



Jens Kohlmann/EPT

15.2.2006

1 (6)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS V/2005

AIKA 29.11.2005 klo 9.30 – 16.30

PAIKKA Jaakko Pöyry Oy, Vantaa

LÄSNÄ

Pekka Posti	Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi, pj
Harri Jussila	UPM Kymmene Oyj, Kymi
Jarmo Torniainen	KCL, Espoo
Kurt Sirén	KCL, Espoo
Mikko Anttila	Kvaerner Power Oy
Jouni Hiltunen	Stora Enso Oyj, Varkaus
Kari Parviainen	Teknillinen korkeakoulu, Espoo
Esa Vakkilainen	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa
Jens Kohlmann	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa, sihteeri

LIITTEET

I-IV	CO ₂ Emissions: Mineral Carbonation and Pulp and Paper Industry (CO ₂ Nordic Plus)
	Minutes of the Project meeting and Progress reports
V	Projektiehdotus: Viherlipeäsakkamäärän vähentäminen

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Ympäristötyöryhmä JKN SEK EPT

1 Poissaoloilmoitukset

Juha Tolvanen
Hanna Anttila

Alstom Finland Oy
Andritz Oy, Varkaus

olivat estyneitä.

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

3 Muiden työryhmien kuulumiset

ATR

Työryhmän projektit

- Päästömittausten parhaat menetelmät
- ”Riskien luokittelun kalibrointi eheystasojen määrittämiseksi”

LTR

Työryhmän projektit

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

KTR

Työryhmän projektit

- Tutkimus akustiikkaan käytöstä kattilan kunnonvalvonnassa

OTR

Työryhmän projektit

- Konemestaripäivät, 25. - 26.1.2006, Kotka
- Vuosikokous, 30.3.2006, Helsinki

4 Hajukaasuohjeen päivitys ja kääntäminen englanniksi

Reijo Hukkaselta 29.11.2005 saadut kommentit käytiin läpi ja tarpeellisin osin lisättiin suositukseen. Teksti lähetetään hallitukselle hyväksyttäväksi.

5 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 vastuuhenkilö Ron Zevenhoven siirtyi TKK:sta Åbo Akademin palvelukseen. Hän kuitenkin vie tämän projektin loppuun. Kolmannen diplomityöntekijän tilalle on palkittu Jaakko Savolahti, joka tekee aiheesta lisensiaattityön.

Projektin tilanne

Seurantakokous oli 17.11.2005. Kokouksen pöytäkirja ja esitetyt kalvot jaetaan työryhmälle (myös LIITTENÄ I - IV).

Ennuste

-

Julkaisu ja painatus

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

Kommentit

-

6 Lentotuhkan puhdistus ja jatkokäsittely III

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

Tuhkan radioaktiivisuusmittauksia suoritetaan vielä vuoden 2005 aikana. Granulointikokeita pystytään suorittamaan vasta vuonna 2006. Jatkotutkimuksessa ei enää tutkita jäädytyskiteytyksen vaikutusta lopputulokseen. Projektin raportti julkaistaan ja laskutetaan ennen 30.3.2006.

Projektin mahdollinen seuraava vaihe olisi pilottilaitteiston rakentaminen. Jatkosta päätetään radioaktiivisuusmittausten jälkeen.

Ennuste

Työn raportti osasta 3 julkaistaan vuonna 2006.

Julkaisu ja painatus

Raportti julkaistaan sähköisenä soodakattilayhdistyksen kotisivulla.

Kommentit

-

7 NOx Selvitys

Hallitus on hyväksynyt Mikko Hupan laatiman selvityksen. Selvitys julkaistaan kotisivuilla.

Sihteeri selvittää, saako NOx lausunto lähettää EIPCB:n Suomen edustajalle Timo Jouttijärvelle.

Sihteeri laatii NOx mittaustutkimuksesta kirjeen tehtaille. Kirjeen liitteeksi laitetaan Mikko Hupan laatima lausunto. Tehtaat tilavat ja maksavat mittaukset itse. Soodakattilayhdistys julkaisee mittaustuloksista yhteenvedon. Tarjous ja hintatieto aiheesta kysytään Mikko Hupalta.

Päästömuunnoksen ohje pitää päivittää. Esa Vakkilainen suorittaa työn tuntiöinä.

8 Projektiehdotukset 2006 →

Seuraavat projektit ehdotetaan vuoden 2006 projektiksi:

- Pölypäästöjen vähentäminen alle 10mg/m_n^3 - Pienhiukkasdirektiivi ja FINE (TEKES -ohjelma)
- Soodakattilahuoneen ilmanlaadun parantamiskeinoja (liuottajan ympäristö; hajukaasut; ilmanotto kattilan alaosassa; tehdasilmakartoitus [Tamminen, Enwin Oyl]). tai Hajapäästöt Soodakattilassa
 - o Tavoite: mitata soodakattilalaitoksen sisällä normaaleilla työtasoilla pitoisuuksia
 - o Miksi: jotta voidaan vastata kysymyksiin kuten "Mikä on altistus kun rassataan primääri-ilma-aukkoja"
 - o Toteutus: mittaautetaan lipeäruiskutasolla, liuottajatasolla, hajukaasuaukkojen rassausyhteen luona, sulakourujen luona ja kattilan imuilmasta
 - TRS

- kokonaisriikki
- pöly (kuplittamalla liuoksen läpi ja mittaamalla Na ja liukenematon)
- Rahoitus: varmaankin hanketta tukenee esim. työsuojelu, ympäristö ja tehtaas, kokonaispotti on nopeasti ~15000€...
- Kaatopaikalle menevän soodasakan vähentäminen. Kurt Sirénin ehdotus aiheesta LIITTEENÄ V

Seuraavat projektit ehdotettiin projektiksi, jotka voisi suorittaa vuoden 2006 jälkeen:

- Sulfiditeetin hallinta: Odotetaan KCL:n ja TKK:n yhteisen projektin kehitys ja tulokset.
- EPER jatkoselvitys. Reino Lammin Suomen ympäristökeskuksesta opas löytyy seuraavasta osoitteesta:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=19942&lan=fi>
- Tehtaiden päästölupakartoituksen päivitys (lupien voimaantulo 2005 - 2007; tutkimus tämän jälkeen).
- Soodakattilan raskasmetallipäästöt ilmaan; LTR:n tutkimusprojekti vuodelle 2005: soodakattilan raskasmetallitaseet.
- Uuden sellutehtaan kokonais- NOx päästöt (IPPC, "BAT"). Mahdollinen suorittaja olisi Esa Vakkilainen.
 - o Kommentoidaan BAT- rajoja: Mikko Hupa laatii viranomaisia varten lausunnon pohjoiseurooppalaisten sellutehtaiden saavutettavissa olevista NOx ominaispäästöistä.
 - o Esa Vakkilainen laatii kyselyn ja suosituksen mittaus- ja laskentamenetelmistä. Esalta saatu tarjous käsitellään seuraavassa hallituksen kokouksessa.
 - o Mikko Hupa laskisi typpitaseita ja mittaisi päästöjä (tarjous pyydetään); Hinnat per tehdas + matkakuluja.

Lista siirretään aina seuraavaan pöytäkirjaan!

9 Muut asiat

YTR:n jäsenet on kutsuttu automaatiotyöryhmän järjestämään kokoukseen 1.12.2005, joissa laitetoimittajat esittelevät mittauslaitteistoaan.

Stora Enso edustaa tulevaisuudessa Juha Räsänen Varkaudesta.

10 Seuraava kokous

Seuraava Ympäristötyöryhmän kokouksen päivämäärä on 25.1.2006 Kotkassa klo 10:00 alkaen.

Vakuudeksi

Jens Kohlmann

LIITE I - IV

**CO₂ EMISSIONS: MINERAL CARBONATION AND PULP AND PAPER INDUSTRY (CO₂
NORDIC PLUS):
Minutes of the Project meeting and Progress reports**



January 8, 2006

Project CO₂ Nordic Plus, + GSF Ecoserp
Tekes Dnro 3088/31/03 (year 2004/2005), Dnro 283/31/05 (year 2005/2006)
& Nordic Energy Research Programme project Nordic CO₂ Sequestration

Mineral carbonation for long-term CO₂ storage; and other CO₂ sequestration issues

Protocol for progress meeting for the Finnish reference groups of the Nordic CO₂ sequestration (NoCO₂) and Climbus CO₂ Nordic Plus + GSF Ecoserp projects at Helsinki University of Technology, Otaniemi **17.11.2005**, 9.30 – 12.00 a.m.

