

Emäveden jatkokäsittely

Kurt Sirén
Sirra T:mi

SKY lipeätyöryhmän kokous 19.11.2009

Tavoite

Löytää keino emäveden käsittelemiseksi, jolla voidaan parantaa mäntyöljyn saantoa, ja vähentää haitallisen kalsiumin kulkeutumista takaisin haihduttamolle

Työvaiheet

1. Koemateriaalin hankinta, 2 tehdasta Valmis
 - havutehdas ja havu + koivutehdas
 - viher- ja valkolipeä, NaOH + mahd. muita tarvikkeita
 - mäntyöljyä

2. Ligniinilautan rakenteen tutkiminen Valmis
 - mikroskooppivalokuvasarja
 - pyritään verifioimaan/kumoamaan oletettu rakenne
 - määritetään komponenttien osuudet (ligniini, mö, vesi)

3. Erottumisen aikariippuvuus Valmis
 - selvitetään erottumisnopeus (putkimenetelmä)
 - tehtävä tehtaalla. Emävesi muuttuu vanhetessaan
 - voidaan tehdä laite, esim. 2 m läpinäkyvä PC tai PVC-putki

4. Kalsiumsakan erottaminen (labrassa)

Valmis

- selvitetään miten hyvin saadaan Ca erotetuksi
- kokeillaan apuaineita (viherlipeä, Na_2CO_3 (?))
- vaihdellaan aika ja annosteluja
- analyysit (KCL)

5. Öljy + ligniinikerroksen käsittely

Valmis (?)

5.1 Ligniinin liuottaminen lipeällä

- valkolipeä ja NaOH
- selvitetään vaadittavia olosuhteita (aika, lämpötila, annostelut)

5.2 Lämpö (ja paine)-käsittely

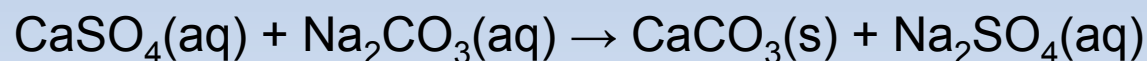
- saadaanko yhtenäinen öljykerros syntymään?
- autoklavointi (T -> P)
- vaihdellaan lämpötila ja aika (max 180 °C ?)
- auttaako mö-lisäys?

LTR lisäys: Komponenttianalyysit lämpökäsitelystä MÖ:stä laadun huononemisen selvittämiseksi

