



S Kankkonen/EPT

24.1.2005

1 (5)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS IV/2004

AIKA 24.11.2004 klo 9.00 – 15.00

PAIKKA Jaakko Pöyry Oy, Vantaa

LÄSNÄ

Pekka Posti	Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi, pj
Harri Jussila	UPM-Kymmene Oyj, Kymi
Juha Tolvanen	Alstom Finland Oy
Jouni Hiltunen	Stora Enso Oyj, Varkaus
Aimo Hakkarainen	Andritz Oy, Kotka
Mikko Anttila	Kvaerner Power Oy
Esa Vakkilainen	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa
Kurt Sirén	KCL, Espoo
Johan-Sebastian Teir	TKK, Espoo
Sanni Eloneva	TKK, Espoo
Jens Kohlmann	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa, sihteeri

LIITTEET

LIITE I	Lentotuhkan puhdistus ja käsittely, osa II
LIITE II	CO ₂ projektin tilanneraportti
LIITE III	Diplomityön yhteenveto

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Ympäristötyöryhmä JKN SEK EPT

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Kari Parviainen	Teknillinen Korkeakoulu, Espoo
Markku Isoniemi	Kvaerner Power Oy, Tampere
Jarmo Torniainen	KCL, Espoo

ilmoittivat ennen kokousta olevansa estyneitä.

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

3 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Soodakattila Tulevaisuudessa II

- SOTU II on LTR:n ja KTR:n valvonnassa
- Tutkimuksia on tilattu LTY, ÅA, VTT/TKK ja Boildec Oy:ltä.

ATR

Työryhmän projektit

- Soodakattilan perusinstrumentointi
- Lipeärenkaan instrumentoinnin kartoitus
- Riskingraafin kalibrointi (projektiehdotus)

KTR

Työryhmän projektit

- Akustiikkaan liittyviä tutkimuksia suunnitteilla
- Peittaussuositus

LTR

Työryhmän projektit

- Suopaselvityksen jatkohanke
- SOTU: Kaliumin ja kloorin poisto
- Suojavaatetus soodakattilan kemikaaliroiskeita vastaan
- Soodakattilan materiaali ja energiatase
- Soodakattilan raskasmetallitaseet

OTR

Työryhmän projektit

- Konemestaripäivät, 26.1.2005, Pietarsaari / Kokkola
- Vuosikokous, 31.3.2005, Silja Opera

4 LENTOTUHKAN PUHDISTUS JA JATKOKÄSITTELY II

Tavoite ja aikataulu

Projektin tavoite on löytää soodakattilan lentotuhkan paras (halvin/tehokkain) puhdistusmenetelmä. Samalla yritetään löytää myös vaihtoehtoja tuhkan kuljetukseen. Tämä on jatko projekti.

Projektin tilanne

Kurt Sirén raportoi projektin tilanteesta ja ensimmäisistä tuloksista. (Liite I)

Ennuste

Työn raportti julkaistaan vuoden 2005 alussa.

Julkaistu ja painatus

Raportti julkaistaan soodakattilayhdistyksen kotisivulla.

Kommentit

-

5 HAJUKAASUOHJEEN PÄIVITYS JA KÄÄNTÄMINEN ENGLANNIKSI

Hajukaasuohjeen päivitykseen tulleet kommentit käsiteltiin. Korjattu teksti jaetaan työryhmälle ja hallituksen jäsenille. Kommentit yritetään saada mahdollisimman pian, viimeistään kuitenkin 20.1.2005 ennen työryhmän seuraavaa kokousta.

Suositus on käännetty englanniksi. Esa Vakkilainen tarkistaa käännöstä ja lisää korjatut kohdat. Käännös jaetaan viimeisten korjausten jälkeen. Työ julkaistaan yhdistyksen kotisivuilla.

6 CO₂ EMISSIONS: MINERAL CARBONATION AND PULP AND PAPER INDUSTRY (CO₂ NORDIC PLUS)

Tavoite ja aikataulu

Projekti on 3-vuotinen ja loppuu 31.3.2006. Projektin tavoitteena on selvittää CO₂ talteenotto ja loppuvarastointi sekä mahdollisuudet hyötykäyttöön Suomessa. Projektiin osallistuu Soodakattilayhdistyksen lisäksi Outokumpu Oy ja Nordkalk Oy sekä TEKES. Projekti toteutetaan Teknillisessä Korkeakoulussa.

Projektin tilanne

Sebastian Teir ja Sanni Eloneva raportoivat projektin tilanteesta ja työn tuloksista. (Liite II ja Liite III)

Ennuste

Toinen diplomityö valmistunee talvella 2004/2005.

Julkaisu ja painatus

Projektin raportti julkaistaan Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla sähköisessä muodossa eikä siitä paineta erillistä julkaisua.

Kommentit

-

7 SOODAKATTILAA KOSKEVAT LAINSÄÄDÄNNÖT

Esa Vakkilainen on laatinut lyhyen raportin **Soodakattilaa koskevista uudemmista ympäristölainsäädännöistä**. Raportti on tämänhetkisen ympäristölainsäädännön tilanteen mukainen. Esa Vakkilainen esitteli raportin kokouksessa.

8 PROJEKTIEHDOTUKSET 2005 →

Ehdotetut projektit:

- EPER jatkoselvitys. Tarkistetaan vuoden 2004 lopulla, onko tarvetta erilliseen tutkimukseen. Reino Lammi Suomen ympäristökeskuksesta opas löytyy seuraavasta osoitteesta:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=19942&lan=fi>
- Soodakattilahuoneen ilmanlaadun parantamiskeinoja (liuottajan ympäristö; hajukaasut; ilmanotto kattilan alaosaan; tehdasilmakartoitus [Tamminen, Enwin Oy]).
- Räjähdyssuojasiasiakirja ATEX. Pitäisi selvittää, mitkä soodakattilalaitoksen kohteet vaativat huomiota.
- Tehtaiden päästölupakartoituksen päivitys (seuraavat luvat anotaan vuonna 2004; voimaantulo 2005-2007; tutkimus tämän jälkeen).
- Pölypäästöjen vähentäminen alle $10\text{mg}/\text{m}_n^3$
- Soodakattilan raskasmetallipäästöt ilmaan; LTR:n tutkimusprojekti vuodelle 2005: *soodakattilan raskasmetallitaseet*.
- Pienhiukkasdirektiivi ja FINE (TEKES -ohjelma)

- Uuden sellutehtaan kokonais- NO_x päästöt (IPPC, ”BAT”). Mahdollinen suorittaja olisi Esa Vakkilainen. Pyydetään Esa miettimään projektisuunnitelma.

Lista siirretään aina seuraavaan pöytäkirjaan!

9 MUUT ASIAT

Kvaernerin uusi edustaja on Mikko Anttila.

KCL:n uusi edustaja on Jarmo Torniainen.