Present:	Sami Tuhkanen, Tekes Jens Kohlmann, Soodakattilayhdistys (SKY)/ Jaakko Pöyry Oy Olli-Pekka Isomäki, Outokumpu Oy / Hitura Soile Aatos, Geological Survey of Finland, Kuopio (GSF) Peter Sorjonen-Ward, Geological Survey of Finland (GSF) Sebastian Teir, Helsinki Univ. of Technol. (HUT) Ron Zevenhoven, Helsinki Univ. of Technol. (HUT) Tiina Koljonen, VTT Processes Leslie Dorin, Fortum Oy Carl-Johan Fogelholm, Helsinki Univ. of Technol. (HUT) Jaakko Savolahti, Helsinki Univ. of Technol. (HUT)
Absent:	Sanni Eloneva, Helsinki Univ. of Technol. (notified) Juhani Isaksson, Kvaerner Power Oy (not notified) Ulla Koponen, Nordkalk Oyj Abp (notified) ??, Foster Wheeler Energia Oy (not notified) Pekka Järvinen, Enprima Ltd (notified)

1. The meeting started at 9.35
2. The agenda for the meeting was presented by Ron Zevenhoven
3. Jens Kohlmann was appointed chairman of the meeting, with Sebastian Teir as secretary.
4. The protocol of the last meeting (May 31, 2005) was approved.
5. The objectives and the structure of the project(s) were presented.
6. Ron Zevenhoven explained that due to his new position at Åbo Akademi a third diploma-worker at HUT, would demand too much supervision. Instead, Zevenhoven suggested that the sum budgeted for the diploma worker could instead be used for a current PhD student at the laboratory, Jaakko Savolahti, for the period February – June 2006.
7. The CO₂ week at Espoo during week 36 (5.9-9.9), arranged by the conjunctive project, Nordic Energy Research project “Nordic CO₂ sequestration” (NoCO₂), was presented, including a 3-day course (<http://users.tkk.fi/~rzevenho/CO2course2005.html>), Nordic project steering group meeting and 4th Nordic Mini-symposium on CO₂ Capture and Storage (<http://eny.tkk.fi/minisymposium/index.htm>). Both the course and symposium had received very positive feedback and some media attention.
8. The project time table and the budget for 2005-2006 were presented.



January 8, 2006

Project CO₂ Nordic Plus, + GSF Ecoserp
Tekes Dnro 3088/31/03 (year 2004/2005), Dnro 283/31/05 (year 2005/2006)
& Nordic Energy Research Programme project Nordic CO₂ Sequestration

9. The special report for IPCC on Carbon Dioxide Capture and Storage is ready and preliminary published at <http://www.ipcc.ch/>. Ron Zevenhoven is one of the authors for Chapter 7 in that report.
10. Sebastian Teir presented his latest progress with extraction & precipitation processes. The main outline was:
 - The carbonation on calcium silicates for producing a paper filler material and simultaneously reducing CO₂ emissions at the pulp & paper industry has been completed. The research is summarized in Teir's licentiate thesis, which should be published during winter 2005-2006. The first draft is ready and undergoing internal review.
 - The articles presented at conferences PRES'05 and ECOS 2005 by Teir *et al.* were invited for journal publications. The articles have been written and submitted during October. The main topics are:
 - i. Potential for reduction of CO₂ emissions by carbonation of iron and steel slags
 - ii. Using metallurgical slag instead of calcium silicates in the acetic acid process for production of precipitated calcium carbonate (PCC)
 - The research on carbonation of iron and steel slags has been transferred to a new ClimBus-project, SLAG2PCC, while CO₂ Nordic Plus will focus on carbonation of magnesium silicates.
 - Plans for experiments with extraction of magnesium ions from serpentine and carbonation of the magnesium-rich solutions was presented.
 - A pressurized batch-reactor for precipitation studies is being constructed. The reactor will cost 3000 – 4000 € in total. Roughly one third of the reactor will be funded by CO₂ Nordic Plus.
 - On Soile Aatos initiative the experiments will be performed in co-operation with GSF.
11. Ron Zevenhoven presented his latest progress with kinetic studies on gas-solid carbonation:
 - The carbonation efficiency has again been radically improved. The latest milestone is a carbonate conversion of 11 % at 40 bar, 510°C after 6 h.
 - Higher pressures (beyond pressures achievable in the PTGA at VTT Processes Espoo) are needed to allow higher temperatures that increase the reaction rate of the conversion of Mg(OH)₂ to MgCO₃. The continuous attrition of particles achieved in a fluidized bed rig seems also desirable for speeding up the reaction rate. Therefore, the search for a suitable pressurized fluidized bed rig (suitable for pressures > 40 bar, preferable > 74 bar) continues.
12. The project time table for year 3 of 3 (2005-2006) was presented.
13. The budget plan for the final year (2005-2006) of the project was approved.



January 8, 2006

Project CO₂ Nordic Plus, + GSF Ecoserp
Tekes Dnro 3088/31/03 (year 2004/2005), Dnro 283/31/05 (year 2005/2006)
& Nordic Energy Research Programme project Nordic CO₂ Sequestration

14. The tasks of Savolahti was presented:

- Evaluation of the levels of and effect of heavy metals and other trace elements
- Evaluation of Kakizawa process for Mg- or Ca-containing materials. Aspen modelling, experimental verification using a small lab-scale test rig.
- Analysis, modelling and optimisation of two-stage process for serpentine carbonation

15. Zevenhoven's suggestion to fund Savolahti's tasks with the sum originally budgeted for the third diploma-worker in this project was approved.

16. The progress of the Geological Survey of Finland project "ECOSERP" was presented by Soile Aatos:

- The currently known serpentinite resources were presented. Roughly 60 Mt has been located as residues, tailings and in-situ.
- Several other rock types, which have a high MgO-content, were also presented
- Laboratory analyses planned for 2006 were presented

17. Sami Tuhkanen suggested that one final report containing the results from both ECOSERP and CO₂ Nordic Plus should be written. The suggestion was approved. The final report will be published under the TKK-ENY-series (ISSN 1457-9944). The first draft of the final report should be presented on the next (and also last) project meeting.

18. Sami Tuhkanen announced that a Climbus seminar will be held around June – August 2006. An Annual Book will be produced, for which 10 pages text per project is required.

19. Sami Tuhkanen announced that he will be on other duties during years 2006 – 2007 and another representative for TEKES will be appointed to the projects.

20. Next meeting was scheduled for **June 6, 2006 at Outokumpu, Nivala** (to be fixed and confirmed)

21. The meeting was closed at 12.00

Espoo, 8.1.2006, by Sebastian Teir & Ron Zevenhoven

Distribution: all present & absent & Jussi Jattila (Climbus, Technopolis)



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

Tekes / SKY "CO₂ Nordic Plus"

1/2003-06/2006

in conjunction with Tekes / GSF "ECOSERP"

Progress meeting 6: 17.11.2005, TKK, Espoo

CO₂ emissions: mineral carbonation and Finnish pulp and paper industry

Ron Zevenhoven*, Sebastian Teir & Sanni Eloneva

Helsinki University of Technology,

Energy Engineering & Environmental Protection

ron.zevenhoven@abo.fi, sebastian.teir@hut.fi, sanni.eloneva@hut.fi

* Academy of Finland until 1.11.05, at Åbo Akademi University after 1.11.05

CO₂ Nordic Plus



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

Agenda for meeting 17.11.2005

- Welcome @ ~9.30 (RZ), appointing meeting chairman & secretary
- Protocol last meeting approved ? (all)
- The NEFP project Nordic CO₂ sequestration (RZ)
- The Tekes/SKY project 2005/2006: timetable & budget use (RZ)
- IPCC Special report on CO₂ capture and storage (RZ)
- Progress Sebastian Teir (& Sanni Eloneva) : (ST)
- Further progress kinetics studies (tests @ VTT Espoo) (RZ)
- Publishing (RZ)
- Planning for last 7 months of the Tekes/SKY project (RZ)
- Soile Aatos: the GSF "ECOSERP" project (SA)
- Final discussion, date/place next meeting
- Closure (all), Lunch @ ~12.00

CO₂ Nordic Plus



Objectives

In conjunction with the Nordic Energy Research Programme project “Nordic CO₂ sequestration” focus on the possibilities for, especially for p & p industry

- CO₂ capture and utilisation
- CO₂ long-term storage by mineral carbonation.