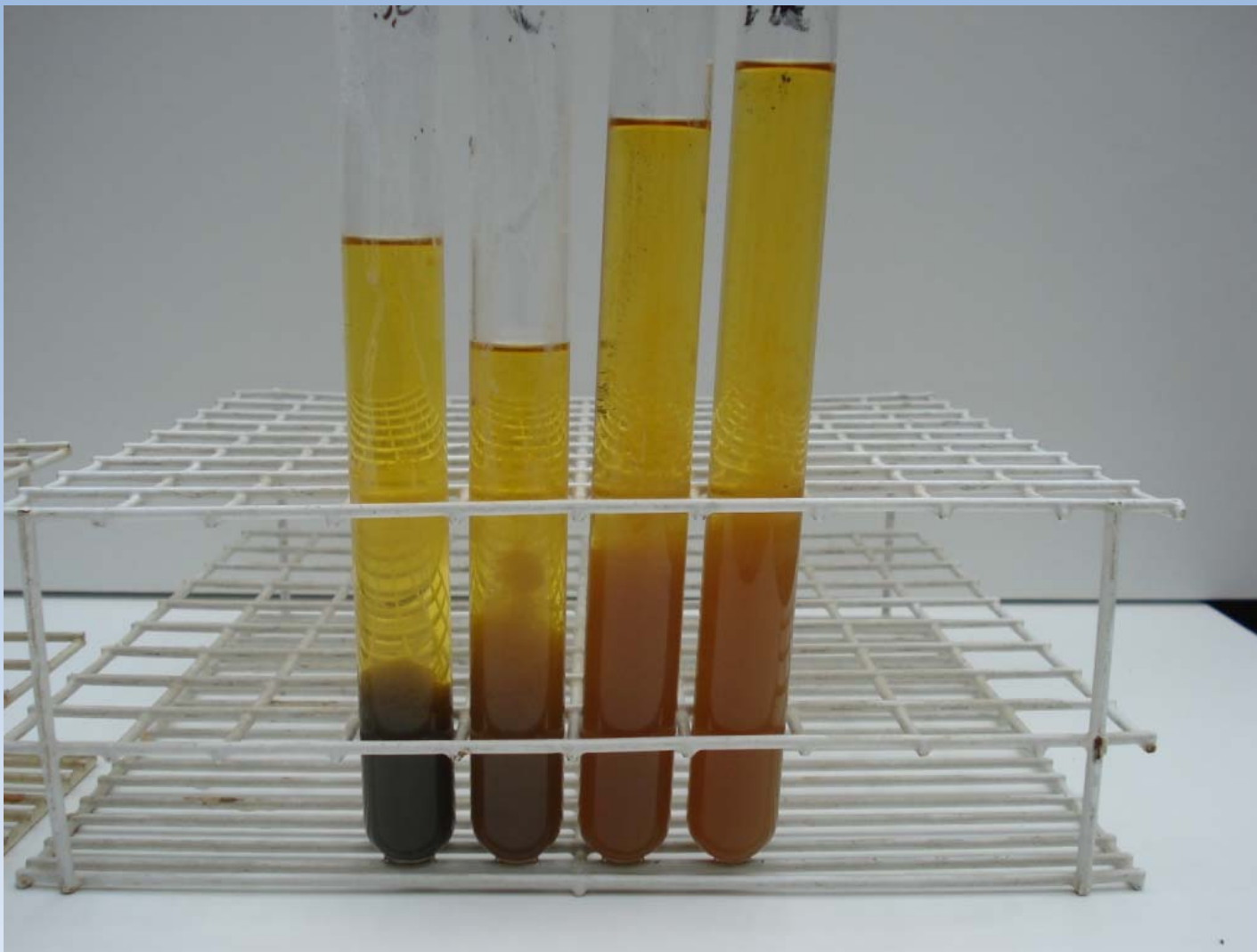
Kalsiumsakan erottaminen

Tarkoitus: Kalsiumin erottaminen emäveden vesiosasta jotta sen voi viedä haihduttamon peräpäähän ilman lämpöpintojen likaantumisriskiä