Yhdistyksen kotisivuilla on Pekka Postin ja Kauko Ylioinaan puhelinnumerot ilmoitettu väärin. Sihteeri korjaa numerot.

10 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava Ympäristötyöryhmän kokous pidetään 27.01.2005 alkaen kello 10.00 Hotelli Kaarlen tiloissa Kokkolassa.

Vakuudeksi

Jens Kohlmann

LIITE I

LENTOTUHKAN PUHDISTUS JA KÄSITTELY, OSA II

Sähkösuodintuhkan puhdistus II

Kurt Sirén

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

Havaintoja osasta I

- Saavutettu puhtaus 99,94 % jos kaliumia ei lasketa epäpuhtaudeksi
- Kaliumia tuotteessa 0,7 %
- Metalleja saatava pienemmiksi (Fe, Ca, Mg ja muita)

Havainnot osasta I

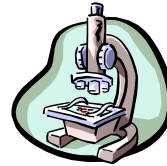
- Utto ei poista kaliumia (glaseriitti)
- Jäähdytyskiteytys tehokkaampi, mutta kideveden poisto tuotteesta hankala
- Haihdutuskiteytys tehtävä viimeiseksi
 - > kidevedetön tuote

Uudet lähtökohdat (Osa II)

- Utto pois
- Panostetaan metallipuhdistukseen
 - Cr, Mn ym. aiheuttavat lasissa väriä ppm-tasolla, häiritsevät tekstiilivärjäystä ym. K ei tärkeä.
- Laajempi tarkastelu:
 - markkinat
 - kuljetustavat ym logistiikka
 - laajemmat metallianalyysit

Tämän hetken tilanne

- Markkinatiedustelu tehty
- Kokeet tehty
 - Näytteet lähetetty analysoitaviksi
 - Ei vielä analyysituloksia
- Kuljetuskysymyksiä selvitetty



Markkinatiedustelu

- Lannoiteteollisuus: 3500 t/vuosi
 - lisää potentiaalia
- Lasiteollisuus: 1350 t/vuosi
- Pesuaineteollisuus: 1000 t/vuosi
- Tekstiilivärjäys: Löydetty vain 200 t/vuosi
- Yhteensä runsaat 6000 t/vuosi
- Suomessa liuotetaan 17000 t/vuosi

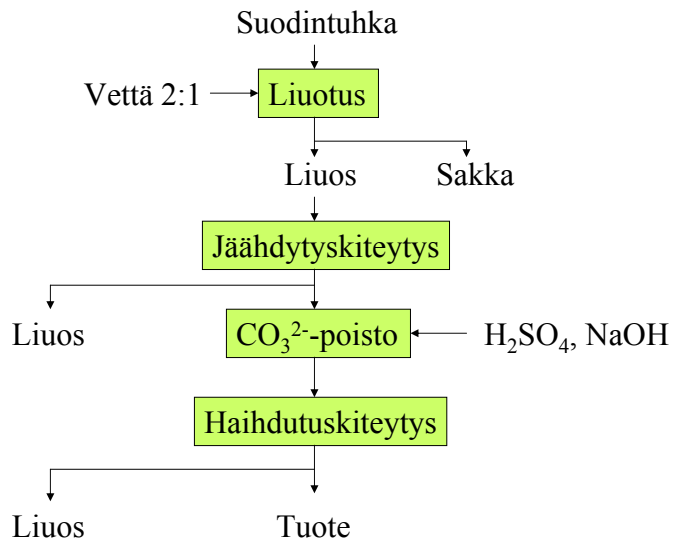
Markkinatiedustelun tuloksia

- Kaikki ei uppoa Suomen markkinoille
- Oltava myös muita rikin tasapainottamiskeinoja
- Kuitenkin huomattava osa voitaisiin myydä
- Useat potentiaaliset asiakkaat olivat selvästi kiinnostuneita
- Säterin sulfaattia pidetään kalliina.

Puhdistus

- Tuhkan ulosotto siten että
suppilotuhka ei ole mukana!

Puhdistuskokeet



Puhtausvaatimukset, lannoiteteollisuus

Aine tai omin.	Vaatusmus	Lentotuhka mg/kg	Ref	Huomautus
K	Ei haittaa	47000	1	
Ca	"	130	2	
Hg	< 1 mg/kg	< 0,08	1	
Cd	"	1,6	1	
Pb	< 5 mg/kg	1,1	1	
As	"	0,6	1	
V	Alhainen	10	3	
Cr	"	0,2	1	
Ni	"	3,1	1	
Kosteus	Kuiva	0		Varastointiongelmät
Bulkkitih	> 0,5 t/m ³	0,2 t/m ³		Oltava merkittävästi suurempi kuin lentotuhkassa

Ref. 1)Wartiovaara 2001 2)Osa1 2003 3 KCL 1995

Puhtausvaatimukset, lasiteollisuus

Aine	Vaatus	Lentotuhka mg/kg	R ef	Huomautus
K	<0,3 %			Otetaan huomioon reseptin laskennassa
Cl	-	7	1	Poistuu savukaasujen mukana
Fe		17	2	Ei ongelma, lisätään
Mn	≈5	58	3	Antaa virheväriä
Se	"	6,1	1	"
Co	"	0,14	4	"
Ni	"	3,1	1	"
Cr	"	0,2	1	"
Ti	<100	<1	3	Sulaamattomia hiukkasia
Cd		1,6	1	Elintarvikepakkausvaatimukset
Pb		1,1	1	(pullot) "
Cr(VI)				"
Kosteus	<1,5 %	0		Varastointihaittoja
Raekoko	100-200 µm			Poltto kaasut kuljettavat liian pienet hiukkaset mukanaan ulos

Lähteet: 1) Wartiovaara 2001 2) Sirén 2003 3) KCL 1995 4) Sangfors 2000

Pesuaineteollisuus: Vertailu natriumfosfaattiin

Aine	Lentotuhka	R.	Toim.1		Toim. 2	Toim. 3
			Tyypill.	Maks.	Maks.	Maks.
	mg/kg		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Mg	60	3	9,6			
Ca	130	2	25	300		
As	0,6	1	0,6	<15	<10	<1
Cr	0,2	1	0,9	<1	<1	
Fe	17	3	<50	<50	<50	
Co	0,14	4	0,7	<1		
Ni	3,1	1	0,5	<1	<1	
Cu	1,3	1	0,7	<3		<1
Pb	1,1	1	<5	<5	<1	<1
Cd	1,6	1			<1	<0,1
Zn	40	1	2,4	<10		<5
Ti	<1	3	6	<8		
Hg	<0,08					<0,01