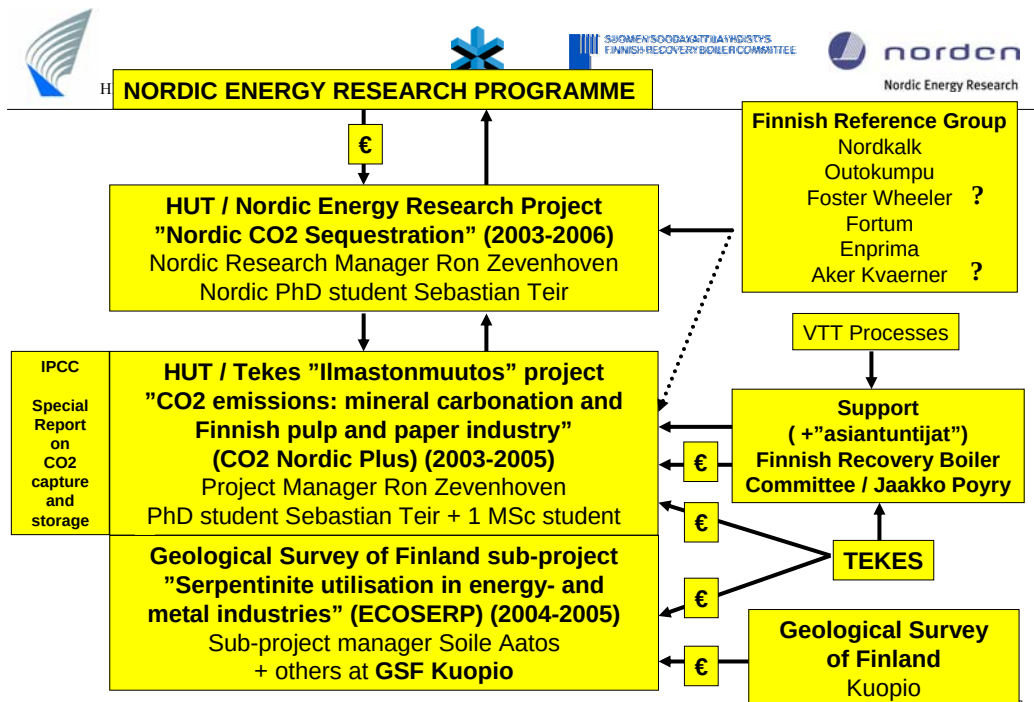
MSc graduation projects (1 per project yr, 3 yrs):

Jan - Dec 2003 : Tuulia Raiski (5/03- 12/03)

Jan 2004 – Feb 2005 : Sanni Eloneva (5/04-12/04)

Mar 2005 – Jun 2006: none, part of TkL studies Jaakko Savolahti

CO₂ Nordic Plus





HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

NEFP project Nordic CO₂ sequestration /1

Place	Supervision: prof./senior	Topic studied
Chalmers TU (S)	Lyngfelt/Mattisson	Chemical looping
NTNU (N)	Bolland/Gundersen	Gas turbines, oxyfuel combustion, waste,
HUT (FI)	Zevenhoven/Zevenhoven	Mineral carbonation
DTU (DK)	Stenby /Breil	Thermodynamics of CO ₂ capture
TTU (EST)	Kuusik / Trikkel	Carbonation of ash pond
KTU (LT)	Denafas / Denafas	Mineral carbonation, CO ₂ emissions modelling
Mining Institute St Petersburg. (RU)	Ilinsky /Ilinsky	Underground storage

New: Riga TU (LV) Blumberga / Blumberga Underground storage

CO₂ Nordic Plus



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

NEFP project Nordic CO₂ sequestration /2

- Week 36 2005 CO₂ (5.9 – 9.9) week at Espoo
 - 3-day course, *see*
<http://users.tkk.fi/~rzevenho/CO2course2005.html>
 - Nordic project meetings
 - 4th Nordic Mini-symposium on CO₂ Capture and Storage, Thu. 8.9 12.00 – Fri. 9.9 15.00 *see, also for proceedings:*
<http://eny.tkk.fi/minisymposium/index.htm>
- In year 2006 an application will be made for 2007-2010, for Finland with Nordic Research Manager RZ, Åbo Akademi

CO₂ Nordic Plus



Project time table “CO₂ Nordic Plus” (3 yrs) original plan October 2002

Period	I. half 2003	II. half 2003	I half. 2004	II. half 2004	I. half 2005	II. half 2005
Month No.	1-6	7-12	13-18	19-24	25-30	31-36
Mineral carbonation kinetics testing	X	X	X	X	X	
Mineral carbonation laboratory testing		X		X	X	X
Mineral carbonation large-scale process						X
Pulp and paper industry: CO ₂ emissions	X	X				
Pulp and paper industry: CO ₂ utilisation potential		X	X		X	
Pulp and paper industry: mineral carbonation			X		X	X
Reporting		X		X		X

CO₂ Nordic Plus

Project time table “CO₂ Nordic Plus” 2005/6 (year 3 of 3)

Month	3 - 5	6 - 7	8 - 9	10 - 12	1 - 3	4 - 6
Find MSc student IH <i>Jaakko S</i>			X		X	X
Intro, literature, <u>heavy metals</u>			X?		X	X
<u>Aspen Plus</u> CO ₂ + p & p industry (slags ?) 2-stage serpentine carbonation			X	X X	X X	
Lab. test MgCO ₃ stability				X ?		
Kinetics studies	x OK	x OK		x	x	
Lab scale testing / PFB test rig <i>Other rig</i>			X OK	X	X	
Progress meetings	X OK			X		X
Reporting			X OK		X	
IPCC Special Report meetings	4th OK					

CO₂ Nordic Plus



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SUODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

Project financing “CO₂ Nordic Plus” 2005/6

Financial situation (year 3 of 3) euro's

Item	Spent 1.3-1.10	Budget	Comment
Salary DI III	0	21700	Jaakko 2006
Other salaries (Sebastian T,...)	11277	16800	
Equipment	0	0	
Consumables	325	3000	
Services	2066	4000	VTT-e PTGA
Travel	1333	3000	
Other	0	1000	
IPCC SR-CCS travel Ron Z 4th (April 05) meeting	(1684)	0	from year 2 budget
Total	12934 (14618)	49500	

CO₂ Nordic Plus



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



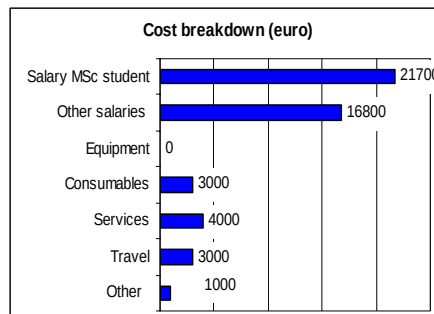
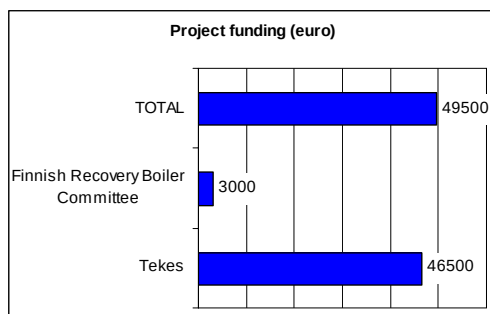
SUOMEN SUODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

Project financing “CO₂ Nordic Plus” 2005/6

(year 3 of 3)



- “Services” includes Tests at VTT Espoo, chemical analysis of samples, etc.
- “Consumables” includes gas bottles etc.
- “Other” was “equipment maintenance” in proposal

CO₂ Nordic Plus



IPCC Special report on CO₂ capture and storage

- Special report for IPCC (www.ipcc.ch) to be published in 2005 at COP-11, preparing for FAR (fourth assessment report, TAR was published 2001).
- Ten Chapters, ~ 140 authors.
- Finland : Ron Zevenhoven (Chapter 7 = *Mineralisation and industrial uses* 3+3+2 authors), Riitta Pipatti (Chapter 9 = *Emission inventories and accounting*)
- Four author meetings: I :Oslo 07/03, II: Canberra 12/03, III: Salvador Brazil 8/04, IV: Oviedo Spain 4/05
- Costs (only travel costs Ron Z) covered by Tekes, for convenience connected to this project.
- Ron Z attends meetings at the Ministry of the Environment (4.11.05, 24.11.05,?)

CO₂ Nordic Plus



Sebastian Teir (Sanni Eloneva):

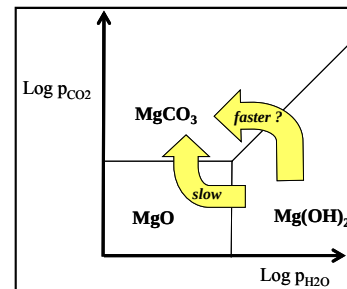
Progress since May 2005

CO₂ Nordic Plus

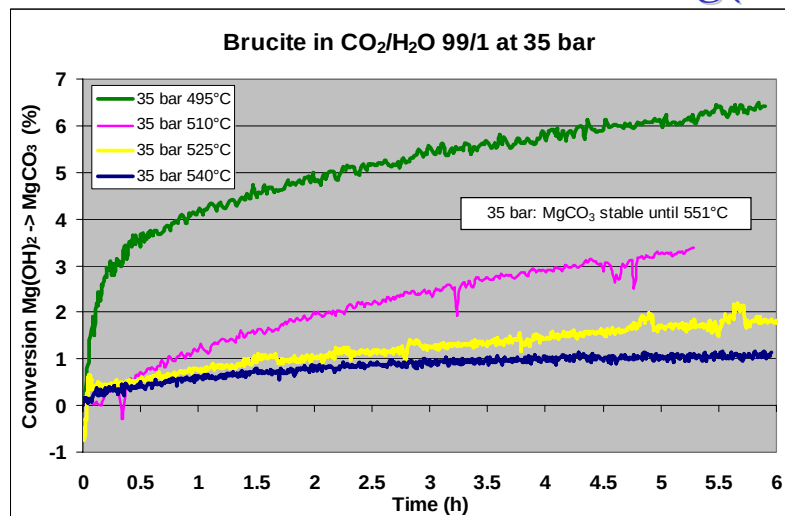


Experimental work supporting kinetics studies

- Four tests were made in May/June 2005
- Tests at VTT Processes Espoo, with $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Dead Sea Periclase,
 - 97.5% pure, powder (70-125 μm)
- Pressurised thermogravimetric reactor, samples ~400 mg
- Pressure: 35 bar and 40 bar
- Heat-up to slightly below $T_{\text{eq MgCO}_3}$
 - 495°C, 525°C, 540°C at 35 bar
 - 510°C at 40 bar
 - 510°C at 35 bar was done in 2004
- and kept at that temperature 6-8 hours
- Gas phase : 99 % CO_2 + 1 % H_2O

CO₂ Nordic Plus

Kinetics studies: PTGA tests with $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Chemical
analysis

50% conv.

