean kappaluvun vaikutus mustalipeän ominaisuuksiin
Antti Kähäri, Savonia-ammattikorkeakoulu
(16A0913-E0237) 6.5.2024
- 6/2024 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 24.10.2024
Lapland hotels Arena, Tampere
(16A0913-E0238) 24.10.2024
- 7/2024 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Suomen soodakattilat, tuhkan koostumus ja määrä eri kuormatilanteissa
Markus Nieminen, Jaakko Tiainen, AFRY Finland Oy
(16A0913-E0239) 30.10.2024

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY, RAPORTTISARJA

- 1/2025 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 23.1.2025, esitelmät
Scandic Imatran Valtionhotelli, Imatra / Stora Enso Oyj, Imatran tehtaat
(16A0913-E0240) 23.1.2025
- 2/2025 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Viherlipesakan kirjallisuuskatsaus
Ville Viuhkola, AFRY Finland Oy
(16A0913-E0241) 9.4.2025
- 3/2025 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Toimintakertomus 2024
(16A0913-E0242) 24.4.2025
- 4/2025 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan lentotuhkan kaliumin hyödyntäminen
Kasper Rissanen, Tampereen yliopisto
(16A0913-E0243) 13.5.2025