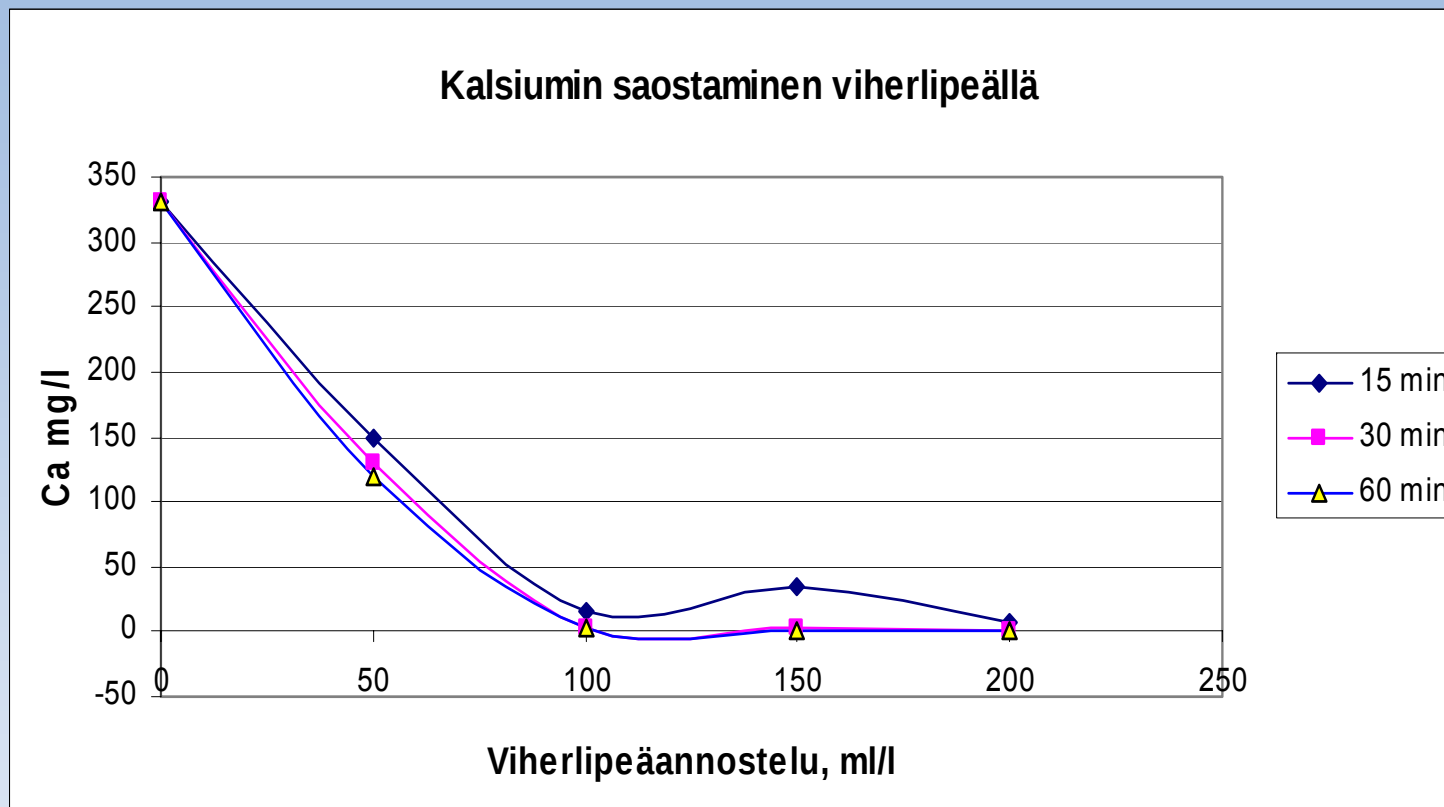
Emäveteen liuennut kalsium (CaSO_4) saostetaan niukkaliukoiseena karbonaattina (CaCO_3)



Koe: Vesiosaan (ilman kiinteää CaSO_4) lisättiin viherlipeää
Lämpötila 85 oC
Vaihdeltiin aika ja viherlipeäannostelu
VihL 50 - 200 ml/l
Aika 15 min – 1h vesihauteella



Vesihauteella 60 min Kuvaus 60 min ulosoton jälkeen
Näyte kirkkaasta vesifaasista Ca-määrittelykseen



Selkeytyminen nopeinta annostelussa 50 ml/l (pH 10), mutta vesi ei puhdistu täysin. Sopiva annostelu 100 ml/l (l/m³) (pH 12). Ajan oltava vähintään 30 min täydellisen saostuksen saavuttamiseksi.

Tulokset lukuina

Viherlipeä- annostelu			
ml/l	15 min	30 min	60 min
0	330	330	330
50	150	130	120
100	15	2,7	2,0
150	35	3,0	1,4
200	8,0	1,4	0,8

Päästään erittäin pieniin kalsiumpitoisuuksiin (0,8 – 3,0 mg/l),
haihduttamon likaantumisriskiä ei ole

Koe: Koko kipsikerroksen muuttaminen karbonaatiksi viherlipeällä

- Hyöty: Ei tarvita selkeytintä
- Viherlipeän kulutus suurempi

Kipsikerrosta sekoitettiin viherlipeän kanssa
83 ml/l => pH nousi 10:een

Annostelu kuitenkin riittämätön, Ca-pitoisuus jäi tasolle 510 mg/l

Tarkennettava

Mahdollisuus (molemmat edelliset keinot):

Puhdistettu emävesi viedään viherlipeäsakkasuotimelle,
josta se menee heikkovalkolipeään.