46% conv.

44% conv.

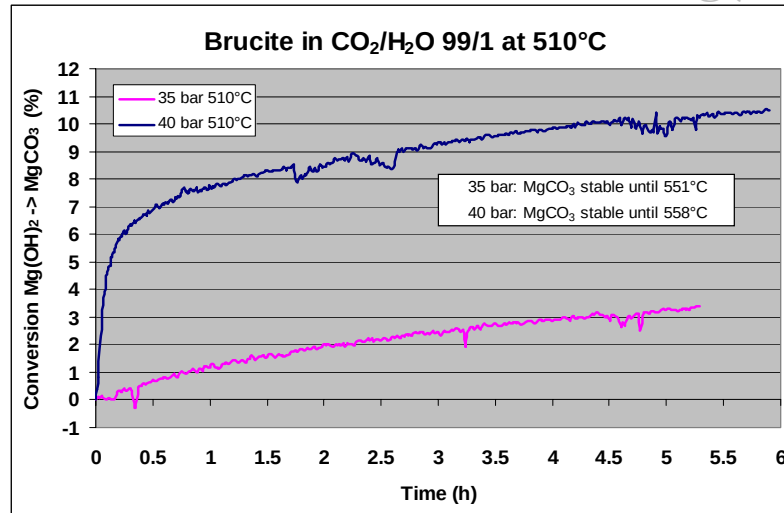
43% conv.

??????

CO₂ Nordic Plus



Kinetics studies: PTGA tests with $\text{Mg}(\text{OH})_2$



Chemical analysis

60% conv.

46% conv.

??????

 CO_2 Nordic Plus

Unreacted shrinking core (USC) modelling/1

A plot of a function $f(X)$ of conversion X versus time t gives, for the rate-determining mechanism a straight line with slope $1/\tau$; and from this time scale a rate parameter can be determined

$$\text{Chemical kinetics control: } \frac{t}{\tau_{\text{Kin}}} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{External mass transfer control: } \frac{t}{\tau_{\text{Ext}}} = X$$

$$\text{Product layer diffusion control: } \frac{t}{\tau_{\text{Pld}}} = 3 \left(\frac{Z - (1 + ZX - X)^{\frac{2}{3}}}{Z - 1} - (1 - X)^{\frac{2}{3}} \right)$$

$$\text{with time scales } \tau_{\text{Kin}}, \tau_{\text{Ext}}, \tau_{\text{Pld}} \quad \text{and} \quad Z = \frac{V_{\text{mol, product}}}{V_{\text{mol, reactant}}}$$

See e.g. O. Levenspiel "Chemical Reaction Engineering", 2nd Edition, Wiley (1972)

 CO_2 Nordic Plus



Unreacted shrinking core (USC) modelling/2

The concept of "additive reaction times" can be applied, and a value for the reaction rate constant can be obtained from τ_{Kin} by looking at small values of conversion X :

$$t = \tau_{\text{Kin}} \left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right) + \tau_{\text{Ext}}(X) + 3\tau_{\text{Pld}} \left(\frac{Z - (1 + ZX - X)^{\frac{2}{3}}}{Z - 1} - (1 - X)^{\frac{2}{3}} \right)$$

which for small values of X gives $t \approx \left(\frac{\tau_{\text{Kin}}}{3} + \tau_{\text{Ext}} \right) X + O(X^2)$

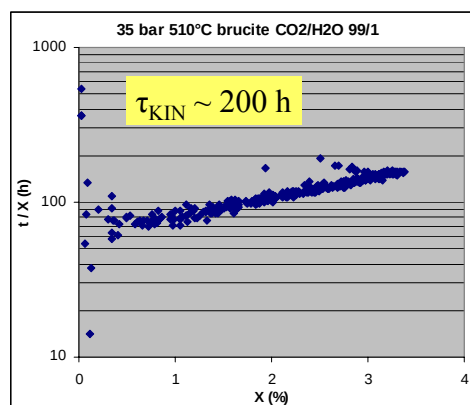
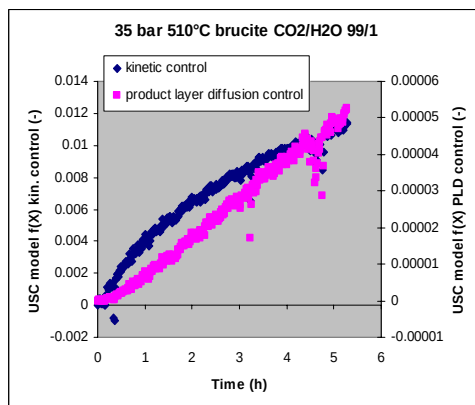
or $\frac{t}{X} \approx \left(\frac{\tau_{\text{Kin}}}{3} + \tau_{\text{Ext}} \right) + O(X)$, with limit $\frac{t}{X} = \frac{\tau_{\text{Kin}}}{3} + \tau_{\text{Ext}}$ for $X = 0$

See e.g. O. Levenspiel "Chemical Reaction Engineering", 2nd Edition, Wiley (1972)

CO₂ Nordic Plus



Unreacted shrinking core (USC) modelling of data

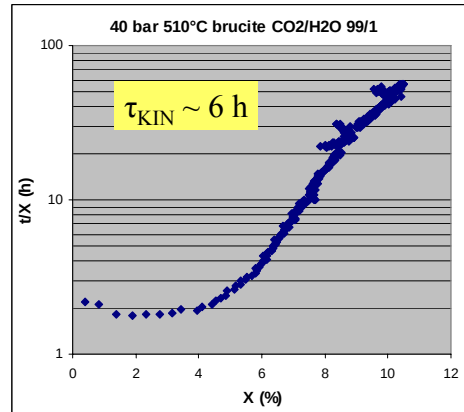
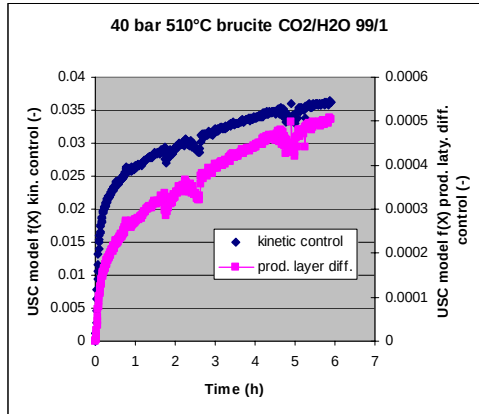


30 bar / 510°C test

Will be further developed for GHGT-8 paper

CO₂ Nordic Plus

Unreacted shrinking core (USC) modelling of data



40 bar / 510°C test

Will be further developed for GHGT-8 paper

CO₂ Nordic Plus

Kinetics studies: next tests

- Tests at VTT Processes Espoo, pressurised thermogravimetric reactor (PTGA) samples ~ 400 mg
- Pressure : 40 bar, 45 or 50 bar (in 2006 still higher if possible)
- Heat-up to close to $T_{eq} \text{ MgCO}_3$ (or keep at that temperature 6-8 hours)
- Gas phase : 99 % CO₂ + 1 % H₂O, (in 2006 if possible + SO₂ or H₂S)
- Experiments with
 - Mg(OH)₂
 - Blast furnace wastes and slags
 - Serpentine, 2-stage carbonation:
 - 1) Mg(OH)₂ production : $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Mg(OH)}_2 + 2 \text{SiO}_2$
 - 2) Mg(OH)₂ carbonation
- Tests in a pressurised fluidised bed reactor (pressure > 50 bar) ??