Lähteet: 1) Wartiovaara 2001 2) Sirén 2003 3) KCL 1995 4) Sangfors 2000

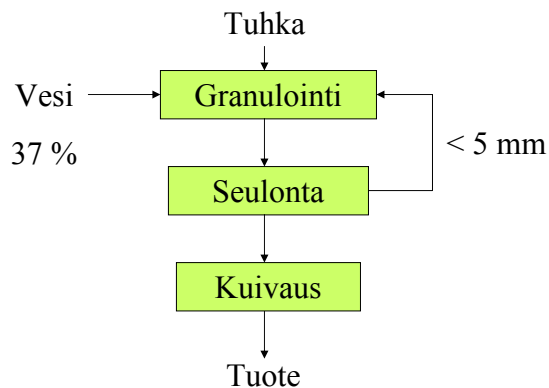
Kuljetus

Ainemuodot ja bulkkitiheydet

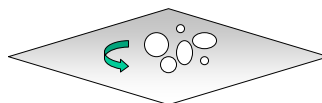
	Bulkkitiheys kg/m ³	Na ₂ SO ₄ %
Suodintuhka	n. 200	80 ⁽¹⁾
S. granuloituna	570	80 ⁽¹⁾
Na ₂ SO ₄	1320	100
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	750	44
Liuos	1330	33

1) Arvioitu saanto 80 % (keskitetty puhdistus)

Granulointi



Granulointi: Pyöritys tasaisella alustalla



Kuljetusvaihtoehdot (perävaunulliset)

- Avolava
- Turveauto
- Kontti
- Jauhesiilo
- Säiliöauto



Rajoitus: Auto + lava/perävaunu 60 t

Hyötykuormaa 30 – 40 t

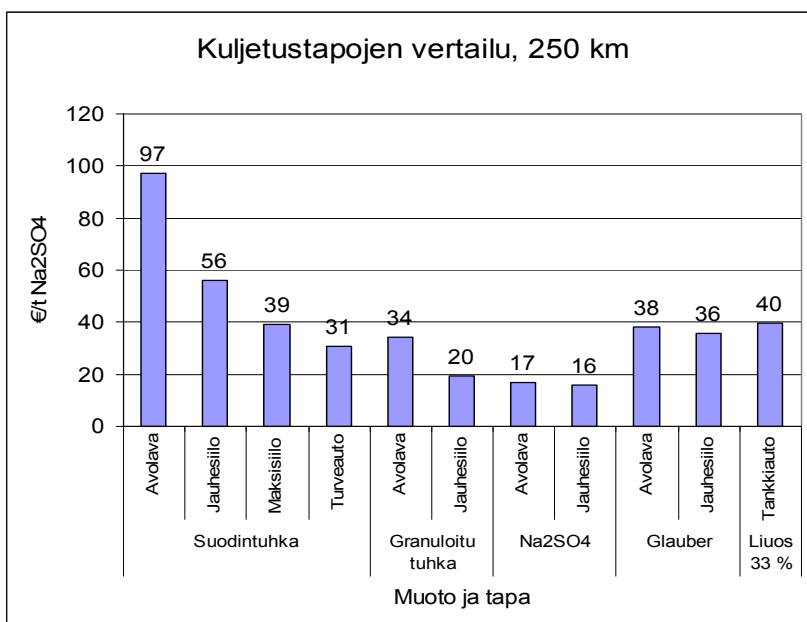
Avolava, turveauto ja kontti

- Avolava: 43 m³
- Turveauto (suurimmat): 138 m³
 - pohjakuljetintyhjennys
- Kontti:
 - sisäpussimahdollisuus, ei sovi raskaille aineille
 - ei kilpailukykyinen hinnaltaan



Jauhesiilo, maksisiilo ja tankkiauto

- Jauhesiilo: 65 – 70 m³
 - siilosta siiloon, paineilma
- Maksisiilo: 120 m³
 - tuhkalla 20 t (soveltuu vain tuhkalle)
- Säiliöauto: 30 m³ (40 t)
 - Suomessa ylikapasiteettia (halpa)



Johtopäätökset

- Markkinat: Käyttöä löytyy, muttei riitä rikin tasapainottamiseen (Suomessa)
- Puhdistusprosessi riittävän hyvä?
 - ainakin lannoitekäyttöön, todennäköisesti myös muihin tarkoituksiin

Johtopäätökset

- Edullisin kuvio näyttäisi olevan granulointi ja keskitetty puhdistus
 - keskitetty laitos halvempi investointi
 - ainoastaan granulointi sellutehtaalla
 - **Huom!** Myös mahdollista että Kemira hoitaisi puhdistuksen!
- Sijoitus?
 - Kemiran tehtaot lännessä
 - Lasiteollisuus etelässä

LIITE II

CO₂ PROJEKTIN TILANNERAPORTTI



CO₂ emissions: mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry

Sebastian Teir & Sanni Eloneva

Energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorio, TKK

Soodakattilayhdistyksen ympäristötyöryhmän kokous, 24.11.2004, Vantaa



NORDISK ENERGIFORSKNING



Sisältö



- Projektiesittely
- Mineraalikarbonointi hiilidioksidin loppusijoitusvaihtoehtona
- Mineraalikarbonoinnin potentiaali hiilidioksidipäästöjen vähentämiseen Suomen paperi- ja massateollisuudessa sekä rauta- ja terästeollisuudessa
- Sanni Elonevan DI-työ: Mineraalikarbonaatin hyötykäytöstä, kuivakarbonoinnin prosessimallinuksesta ja liukoisuuskokeista



Projektitietoa



- Mineral carbonation for long-term CO₂ storage; and other CO₂ sequestration issues ("Nordic CO₂ sequestration", Pohjoismaiden energiatutkimusohjelma, 2003-2006)
- CO₂ emissions: mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry ("CO₂ Nordic Plus", Tekes ja SKY, 2002-2005)
- Henkilökunta:
 - Ron Zevenhoven, projektipäällikkö
 - Sebastian Teir, tutkija
 - Sanni Eloneva, tutkimusapulainen
 - Tuulia Raiski, tutkimusapulainen (2003)
 - Tutkimusapulainen 2005?
- Yhteistyökumppaneita:
 - GTK, Foster-Wheeler, Aker Kvaerner, Nordkalk, Enprima, Outokumpu, Rautaruukki, Kemira GrowHow, Fortum, Suomen soodakattilayhdistys, Dead Sea Periclase.

8.12.2004

3/24



Tutkimuspäämäärä



- Karbonointiprosessin kehittäminen
 - Energiatehokkuus
 - Reaktionopeus
- Mineraalikarbonointi hiilidioksidin loppusijoitusmenetelmänä Suomessa ja Pohjoismaissa
 - Mineraalivarat (→GTK)
 - Integrointi
 - Paperiteollisuus
 - Energiatuotanto
 - Metallituotanto ja muu teollisuus
- Tutkimusmenetelmiä
 - "Työpöytätyökimusta"
 - Kokeellinen tutkimus (leijupetireaktorit, TGA, panosreaktorit)
 - Prosessisimulointi (Aspen Plus ja Outokumpu HSC)

8.12.2004

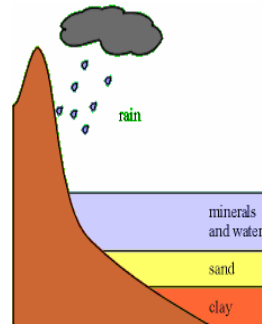
4/24



Mitä on mineraalien karbonoiminen?