Emäveden vesiosa ohittaa haihduttamon kokonaan

Kerrostumis- tai tukkeutumisriskejä?

Mahdollisuus: Emäveden vesiosa + kipsi ulos

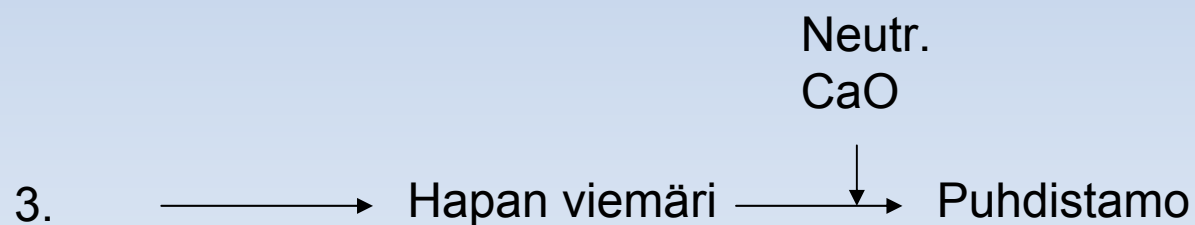
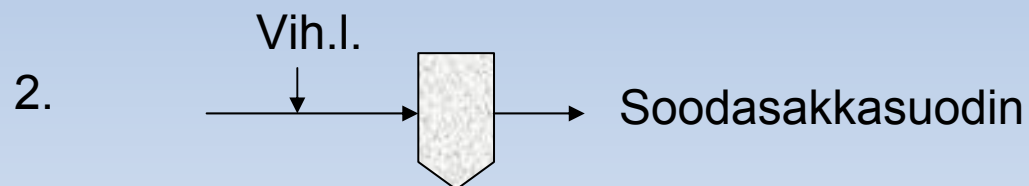
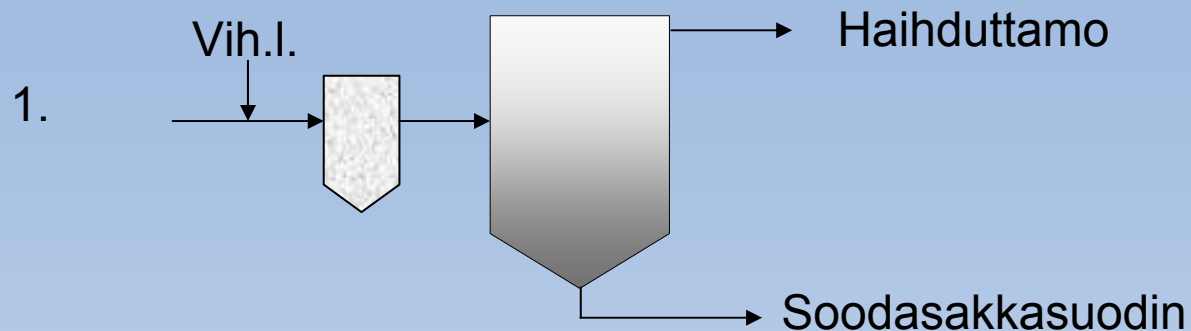
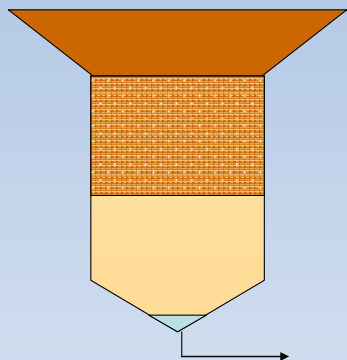
Ei neutraloida viherlipeällä, vaan ainoastaan kalkilla happamassa viemärissä

Edullisempi S/Na –suhde kuin lentotuhkassa
-> vähentää tuhkan liuotusta

Haihdutussäästö

Toksisuutta puhdistamalla tai vesistössä?
Pelkästään liuenneita rasva- ja hartsihappoja (tasolla mg/l),
kun ligniinilautta on erotettu