CO₂ Nordic Plus



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

Publications since May 2005

"Stability of calcium carbonate and magnesium carbonate in rainwater and nitric acid solutions" S, Teir, S. Eloneva, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven, submitted

"Co-utilisation of CO₂ and calcium-rich wastes for calcium carbonate production" S. Teir, S. Eloneva, R. Zevenhoven presented at ECOS'2005, Trondheim (Norway) June 20-23, 2005 + submitted to Energy

"Reduction of CO₂ emissions by calcium carbonate production from calcium silicates" S. Teir, S. Eloneva, R. Zevenhoven, presented at PRES'05, Giardini di Naxos/ Messina (Italy) May 15-18, 2005 + submitted to J. of Clean Production

Presentations (RZ) at ClimBus Hyvinkää June 7; at (RZ) ICCDU-VIII Oslo June 19-23; at (RZ and SE) 4th Nordic Minisymposium on CO₂ Capture and Storage, September 8-9; + presentation at ICCDU-VIII submitted to Catalysis Today

Paper with GTK was submitted in October

Abstracts sent out to GHGT-8 Oslo June 2006 (RZ et al., SE et al.), ECOS'2006 Crete July 2006 (RZ et al.), to AGU Fall meeting 2005 San Francisco December 2005 (RZ et al.)

CO₂ Nordic Plus



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

Plans for future

- Application of the acetic acid route to serpentine
- More PTGA tests for kinetics of MgO-based carbonation: pressures 50 bar and higher, effect of SO₂ and H₂S
- ~~Dr. student TH~~ Jaakko S main tasks (Feb – Jun 2006)
 - Evaluation of the levels of and effect of heavy metals and other trace elements
 - Evaluation of Kakizawa process for Mg- or Ca-containing materials. Aspen modelling, experimental verification using a small lab-scale test rig.
 - Analysis, modelling and optimisation of two-stage process for serpentine carbonation.
- TkL thesis ST, & paper on carbonation kinetics studies RZ et al. (for GHGT-8).
- Development of Finnish Tekes / US DOE project ??? Very uncertain
- Preparing for NEFP 2007-2011 ?
- Dr. Thesis ST

CO₂ Nordic Plus



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

The Geological Survey of Finland project

ECOSERP

Presentation Soile Aatos

GTK

CO₂ Nordic Plus



HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



norden
Nordic Energy Research

More info & literature from us:

<http://eny.hut.fi>

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

& RZ at Åbo Akademi

see links at: <http://www.abo.fi/fak/ktf/vt>

CO₂ Nordic Plus



Mineral Carbonation for long-term storage of CO₂

Progress report II/2005

Sebastian Teir

Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection
Helsinki University of Technology

CO₂ Nordic Plus, 6th project meeting, 17.11.2005, Otaniemi



23.1.2006

1/30



Outline for II/2005



- The 4th Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage
- Wrapping up calcium silicate carbonation research
 - Potential for reduction of CO₂ emissions by carbonation of iron and steel slags
 - Using metallurgical slag instead of calcium silicates in the acetic acid process for production of precipitated calcium carbonate (PCC)
 - First draft ready of licentiate thesis
 - New ClimBus-project SLAG2PCC
- Article on magnesium silicate resources for Materia (Aatos et al.)
- Future work (→2006)
 - Indirect process for carbonation of magnesium silicates

23.1.2006

2/30



The 4th Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage



- Organizers: Ron Zevenhoven and Sebastian Teir (Nordic Energy Research)
- 8th - 9th September 2005 in Dipoli congress centre, Otaniemi, Espoo
- Guest lectures by Jan-Erik Enestam, Jatta Jussila and Jukka Leskelä
- 41 registered attendants, 15 presentations, 5 posters
- Very positive feedback



23.1.2006

3/30



Challenges of carbonation research



- Direct gas-solid carbonation of silicates too slow
 - Faster process needed
- Challenges:
 - Fast carbonation reaction
 - Low energy requirements
 - Minimal additive requirements or recycling of additives
 - CO_2 sequestration cost by carbonation < CO_2 allowance cost (15-30 €/t CO_2)



23.1.2006

4/30



Precipitated calcium carbonate (PCC)

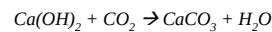
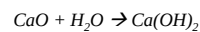


- Industrial production of synthetic calcium carbonate (PCC)

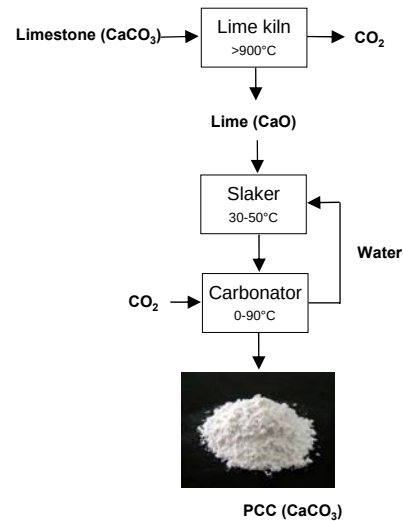
- Used as paper filler and coating
 - Purer than limestone
- World production: 7 Mt/a

- Process description

- Lime kiln process
 - $>900^{\circ}\text{C}$
 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- Lime hydration and carbonation



- Process produces more CO_2 than it consumes



23.1.2006

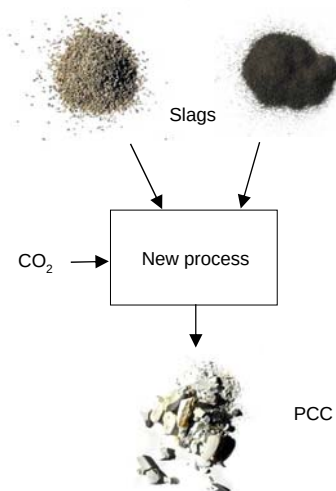
5/30



New concept: PCC production from calcium silicates



- PCC from a carbonate-free mineral could give significant reductions of CO_2 emissions
 - Calcination step eliminated
 - CO_2 trapped in carbonates
- Wollastonite resources too few and expensive
- Basalt resources require large-scale mining operations and transportations
- Slag from iron and steel production suitable for carbonation
 - No virgin materials needed
- Simultaneous **refining of by-products** and **reduction of CO_2 emissions**



23.1.2006

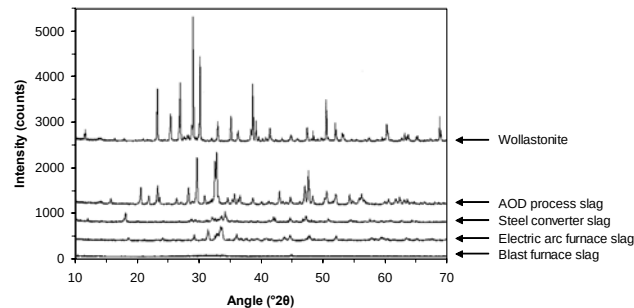
6/30



Iron and steel slags



- By-products from iron and steel production consisting mainly of calcium, magnesium, aluminum and iron silicates
- Used for road construction applications and concrete aggregate
- High MgO- and CaO content of iron and steel slag similar to wollastonite
- Slag structure and properties depend on slag cooling procedure
- High content of other species as well → additional separation measures needed

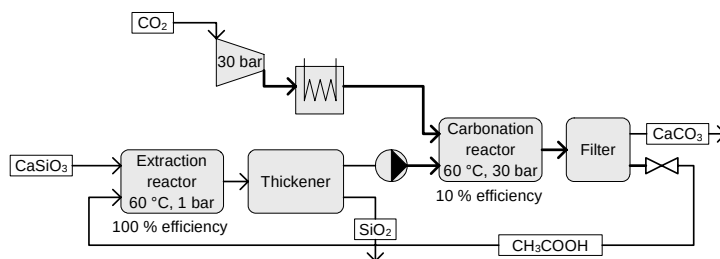


23.1.2006

7/30



Process suggestion



- Calcium ions are extracted from calcium silicates in acetic acid (Kakizawa et al.)
- Calcium ions react with CO₂ producing CaCO₃ that precipitates
- Net CO₂ emissions: **-0.34 t CO₂ / t CaCO₃** (current PCC process 0.21 t CO₂ / t CaCO₃)
- CO₂ reduction potential by replacing current PCC production: 0.55 t CO₂ / t CaCO₃
- Additional separation of unwanted species may be required
- Quality of product unknown
 - May require additives for raising pH
- Recycling of acetic acid not investigated

23.1.2006

8/30



Potential for reduction of CO₂ emissions by carbonation of slags



- Reduction of CO₂ emissions by carbonation of slags
 - World-wide: 70 – 180 Mt/a CO₂
 - Finland: 0.55 Mt/a CO₂
- CO₂ emission reduction potential for individual mills by carbonation / PCC production:
 - Raahе: 7.6 % / 4.7 %
 - Tornio: 15 % / 2.5 %
 - Koverhar: 7.9 % / 4.4 %
 - Imatra: 21 % / 14 %