- Mg- ja Ca-peräiset mineraalisilikaatit muodostavat CO₂ kanssa kiinteä, veteen liukenematonta karbonaattia
 - esim. Serpentiini:
$$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3 \text{CO}_2 \rightarrow 3 \text{MgCO}_3 + 2 \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{lämpöä}$$
- Tapahtuu luonnossa itsestään
 - Kivien rappeutuminen
 - 100 Mt CO₂ / vuosi
 - Hidas luontoprosessi

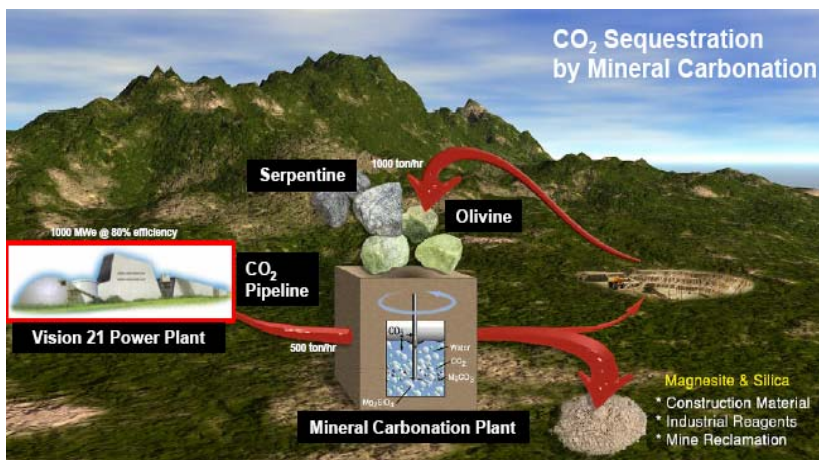


8.12.2004

5/24



Mineraalikarbonointiprosessin periaatekuva



[DOE, 2001]

8.12.2004

6/24



Hiilidioksidivarastojen vertailu



Hiilidioksidivarasto	Kapasiteetti (Gt CO ₂)	% päästöistä 2000-2050 (BAU)	Säilytysaika (vuosina)
Mineraalikarbonaatti	10 000 – 1 000 000	500 – 50 000	50 000 – 1 000 000
Valtameret	5 000 – 100 000	250 – 5 000	500 – 3000
Suolavesikerrostumat	400 – 10 000	20 – 500	800 – 20 000
Ehtyneet kaasulähteet	800	40	800 – 20 000
Ehtyneet öljylähteet	120	5	800 – 20 000
Hiiliesiintymät	>15	>1	800 – 20 000
Biomassa	30 – 100	2 – 4	30 – 100

8.12.2004

7/24



Hiilidioksidivarastojen vertailu [VGB, 2004]



Storage Method	Advantages	Disadvantages	Participating bodies	Cost range €/ tonne
Aquifers	High availability world-wide - minimises transport	No additional income c.f. EOR	US DoE, IEA GHG, TNO, RITE, BGR	On-shore 1 - 7
	Greatest potential capacity	Uncertainty regarding long term reservoir stability due to higher pressure/density of injected CO ₂	MIT & many other universities	Off-shore 6 - 13
	Natural gas storage experience	Environmental risks - groundwater or surface leakage	Statoil & other oil & gas companies	
Oil fields	Additional income from EOR	Uncertainty regarding long term reservoir stability due to higher pressure/density of injected CO ₂	US DoE, IEA GHG, TNO, RITE, EU FVI	North Sea ¹
	Oil field geology is well known	Environmental risks - surface leakage through boreholes	PanCanadian Resources Ltd. & others	Value 10 - 15
	EOR technology is well established	Oil fields are much less numerous than aquifers - implications for transportation distance		Short-fall 20
	Access to North Sea oil fields - approaching final production - EOR benefits			
Gas fields	Additional income from extra natural gas	Risk of contaminating natural gas with CO ₂	US DoE, IEA GHG, TNO, RITE	On-shore 2 - 5
	Gas storage well proven (> 3x10 ¹¹ m ³ underground)	World-wide, number of gas fields is limited (significant in Europe)	Geological Survey Groups	Off-shore 9 - 11
	Natural CO ₂ fields available to further research (e.g., McElmo Dome Field - Colorado, >283 Mm ³ , 98% purity)	Environmental risks - surface leakage through boreholes		
Coal seams	Additional income from extra methane	Environmental risks - surface leakage through boreholes	US DoE, IEA GHG, TNO, RITE, CSIRO	Not available
	Coal deposits often local to source (power plant)	Possible fractures from coal swelling and drilling operations	Burlington Resources & others	
	CH ₄ also increased by associated N ₂ in flue gases		Alberta Research council, Canada	
Ocean	Huge storage capacity	Unlikely to be legal under existing conventions		Not available
	Rapid deployment	Uncertainty regarding impact on marine life		
Carbonate	Secure long term retention	Large mass flow rates of mineral	Los Alamos National Laboratory	15 - 20
	Low environmental risk	High energy consumption	ZECA	
		Avoidance of serpentine with chrysotile asbestos		

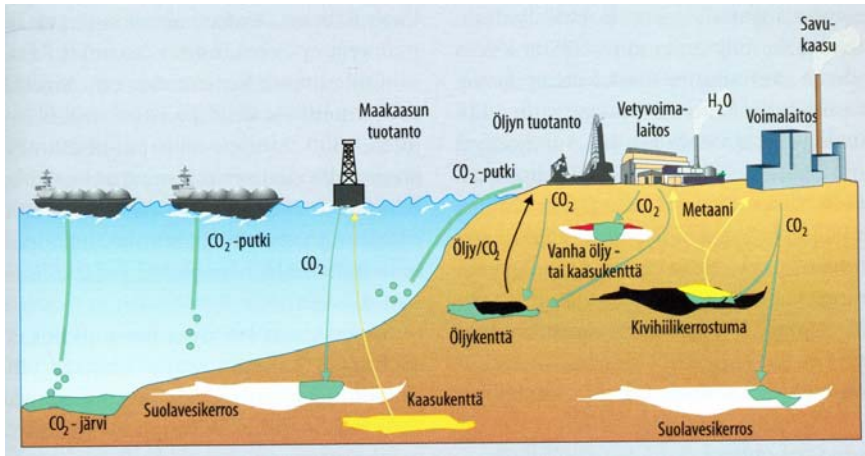
[CO₂ Capture and Storage" - VGB Report on the State of the Art, 2004]

8/24

8.12.2004



Suomen CO₂ loppusijoitusvaihtoehdot



[VTI, 2002]