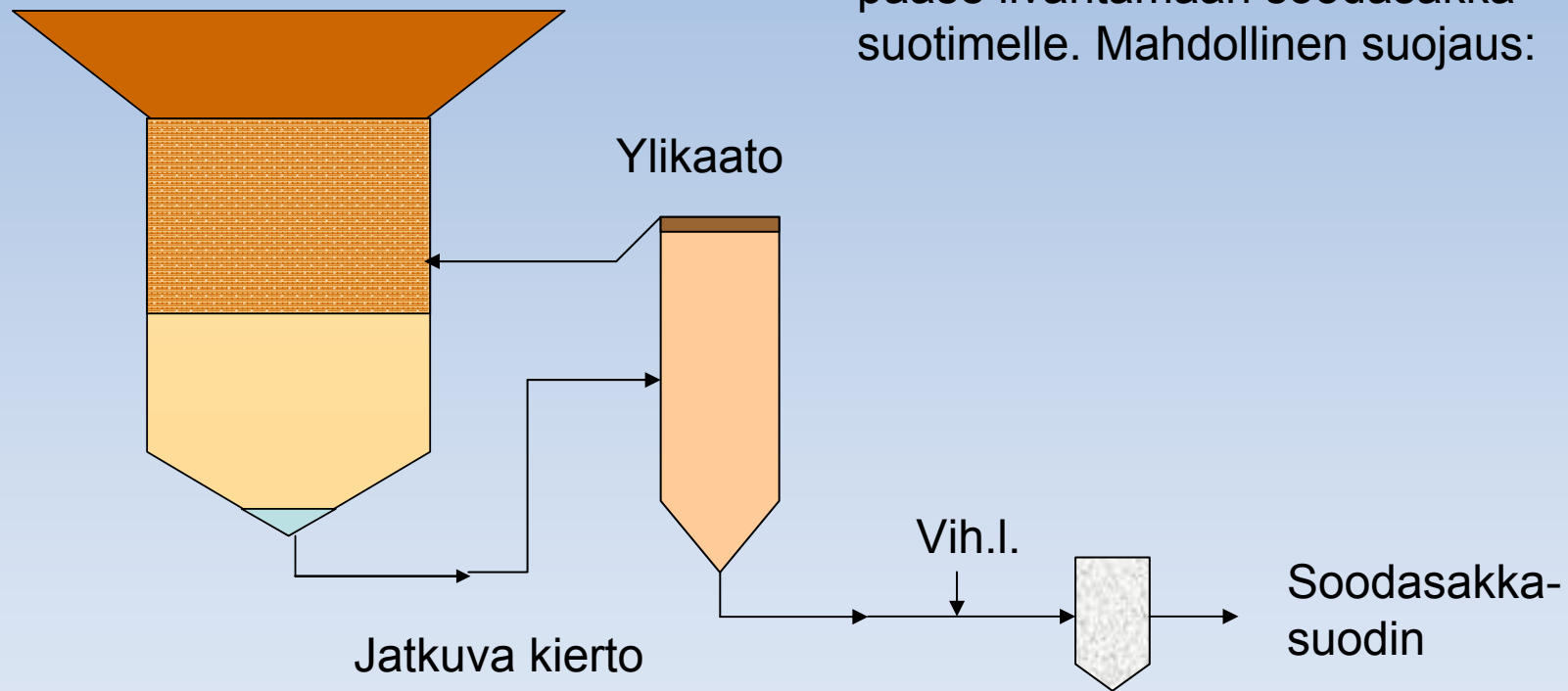
Vaihtoehtoja
kipsi+vesiosan
käsittelyyn



Vaihtoehdot 2 ja 3: haihdutussäästö

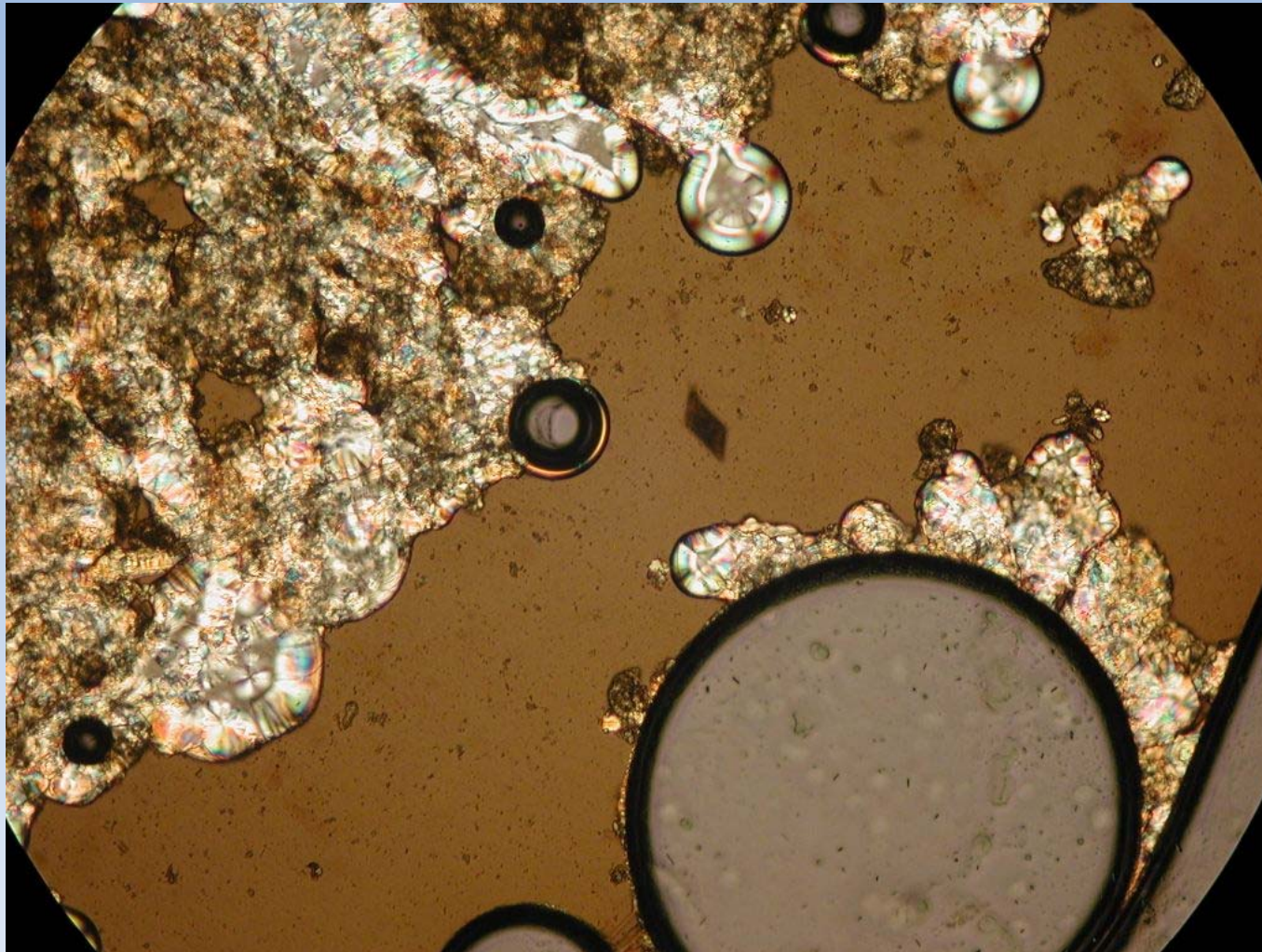
Vaihtoehto 3: Merkittävä vaikutus rikkihappokseen

Tärkeää ettei ligniiniä ja öljyä
pääse livahtamaan soodasakka-
suotimelle. Mahdollinen suojaus:



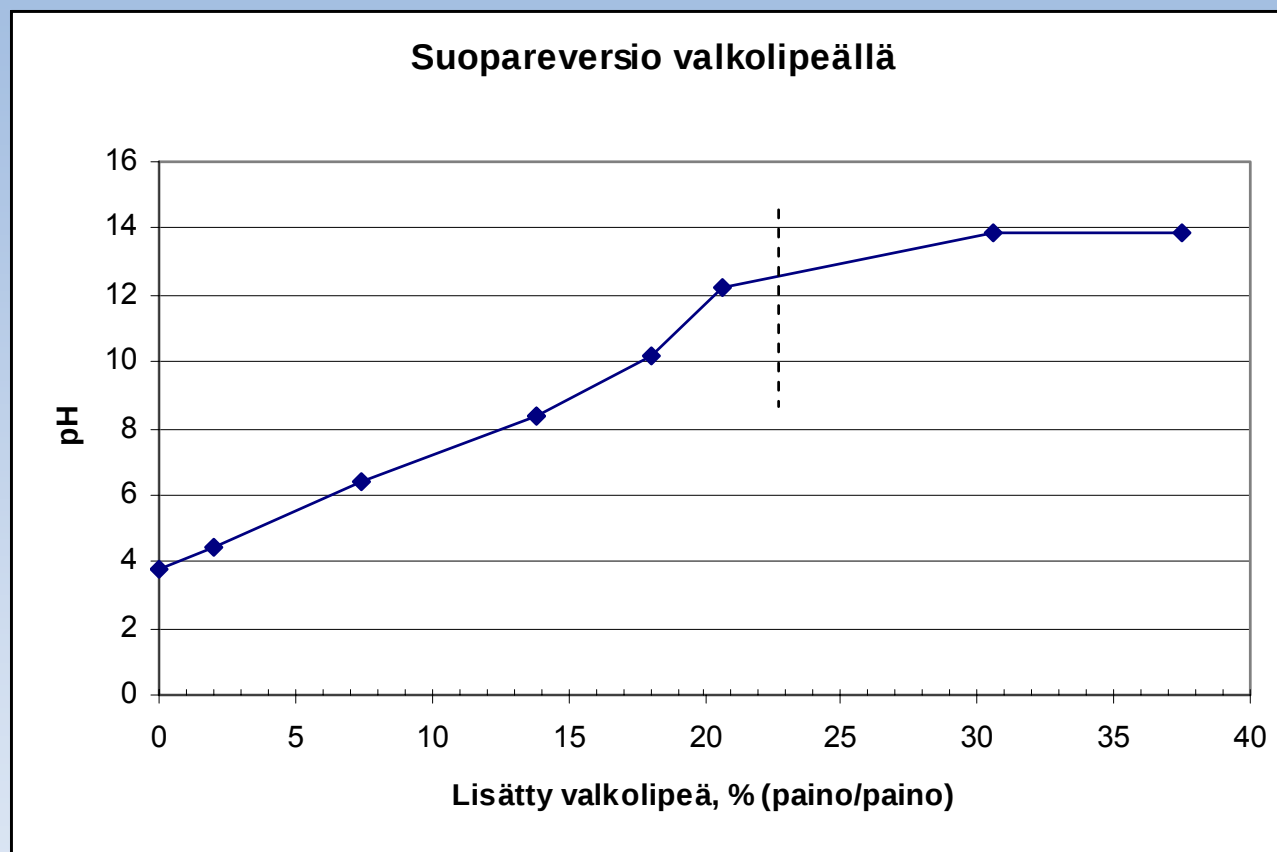
Öljy + ligniinikerroksen käsittely: Ligniinin liuottaminen lipeällä

- Ligniini poistetaan liuottamalla se valkolipeään
- Suopa + muodostunut mustalipeä kierrätetään takaisin suovan keräilyssäiliöön tai syöttölipeäsäiliöön
- Suovan sisältämä ligniini palaa haihduttamoon mustalipeään liuenneena
- Suopa nousee pinnalle muun suovan joukkoon, ja hapotetaan uudestaan
- Mäntyöljyn laatu säilynee hyvänä