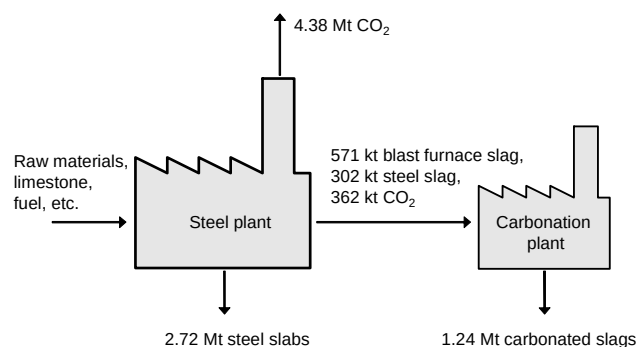


23.1.2006

9/30



Case example: Ruukki steel plant at Raahе, Finland



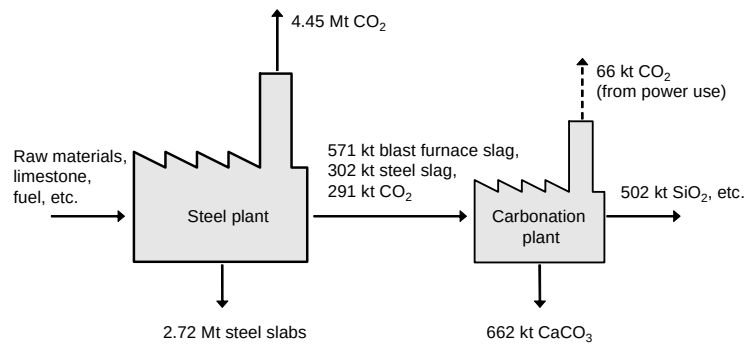
Theoretical reduction of CO₂ emissions by (MgO- and CaO-) carbonation of slags: 7.6 %

23.1.2006

10/30



Case example: Ruukki steel plant at Raahе, Finland



Reduction of CO₂ emissions by PCC production by acetic acid: 4.7 %

23.1.2006

11/30



Experiment rig



23.1.2006

12/30



Extraction experiments



- Rapid calcium extraction with slag at 30 – 80°C
 - ~100 % in 20 minutes
 - Contaminants extracted also
 - Complete dissolution at high acid concentrations
 - Effect of particle size small
 - ~6 ml of acetic acid dissolves 1 g of BF-slag
 - Dissolve poorly in water (1g per 10 l)
- More difficult to dissolve natural calcium silicates
 - ~50 % in 1 h
- Exothermic nature of reaction verified
- Possible to separate silicon mechanically at 70 °C in 33 wt-% acetic acid



23.1.2006

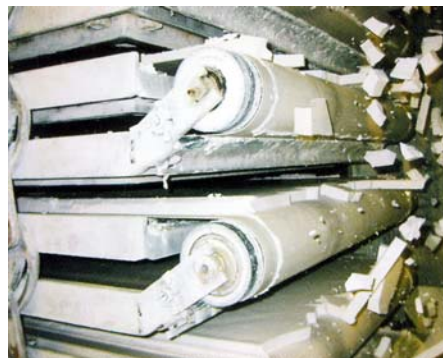
13/30



SLAG2PCC (ClimBus)



- Spin-off project, concept invented in the framework of CO₂ Nordic Plus & NoCO₂
- August 2005 – July 2007
- **Funding:** TEKES, Ruukki, UPM, Wärtsilä
- **Topic:** Production of calcium carbonate from iron and steel slag
 - Reduction of CO₂ emissions
 - Refining of slags
 - Production of PCC
- **Main researcher:** Sanni Eloneva



23.1.2006

14/30



SLAG2PCC (ClimBus)



- **Main issues**

- Extraction step
- Precipitation step (pressurized & atmospheric carbonation)
- Carbonate quality
- Acid regeneration
- Impurity separation
- Flue gas / CO₂ purity constraints
- Process costs



23.1.2006

15/30



Future work



- Experimental work on indirect carbonation of magnesium silicates
 - Extraction of metal oxides / ions by leaching (eg. NaOH, weak acids)
 - Carbonation by precipitation
- Experiment setups
 - Extraction rig existing
 - Construction of pressurized rig started, ready by January – February 2006



23.1.2006

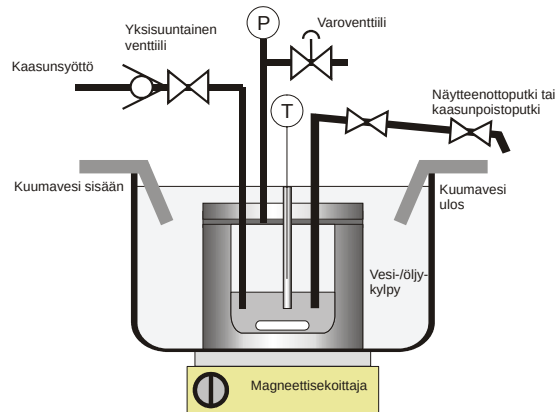
16/30



Reactor setup



- Chemical department constructs batch reactor
 - 3000 – 4000 €
 - ~1/3 financed by CO₂ Nordic Plus
- Reactor setup specifications:
 - 1 – 30 bar
 - 25 – 150 °C
- Monitoring
 - Pressure and temperature
 - pH change
- Precipitate analyzed at TKK Analyysikeskus or KCL
- Ready for setup in January 2006



23.1.2006

17/30



Time table



- Finding suitable extraction agents: November – December 2005
- Licentiate Thesis: winter 2005 – 2006
- Experiments
 - Extraction: December – February 2006
 - Carbonation: February – April 2006 ?
 - Analyzes: March – May 2006
- Reporting: April – August 2006
 - Carbon sequestration conference, Washington May 2005
 - CO₂ Nordic Plus reports
- Aid Eloneva during Winter – Spring 2005
- Visiting researcher in Tallinn (Autumn 2006?)
- PhD Thesis by Spring 2007?

23.1.2006

18/30



Journal articles



- TEIR S., ELONEVA S., ZEVENHOVEN R., 2005. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 46, 2954-2979.
- TEIR, S., ELONEVA, S., FOGELHOLM, C-J., ZEVENHOVEN, R. Stability of Calcium Carbonate and Magnesium Carbonate in Rainwater and Nitric Acid Solutions. *Submitted to Energy Conversion and Management* 18.8.2005
- AATOS S., TEIR S., ISOMÄKI O-P., KONTINEN A., ZEVENHOVEN R., Silikaattimineraalien karbonoiminen hiilidioksidin loppusijoitusmenetelmänä Suomen oloissa. *Submitted to Materia* 12.10.2005
- TEIR S., ELONEVA, S., FOGELHOLM C-J., ZEVENHOVEN R. Reduction of CO₂ emissions by carbonation of iron and steel slags. *Submitted to a special issue of Journal of Cleaner production*, 15.10.2005
- TEIR S., ELONEVA, S., FOGELHOLM C-J., ZEVENHOVEN R. Co-utilization of CO₂ and Iron and Steel Slags by Dissolution in Acetic Acid for Precipitated Calcium Carbonate Production. *Submitted to a special issue of Energy*, 30.10.2005

23.1.2006

19/30



Peer-reviewed conference articles



- TEIR, S., ELONEVA, S., ZEVENHOVEN, R., 2005. Co-utilization of CO₂ and calcium silicate-rich slags for precipitated calcium carbonate production (part I). *In: Proceedings of ECOS 2005, Trondheim, Norway, 20-22 June 2005.*
- TEIR, S., ELONEVA, S., ZEVENHOVEN, R., 2005. Reduction of CO₂ emissions by calcium carbonate production from calcium silicates. *In: Chemical Engineering Transactions, Volume 7, 2005, p.571-576.*
- KAVALIAUSKAITE, I., UIBU, M., TEIR, S., KUUSIK, R., ZEVENHOVEN R., DENAFAS G. Carbon dioxide long-term emissions and its storage options in the Baltic Region. Presented at ECOSUD2005/ 5th Int. Conf. on Ecosystems and Sustainable Development, Caliz (Spain) May 3-5, 2005

23.1.2006

20/30



Other conference articles / posters



- ZEVENHOVEN, R., ELONEVA, S., TEIR, S. Long-term CO₂ storage as mineral carbonates in Finland (including tests in an FB reactor. Presented at the 50th IEA FBC meeting, Toronto, Canada, May 22, 2005
- ZEVENHOVEN R., TEIR S., ELONEVA S., RAISKI, T., KAVALIAUSKAITE, I., AATOS S., KOHLMANN J. Storage of CO₂ as carbonates in Finland - latest results. Presented at the 4th Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, 8th - 9th September 2005, Otaniemi, Espoo
- ZEVENHOVEN, R., ELONEVA, S., TEIR, S. Chemical fixation of CO₂ in carbonates: routes to valuable products and long-term storage. Invited lecture at the 8th Int. Conf. on Carbon Dioxide Utilisation (ICCDU-VII), Oslo, June 19-23, 2005
- ELONEVA, S., TEIR S., FOGELHOLM C-J., ZEVENHOVEN R. Carbonation of slags from iron – and steel industry. Presented at the 4th Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, 8th - 9th September 2005, Otaniemi, Espoo.
- TEIR S., RAISKI, T., KAVALIAUSKAITE, I., DENAFAS G., ZEVENHOVEN R. Mineral Carbonation and the Finnish Pulp and Paper Industry. *In: The Proceedings of the 29th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, 18 – 22 April 2004, Clearwater, Florida, USA
- KAVALIAUSKAITE, I., TEIR S., DENAFAS G., ZEVENHOVEN R. Mineral carbonation for long-term CO₂ storage and Lithuanian mineral resources. Presented at "Energy systems and the environment", conference at Riga Technical University, Riga (Latvia), October 14-16, 2004
- ZEVENHOVEN R., TEIR S. Long term storage of CO₂ as magnesium carbonate in Finland. Presented at the Third Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria (VA), May 3-6, 2004 (11 p.)
- KAVALIAUSKAITE, I., TEIR, S., DENAFAS, G., ZEVENHOVEN, R. Mineral carbonation for long-term CO₂ storage and Lithuanian mineral resources. Poster presented at the Second Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage, Trondheim (Norway) October 24-26 2004