8.12.2004

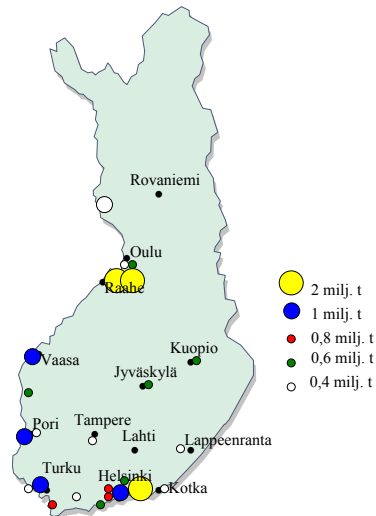
9/24



Mineraalikarbonoinnin potentiaali Suomessa



- Luonnollisen magnesiumsilikaatin saatavuus erinomainen
- Luonnollisen kalsiumsilikaatin saatavuus huono
- Tällä hetkellä ainoa kotimainen loppusijoitusvaihtoehto
- Kalsiumkarbonaatille löytyy jo markkinat



8.12.2004

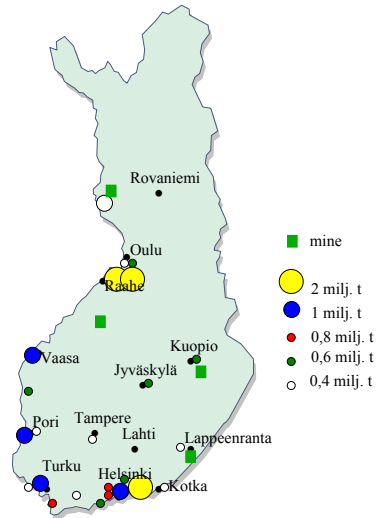
10/24



Mineraalikarbonoinnin potentiaali Suomessa



- Hitura-kaivos: 95 000 000 m³ serpentiiniä
 - Loppusijoituspaikka 560 MW hiilivoimalan CO₂-päästöille 15 vuodeksi
 - Jo 10 000 000 m³ serpentiiniä sivutuotteena
- Muita esiintymiä
 - Horsmanaho-kaivos
 - Siilinjärvi-kaivos
 - Mahdollista tuottaa 9 Mt kiillerikaste vuodessa
 - Kemi
 - Lappeenranta (wollastoniitti)
 - Ainoa kalsiumsilikaattikaivos Suomessa
- Esiintymäselvitys jatkuu GTK:lla



8.12.2004

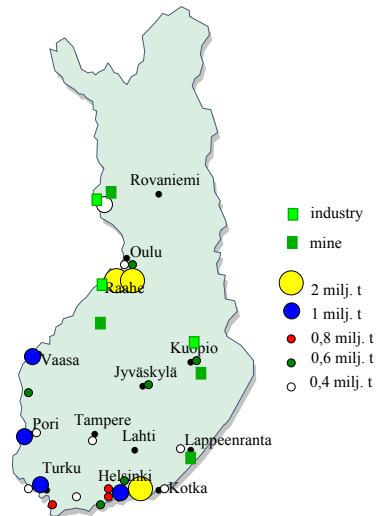
11/24



Mineraalikarbonoinnin potentiaali Suomessa



- Rautatuotannon kuonatuotteilla sopiva koostumus karbonointia varten
 - Korkea CaO-pitoisuus (40-60%)
 - Epäpuhtauksia
 - Rautaruukki, Raahen
 - 0.5 Mt kuona / vuosi
 - Outokumpu, Tornio
 - 0.5 Mt kuona / vuosi
 - Sekä Raahen että Tornion potentiaalisia vaihtoehtoja kalsiumkarbonaattituotantoa varten



8.12.2004

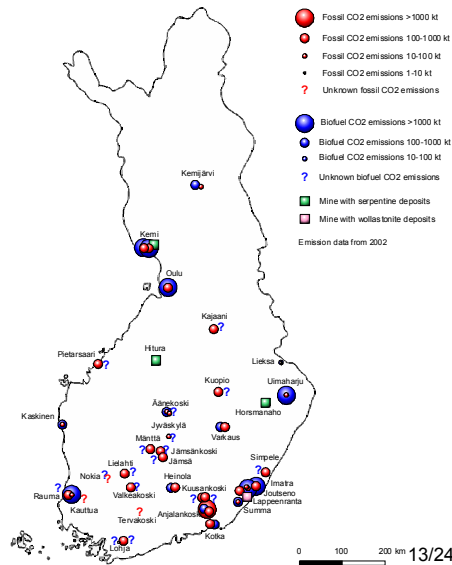
12/24



CO₂ päästöt Suomen paperi- ja massateollisuudesta (2003)



- Metsäteollisuuden osuus Suomen fossiilista CO₂ päästöistä n. 15%
- Biopolttoaineista tulevat CO₂ päästöt monta kertaa suuremmat
- CO₂:n talteenotto ja loppusijoitus nyky menetelmillä ja nykyhetkessä ei taloudellisesti kannattava
- Suositeltavia toimenpiteitä
 - Energiansäästö
 - Hiili → Maakaasu
 - Biopolttoaineiden hyödyntäminen
 - Prosessien uudistaminen / parantaminen
- Karbonointiprosesseja käytössä
 - Kaustisointi
 - PCC-tuotanto



8.12.2004

13/24



Prosessivaihtoehtoja



- Saostetun kalsiumkarbonaatin tuotanto (käytäntö mineraaliteollisuudessa)
 - Vaatii puhdas CaO raakamineraalina
- Kuiva, paineistettu prosessi, suora (USA, 1996)
 - Liian hidas
- Suolahappoprosessi, epäsuora (USA, 1997)
 - Liian energianvaativa
- Sulasuolaprosessi, epäsuora (USA, 1997)
 - Liian energianvaativa
- Hiilihappoprosessi, suora (USA, 2000)
 - Liian energianvaativa
- Etikkahappoprosessi, epäsuora (Japani, 2001)
 - Lupaavin menetelmä
- Natriumhydroksidiprosessi, epäsuora (USA, 2003)
 - Patenttihakemus jätetty
 - Prosessinkuvaus julkinen, mutta tuloksia salaisia

8.12.2004

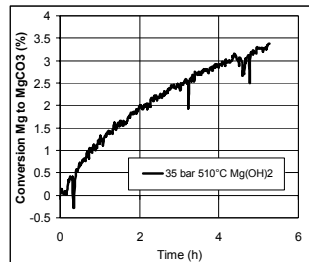
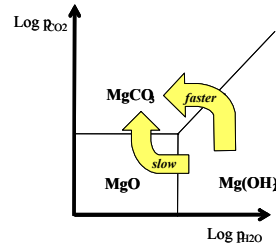
14/24