23.1.2006

21/30



Licentiate Thesis



- TEIR S., ELONEVA S., ZEVENHOVEN R., 2005. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, 46, 2954-2979.
- TEIR S., ELONEVA, S., FOGELHOLM C-J., ZEVENHOVEN R. Reduction of CO₂ emissions by carbonation of iron and steel slags. *Submitted to a special issue of Journal of Cleaner production*
- TEIR S., ELONEVA, S., FOGELHOLM C-J., ZEVENHOVEN R. Co-utilization of CO₂ and Iron and Steel Slags by Dissolution in Acetic Acid for Precipitated Calcium Carbonate Production. *Submitted to a special issue of Energy*

23.1.2006

22/30



ECOSERP

★ Integrating energy issues with more efficient beneficiation of mineral resources

Meeting at Espoo 17.11.2005/spa



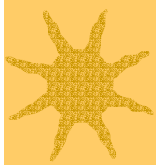
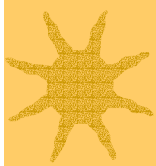
Need of serpentine in Finland

- ★ Kyoto protocol: 25 Mt/a CO₂ to be bound
- ★ serpentine mineral needed 53 Mt/a
- ★ serpentinite needed 76 Mt/a (> 70 % serpentine) = about half of the hoisted ore in Kemi mine since 1964

Meeting at Espoo 17.11.2005/spa



Some examples of possible serpentinite resources in Finland I

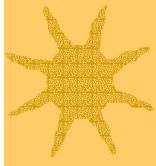
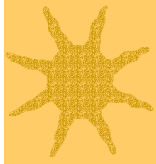


Mine or ore deposit	Serpentinite deposit (MgO %)	Amount (t)
Hitura	serpentine tailings (33 %)	20 000 000
	rock in heap (39 %)	5 000 000
	<i>in situ</i> (39 %)	5 400 000
Elijärvi	tailings, not separated	(5 % of total barren rock)
	rock in heap, not separated	10 000 000?
	<i>in situ</i> (in serp 37 %, > 70 % serp)	
Horsmanaho	rock in heap (39 %)	3 600 000
Lipasvaara	rock in heap (-)	500 000
Total		44 500 000

Meeting at Espoo 17.11.2005/spa



Some examples of possible serpentinite resources in Finland II

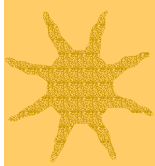


Ore deposit	Serpentinite geology (MgO %)	Amount (t)
Kotalahti	underground back-filling (-)	1 900 000?
	tailings (10 %)	(9 400 000)
Vammala	Kylmäkoski tailings (19 %)	(600 000)
	Stormi tailings (-)	4 800 000?
	rock in heap	?
Alanen	<i>in situ</i> (37 %)	3 900 000?
Total		?

Meeting at Espoo 17.11.2005/spa



Some examples of possible MgO resources in Finland



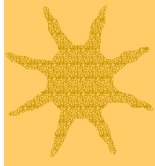
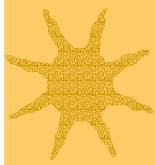
Ore deposit	Rocktype	Serpentine content (%)	Amount (t)
Elijärvi*	Metaperidotite variants	10-70	20 000 000
	Cumulate peridotites. olivine	10-40, 10	
	Chlorite peridotites	40-60	
	Serpentine peridotites	60-70	
	Amphibole peridotites	30-50	
	Pyroxene peridotites	30-60	

*Grönholm 1994

Meeting at Espoo 17.11.2005/spa

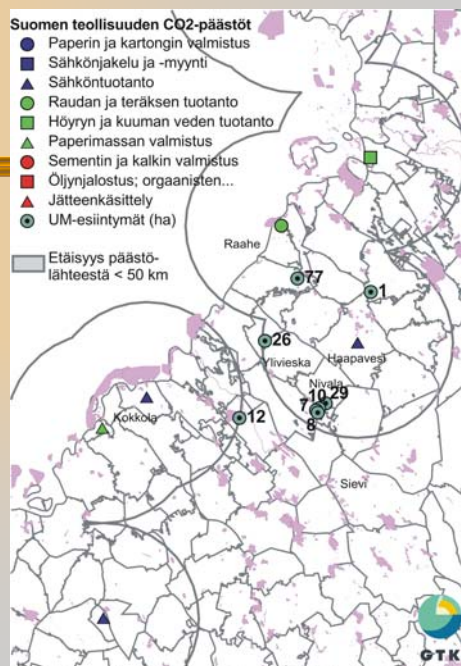


Bothnian potentiality



170 ha
UM rocks >
220 Mt

(depth 50 m,
density 2,6 t/m³)





Some Finnish industrial wastes possibly capable of binding CO₂ (waste classification code)



Waste group	Industry	Amount (t/a)
Green liquor dregs (030302)*	Paper & pulp	125 000
Ashes (10019901)*	Paper & pulp	96 000
Lime* (060301)	Paper & pulp	33 000
Slag**	Steel	> 35 000 per facility unit ?
Gypsum**	Energy, sulphur removal	> 5 000 per facility unit ?
Gypsum	Fertiliser (Kemira)	1 500 000 ?

**in 1997 (Toikka 1999)*

*** example in TKK questionnaire (Eloneva 2005)*

Meeting at Espoo 17.11.2005/spa



Laboratory analyses (2006)



- gathering the existing information from the mining industry
- > research plan
- sampling targets, grain sizes
- mineralogy
- chemistry: total compositions, partial leaching
- petrophysics
- technical tests: i.e. grindability

Meeting at Espoo 17.11.2005/spa



References

- * **Aatos, S., Kontinen, A., Sorjonen-Ward, P. & Kuivasaari, T. 2005.** Finnish industrial serpentine and serpentinite potential compared to local CO₂ emissions. Proceedings poster, the 4th Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage 8.-9.9.2005, Espoo.
- * **Teir, S., Aatos, S., Kontinen, A., Zevenhoven, R. & Isomäki, O.-P. 2005.** Silikaattimineraalien karbonoiminen hiilidioksidin loppusijoitusmenetelmänä Suomen oloissa, käsikirjoitus/Materia.
- * **Aatos, S., Sorjonen-Ward, P., Kontinen, A. & Kuivasaari, T. 2005.** Evaluating the potential of serpentine and serpentinite in CO₂ capture and sequestration. Abstract for poster, 27th NGWM, Oulu 2006.
- * **Zevenhoven, R., Teir, S., Eloneva, S. & Aatos, S. 2005.** Mineral Carbonation for Long-Term Storage of Carbon Dioxide - Results From R&D Work in Finland. Abstract for oral presentation, AGU Fall Meeting 5.-9.12.2005, San Fransisco, CA, USA.

Meeting at Espoo 17.11.2005/spa

LIITE V

PROJEKTIEHDOTUS: VIHHERLIPEÄSAKKAMÄÄRÄN VÄHENTÄMINEN

PROJEKTIEHDOTUS: VIHERLIPEÄSAKKAMÄÄRÄN VÄHENTÄMINEN

Kurt Sirén/18.1.2006

Tavoite: Saada esille prosessi, jolla voidaan vähentää kaatopaikalle vietävän viherlipeäsakan määrää kohtuullisin kustannuksin.

Viherlipeäsakan kaatopaikkakustannukset lienevät noin 50 €/tonni, eli noin 1000 - 1500 €/päivä per tehdas. Kaatopaikkavaatimukset ovat tiukentuneet, ja kustannukset kasvavat todennäköisesti jatkossakin. Sakkamäärän vähentäminen on siksi hyvin toivottavaa.

Noin puolet viherlipeäsakasta on precoat-suodatuksessa meesaa. Jos se voitaisiin jättää pois, sakan määrä vähenisi noin 40 - 50 %. Työn ensisijainen tavoite olisi siten sellaisen pesumenetelmän esille saaminen, joka ei vaadi meesaa. Aikaisemmin kehitetyt puristussuodatusmenetelmät (Larox, Andritz) eivät ole lyöneet itsensä läpi, ja jotkut niitä käyttäneet tehtaat ovat siirtyneet takaisin precoat-suodatukseseen (Pietarsaari). Kehitettävä pesumenetelmä perustuisi syrjäytykseen.

Toinen merkittävä komponentti sakassa on hiili, joka muodostaa noin 10 - 30 % materiaalista. Vaihtelu tehtaiden välillä on suuri, ja riippuu soodakattilan ajotavasta. Hiilessä on lämpöarvo, joka normaalisti menee hukkaan.

Mainittujen komponenttien lisäksi kalsium- ja magnesiumkarbonaattit muodostavat merkittävän osan, myös vaikka precoatia ei ole käytettykään. Silikaatit ja oksidit, kuten rauta- ja mangaanioksidit muodostavat joitakin prosentteja sakan määrästä. Hivenaineiden tai raskasmetallien osuus on muutamia g/kg.

Eri aineiden pitoisuudet muutamien analysoitujen sakkojen keskiarvoina on koottu taulukoihin 1 - 3.

Koska sellutehtaat eivät yleensä halua monimutkaisia prosesseja hoidettavakseen, ajatus on että vain pesu tehtäisiin tehtaalla, ja jatkokäsittely tapahtuisi keskitetysti siihen erikoistuneessa laitoksessa. Laitos erittelisi sakkaa edelleen, ja ottaisi talteen kalsiumin, magnesiumin ja hyödylliset hivenaineet, sekä eristäisi haitalliset kuten kadmium ja lyijy. Talteenotettu hiili voitaisiin polttaa joko kuorikattilassa tai missä tahansa polttolaitoksessa, edellyttäen että alkalimetallit on riittävän hyvin pesty pois.

Ehdotettu prosessi

Ehdotus prosessiksi nykyisen tiedon perusteella on kuvassa 1.

1. Viherlipeäselkeyttimen alite (tai X-filter-tuote) otetaan ulos pyörrepuhdistimen kautta, missä karkea aines erotetaan (kuva 2). Karkea materiaali, kuten silikaatit, voivat häiritä myöhempiä vaiheita.

2. Sakka sakeutetaan. Tämä lienee tehtävä eräperiaatteella, sillä jatkuvatoiminen selkeytys toimii huonosti pienessä mittakaavassa ja hienojakoisella, helposti

"pöllähtävällä" aineella (kuva 3). Aikaisemmin KCL:ssä tehdyissä kokeissa on todettu, että jos sakka suodatetaan imulla, noin puolet kakusta on natrium- ja kaliumsuoloja, eli lipeäkomponentteja. Pyritään saamaan mahdollisimman paljon lipeästä talteen laimentamattomana.

3. Sakka pestään syrjäytysperiaatteella. Syrjäytyspesun tarkoituksena on pestä ulos alkalisuolat pienemmällä vesimäärällä kuin jos käytetään mixer /settler-periaatetta, jossa on pelkkä vedensekoitus ja laskeutus vuorotellen. Syrjäytys tapahtuisi putkissa (ei tankissa), joiden tarkoituksina olisi konvektiovirtojen estäminen (kuva 4). Jos syrjäytyspesu jostakin syystä ei onnistu, voidaan palata mixer/settler-periaatteeseen.

4. Vaahdotus. Kun tyydyttävä alkalimetallien pesu on saavutettu, sakka viedään vaahdotukseen. Tästä eteenpäin käsittely tapahtuisi keskitetysti. Vaahdotuksen tavoite on hiilen ja karbonaattien erottaminen toisistaan. KCL:ssä aikaisemmin tehtyjen vaahdotuskokeiden perusteella karbonaattien vaahdottaminen erilleen on helpompaa kuin hiilen vaahdottaminen. Tämän syynä lienee se, ettei soodakattilasta tulevan hiilen pinta ole hydrofobinen kuten luonnonhiilen, johtuen pinnassa olevista palamattomista yhdisteistä.

Vaahdotus on prosessi, joka soveltuu matala-arvoisten aineiden erottamiseen suurista materiaalmääristä. Kalsium- ja magnesiumkarbonaattien erottaminen on tarpeellista haponkulutuksen vähentämiseksi seuraavassa vaiheessa.

5. Happokäsittely. Happokäsittelyssä poistetaan sakkaan jäänyt alkalisulfidi rikkivetyinä, erotetaan viimeiset karbonaatit hiilestä ja liuotetaan metallisuoloja. Tämän jälkeen hiili on melko puhdasta, ja kelpaa todennäköisesti polttoaineeksi tavallisessa kattilalaitoksessa.

6. Hivenaineiden tai raskasmetallien käsittely. On epävarmaa, voidaanko sulfideja, kuten lyijy- ja kadmiumsulfidia ja muita, vaahdottaa pois, vai jäävätkö ne hiilifraktioon. Riippuen niiden käyttäytymisestä, joka on analyysillä selvitettävä, etsitään sopiva käsittelymenetelmä. Käsittelyn tarkoituksena on erottaa haitalliset ja hyödylliset aineet toisistaan. Erityisesti kadmium ja lyijy aiheuttavat sen, että seos on ongelmajätettä, ja käsittely tähtää ongelmajättemäärän pienentämiseen, samalla kun muut hivenaineet saadaan hyötykäyttöön.

7. Kalsium ja magnesiumkarbonaattien ja hivenaineiden tarkoituksenmukaisin käyttö on palauttaa ne metsään lannoitteena. Tässä tarjoutuu samalla mahdollisuus soodakattilan lentotuhkan sisältämän kaliumin järkevään käyttöön. Yhdessä aineet muodostaisivat valmiin lannoiteseoksen, jossa alkuaineet ovat valmiiksi oikeissa suhteissa. Vaihetta 7 ei kuitenkaan toteutettaisi tämän projektin yhteydessä.

Työn kulku

Työ jaetaan vaiheisiin, jotka toteutetaan peräkkäin. Etenemisestä päätetään joka vaiheesta erikseen. Työn sisältö saattaa muuttua ja tarkentua edellisten vaiheiden perusteella.

Vaihe 1.

1. Hankitaan viherlipeäselkeyttimen alitetta tai X-filterin lietettä joltakin tehtaalta.
2. Erotetaan karkea aines. Ensimmäisessä vaiheessa tämä tehdään käsin, syklonikäsittelyn kehittäminen jätetään myöhempään vaiheeseen.
3. Selvitetään miten paljon lipeää saadaan pois selkeyttämällä/sakeuttamalla.
 - analyysit, lipeäkomponenttien määritykset
 - selvitetään laskeutukseen tarvittava aika
4. Kehitetään syrjäytyspesua.
 - tehdään plexistä (?) putkilaite, korkeus 1 m (?). Halkaisija/korkeus tärkeä.
 - testataan saadaanko syrjäytyspesu toimimaan
 - selvitettävä mm. virtausnopeus
 - selvitetään pesuvaikutus määrittämällä lipeäkomponentit (Na, K, CO₃, S)Jos syrjäytyspesua ei saada toimimaan, palataan mixer/settler-periaatteeseen. Haittapuolena on että joudutaan käyttämään enemmän vettä.

Vaihe 2.

1. Hiilen ja karbonaattien (CaCO₃ ja MgCO₃) erottaminen toisistaan.
 - vaahdotus (tunnustelevia kokeita tehty aikaisemmin KCL:ssä)
 - mekaaninen erotus mahdollinen?
 - tarvitaanko jauhatusta tai dispergointiaineita? (Hiukkaset kiinni toisissaan?)
 - selvitetään mihin osaan hiven- ja raskasmetallit kulkeutuvat
 - analyysit (Ca, Mg, Fe, Mn)
 - hivenaineanalyysit (Pb, Cd, As, Cu, Zn, Mo, V, Ni, Sr, P, Cr)

Tässä työn osassa on syytä yrittää saada aikaan yhteistyötä Joensuu Yliopiston kanssa, jolla on merkittävää asiantuntemusta vaahdotuksesta. Työ pitää sisällään suuren joukon hivenaineanalyysijä, jotka saattavat aiheuttaa jopa suuremman osan kustannuksista.

Vaihe 3.

1. Kadmiumin ja lyijyn eristäminen. Aineet joutuvat joko hiilifraktioon tai karbonaattifraktioon. On mahdollista että ne voidaan vaahdottaa sulfideille tarkoitetuilla collector-aineilla. Jos ne jäävät hiilifraktioon, on mahdollista että ne voidaan liuottaa happoon.

- analyysit.

2. Hyvien ja haitallisten aineiden erottaminen toisistaan.
 - elektrolyysi. Ainakin Pb:n pitäisi olla erotettavissa.
 - hydrometallurgia. Uutto, ionivaihto ym. Erityisesti Cd:n erottaminen
 - selektiiviset saostukset
 - analyysit

Kuten vaiheessa 2, työ sisältää paljon hivenainemäärityksiä. Vaihe on tärkeä, sillä metallifraktio on ongelmajätettä, ja sen määrän pienentäminen on sijoituskustannusten kannalta tärkeää.

Vaiheen 1 hinta-arvio: 20000 € + alv.

Kesto: noin 6 kk.