Mg(OH)₂:n kuivakarbonointi



- Paineistettu prosessi nopeuttaa reaktion
- Mg(OH)₂ karbonoituu nopeammin kuin MgO
 - Mg(OH)₂ parempi vaihtoehto kuin MgO
 - Mineraalin reaktiivisuus riippuu myös valmistusmenetelmästä
 - USA: 90% konversio puolessa tunnissa (p = 53 bar, T=565°C, mineraali esikäsitlety)
- TGA-analyysillä: 3% konversio neljässä tunnissa (74-125 µm)
- Leijupetireaktorilla max. 8% konversio n. kymmenessä tunnissa
- Paineistettu reaktori tarvitaan
- Etikkahappoprosessi huomattavasti lupaavampi



8.12.2004

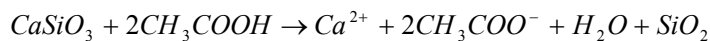
15/24



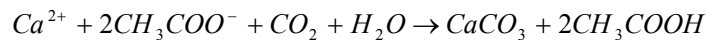
Etikkahappoprosessin periaate



- Kalsiumsilikaatti liuotetaan etikkahappoon, jolloin silikaattioksidit saostuu



- Liuos annetaan reagoida hiilidioksidin kanssa, jolloin kalsiumkarbonaatti saostuu



- Etikkahappoprosessista löytyy erittäin vähän kirjallisuustietoa
 - Olemassa olevien tietojen perusteella prosessi näyttää erittäin lupaavalta

8.12.2004

16/24



Saostettu kalsiumkarbonaatin tuotanto (PCC)



- Kalsiumkarbonaattia käytetään paperitehtaassa paperityteaineena ja päällysteenä
- Saostettu kalsiumkarbonaatti on puhtaampi aine
 - Jauhatettu kalsiumkarbonaattia (kalkkikivi) poltetaan kalsiumoksidiin (kalkkiin)
$$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{>900^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{CO}_2$$
 - Kalkki kuljetetaan PCC-tehtaalle, missä kalkki kosteutetaan ja karbonoidaan
$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$$

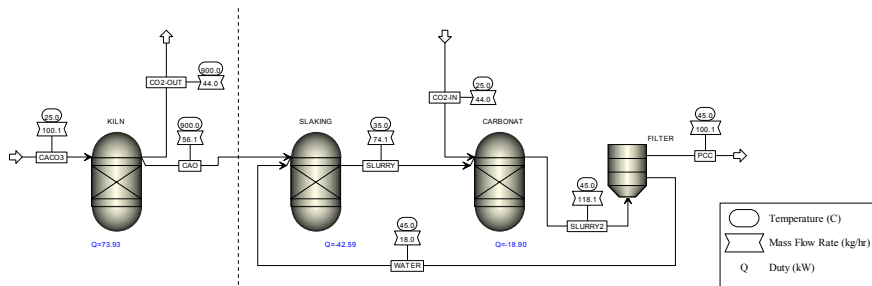
$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- Suomen PCC markkinat ovat 0.5 Mt per vuosi, missä vuosittain sidotaan 0.2 Mt CO₂

8.12.2004

17/24



PCC-tuotantoprosessin mallinnus



- Kalkinpolto ja karbonointi tapahtuu eri tehtaissa
- Kalkinpolttoprosessi energiantensiivinen: 2669 kJ/kg CaCO₃ @ 900°C
 - 0.65 kg CO₂ / kg CaCO₃ (raskaan polttoöljyn polttamisesta)
- Karbonointiprosessi vapauttaa lämpöä mutta toimii matalissa lämpötiloissa (<90°C)
 - 0.44 kg CO₂ / kg CaCO₃
- Nettopäästöt: 0.21 kg CO₂ / kg CaCO₃

8.12.2004

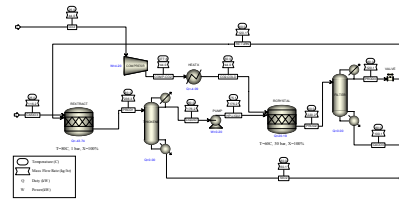
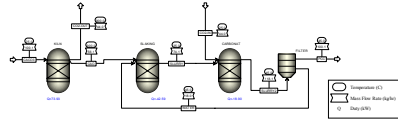
18/24



Uusi idea: PCC-tuotanto kalsiumsilikaateista



- Etikkahappoprosessi voisi soveltua PCC:n tuottamiseen kalsiumsilikaateista
 - Alhainen energiantarve
 - Etikkahappo kierrätetään prosessissa
- Luonnolliset kalsiumsilikaattivarat liian pieniä
- Kuonatuotteiden saatavuus riittävä
- Kuonatuotteiden puhtaustarpeet selvitettävä
- Mahdollisuus tuottaa kaupallinen tuote jätteistä ja vähentää CO₂-päästöjä samalla prosessilla!

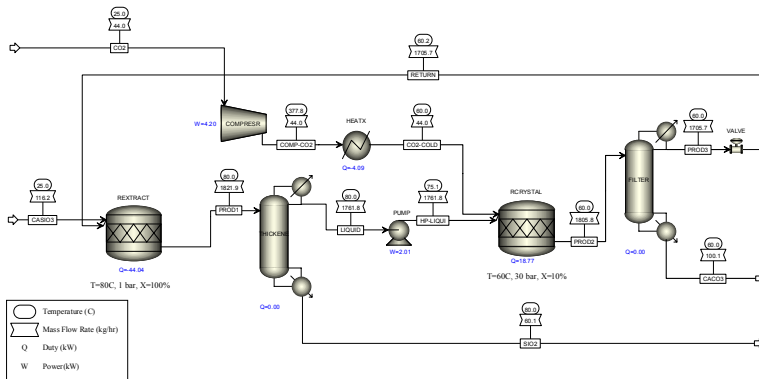


8.12.2004

19/24



PCC-tuotanto kalsiumsilikaateista - prosessimalli



- Mekaanisen tehon tarve: 223 kJ/kg CaCO₃ @ 80°C (30 bar, 10% konversio)
- Hiilidioksidin tarve: 0.44 kg CO₂ / kg CaCO₃
- Hiilidioksidipäästöt sähkötuotannosta : 0.096 CO₂ / kg CaCO₃
- Nettopäästöt : -0.34 kg CO₂ / kg CaCO₃

8.12.2004

20/24



Hintavertailu – nykyinen menetelmä



Kalkkikivi (CaCO_3) Gotlandista	11 €/ton
Polttoainekustannukset kalkinpolttouunille	15 €/ton of CaCO_3
Kalkki PCC-tuotanto varten	100 €/ton
PCC:n hinta	>120 €/ton



Hintavertailu – uusi menetelmä



Wollastoniitti (luon. kalsiumsilikaatti)	>200 €/ton
Rauta- ja teräskuona (korkea CaO-pitoisuus)	6-10 €/ton
Sähköntarve paineistamiseen	9 €/ton of CaCO_3
PCC:n hinta	>120 €/ton



Tilannekatsaus 2003-2004



- Tutkimus laajennettu sisältämään kalsiumsilikaatteja ja märkäprosesseja
- Raakamateriaalit
 - Lisää kaivoksia sopivilla mineraalilöydöksillä paikannettuja
 - Teräs- ja rautatehdaskuonia todettu olevan potentiaalisia mineraalikarbonointiin
- State-of-the-art selvitys: Lisää prosesseja löydetty
- CO₂ ja paperi- ja massateollisuus
 - Hiilidioksidipäästöt kartoitettuja
 - PCC (saostettu kalsiumkarbonaatti) – tuotannosta saadaan käytännöllistä teollisuuskokemusta mineraalien (kalsiumoksidien) karbonoinnista
- Kokeellinen tutkimus
 - Kuivakarbonoinnin saatu nopeammaksi, mutta vielä liian hidas käytännölliselle prosessille
 - Liukoisuustutkimus osoittaa että karbonaatit ovat kestäviä myös happamille sadevesille
- Uudet ideat
 - Jätekuonien karbonointi voisi samalla loppusijoittaa hiilidioksidia ja tuottaa jäteistä arvokkaan kalsiumkarbonaattituotteen

8.12.2004

23/24



Projektin painopisteet 2005



- Etikkahappoprosessin soveltuvuus karbonaattituotantoon
 - Panoskokeita
 - Kuonatuotteiden ja magnesiumsilikaattien liukoisuus etikkahapossa
 - Magnesium- ja kalsiumasetaatiliuoksien karbonointi
 - Prosessin kehittäminen ja mallintaminen
- Kuonasilikaateista tuotettu kalsiumkarbonaatin soveltuvuus paperituotantoon
- Jatkuvan prosessin rakentaminen laboratoriotiloissa?
- Uusi diplomityöntekijä avustajaksi
- Mahdollinen CLIMBUS-projekti PCC / PMC valmistuksesta silikaateista
 - Sanni Elonevan jatko-opinnot
 - Ruukki kiinnostunut

8.12.2004

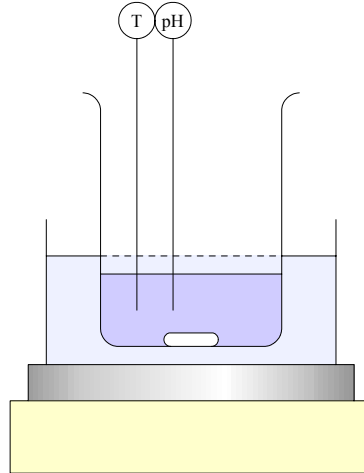
24/24



Etikkahappo-liukoisuuskokeet



- Selvittää kuonien ja magnesiumsilikaattien liukoisuus etikkahappoon
- Koemuuttujia
 - Lämpötila 25°C – 90°C
 - Etikkahapon vahvuus
 - Kuonapartikkeleiden koot
- Kokeet ovat tällä hetkellä käynnissä
- Ensimmäiset tulokset joulukuussa



8.12.2004

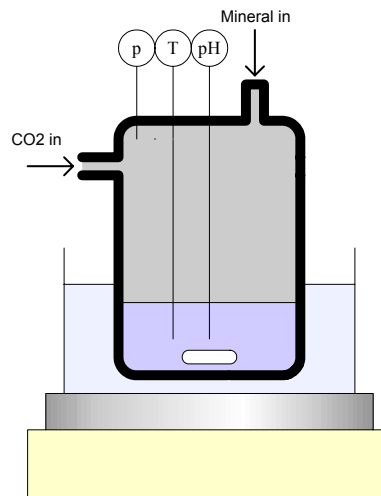
25/24



Etikkahappo-karbonointikokeet



- Selvittää karbonointimahdollisuudet etikkahappoliuoksessa
- Selvittää saostetun kalsiumkarbonaatin puhtaus
- Koemuuttujia
 - Lämpötila
 - Paine
 - Kaasun koostumus
 - Liuoksen vahvuus
- Alkavat tammikuussa 2005



8.12.2004

26/24



Julkaisut 2004



- "CO₂ emissions: mineral carbonation and the Finnish pulp and paper industry"
Tuulia Raiski, Master thesis
- Refereed journal publications
 - "Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide"
Sebastian Teir, Sanni Eloneva, Ron Zevenhoven
Submitted to Energy conversion and management, August 2004
- Conference presentations
 - "Mineral carbonation for long-term CO₂ storage and Lithuanian mineral resources"
Inga Kavaliauskaite, Sebastian Teir, Gintaras Denafas, Ron Zevenhoven
paper submitted to "Energy systems and the environment", conference at Riga Technical University, Riga (Latvia), October 14-16, 2004
 - "Long term storage of CO₂ as magnesium carbonate in Finland"
Ron Zevenhoven, Sebastian Teir
presented at the Third Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria (VA), May 3-6, 2004 (11 p.)
 - "Mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry"
Sebastian Teir, Tuulia Raiski, Inga Kavaliauskate, Gintaras Denafas, Ron Zevenhoven
presented at the 29th Int. Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater (FL), April 2004

8.12.2004

27/24



Linkit



- <http://eny.hut.fi>
- <http://eny.hut.fi/noco2>

8.12.2004

28/24

LIITE III

DIPLOMATYÖN YHTEENVETO



Mineral Carbonation Process Modeling and Carbonate Product Stability

Sanni Eloneva

Energiatekniikan ja Ympäristönsuojelun laboratorio,
Teknillinen korkeakoulu

Tekes / SKY "CO₂ Nordic Plus"
1/2003-12/2005
in conjunction with Tekes / GSF "ECOSERP"



8.12.2004



Diplomityön sisältö



1. Hiilidioksidi päästöt ja niiden vähentäminen
2. Yleistä mineraalien karbonoinnista
3. Magnesiumiin pohjautuva kaksivaiheinen karbonointi
4. MgCO₃ ja CaCO₃ pysyvyys happamassa ympäristössä
5. Karbonointi tuotteiden käyttömahdollisuudet

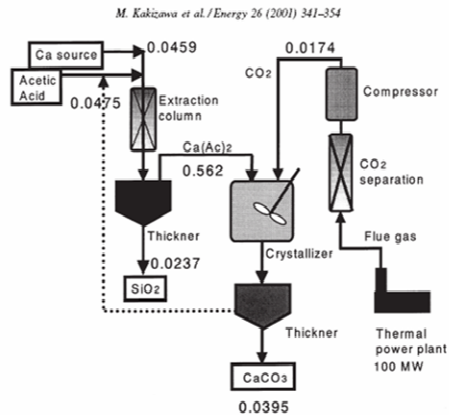
8.12.2004



Karbonointi tuotteiden käyttömahdollisuudet



- MgCO_3 hyvin vähän
- CaCO_3 melko paljon
- MgCO_3 ja CaCO_3 :
 - sitomaan tuhkaa yms.?
- PCC:n valmistus kalsiumsilikaateista



8.12.2004



Kokeellinen osio: MgCO_3 & CaCO_3 pysyvyys happamassa ympäristössä



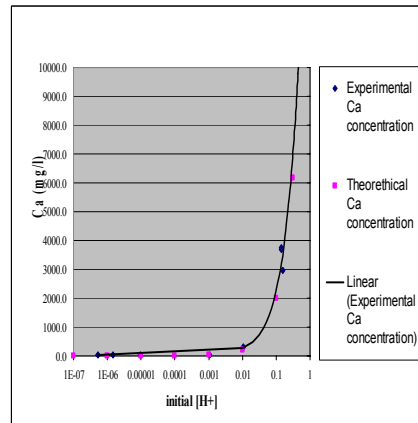
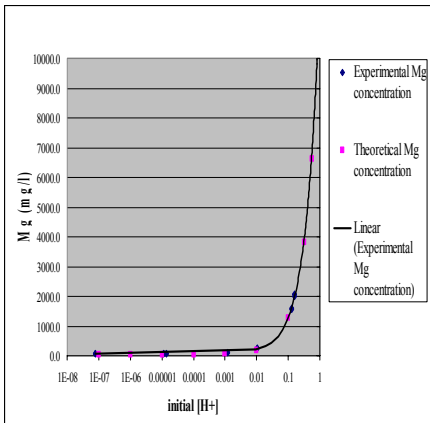
- **Tavoite: testata karbonointituotteiden varastoinnin turvallisuutta**
 - Esim. happamat sateet
- **Kertaluontaiset kokeet:**
 - Synteettisesti valmistettu karbonaatti
 - Typpihappo liuos, $\text{pH} \approx 1-7$
 - sadevesi



8.12.2004



Magnesium ja kalsium karbonaatin liukoisuus typpihappo liuokseen



8.12.2004



Liuenneen hiilidioksidin määrä



- **Liuennot hiilidioksidi MgCO_3 kokeissa**
 - $\text{pH} \geq 2$ alle puoliprosenttia
 - $\text{pH}=2$ ~1%
 - $\text{pH}=1$ 8-10%
- **Liuennot hiilidioksidi CaCO_3 kokeissa**
 - $\text{pH} \geq 3$ 0,1% ja alle
 - $\text{pH}=2$ alle prosentin
 - $\text{pH}=1$ 7,5-9,5 %
- **Suomen oloissa varastointi turvallista**
 - sadevesien $\text{pH} \sim 4$
 - vuorokausiminimi $\text{pH}=3,57$

8.12.2004



Prosessimallinnus: Magnesiumiin pohjautuva kaksivaiheinen karbonointi

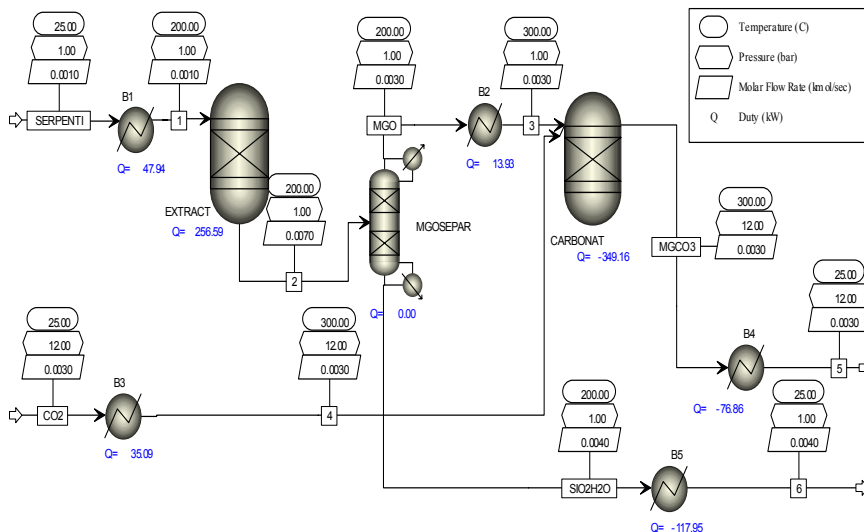


- Endoterminen MgO tai $\text{Mg}(\text{OH})_2$ irrotus serpentiinistä
- Eksoterminen MgO tai $\text{Mg}(\text{OH})_2$ karbonointi
 - hiilidioksidikaasu paineissa 1, 12, 35 ja ~70bar
- Reaktorilämpötilojen optimointi->ei ulkopuolista lämpöä
- Reaktiolämmön hyödyllisyys exergia-analyysin avulla

8.12.2004



Kuiva kaksivaiheinen magnesiumkarbonaatin valmistusprosessi



8.12.2004



Vaatimukset

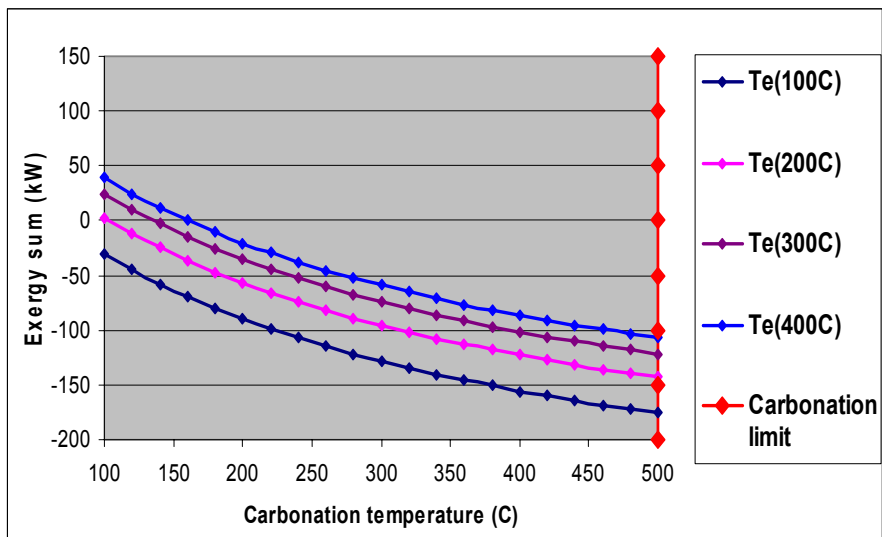


- **Extraction-reaktorin lämpötila korkeintaan**
 - 360°C MgO:lle
 - 253 °C Mg(OH)₂:lle
- **Karbonointi-reaktorin maksimi lämpötila riippuu CO₂ paineesta**
- **T(karbonointi) ≥ T(extraction)**
- **Reaktoreiden ja lämmönsiirtimien yhteenlasketun exergian tulee olla negatiivinen**

8.12.2004



Yhteenlaskettu exergia kaksivaiheiselle MgO perusteiselle karbonoinnille (12 bar)



8.12.2004



Optimaalinen lämpötila-alue