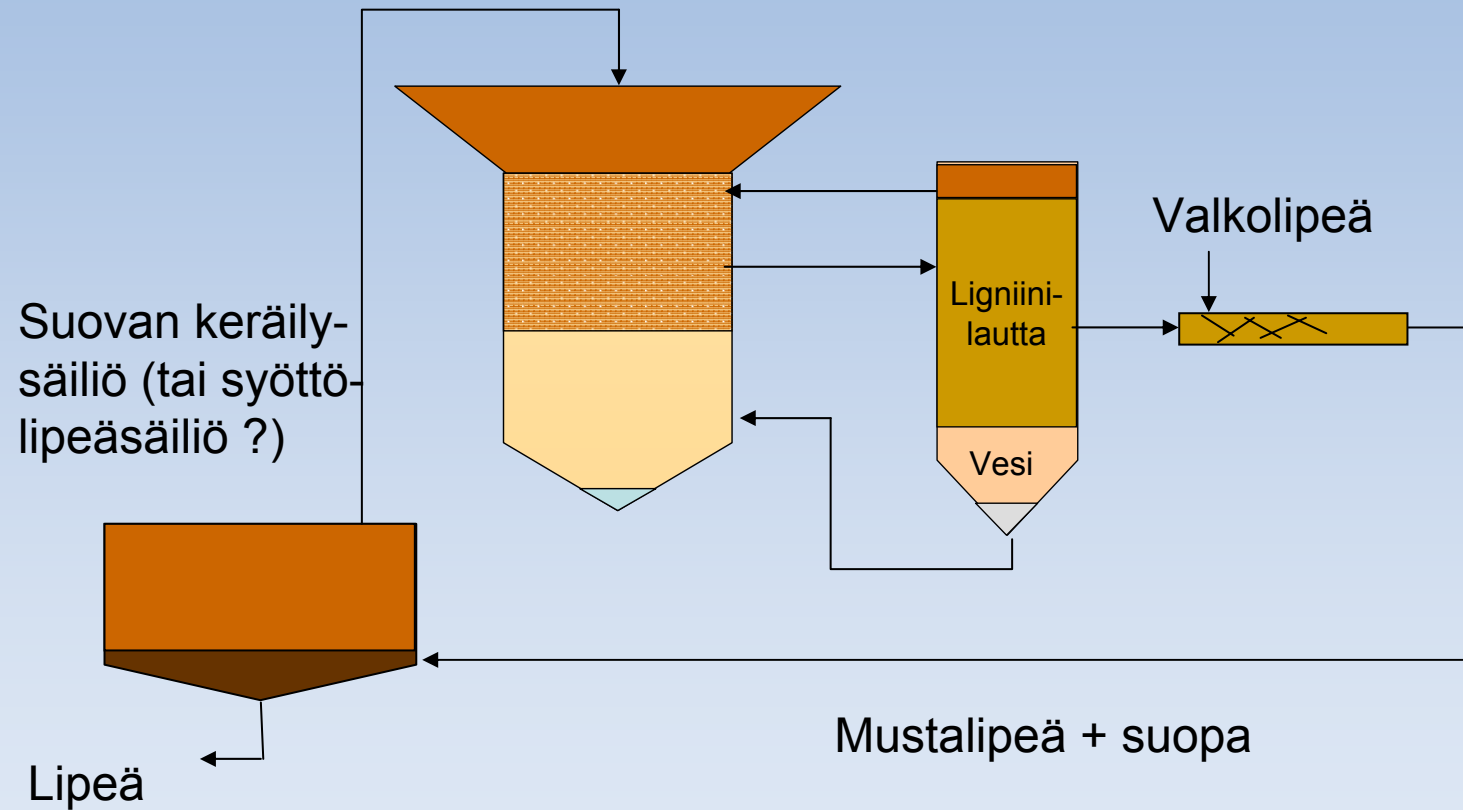
Koetulos: Yhtenäinen, hyvä suopafaasi muodostunut. Hyvät edellytykset nousta mustalipeän pintaan.

Valkolipeen kulutus



Mikroskooppiarvion mukaan (polarisoitu valo) reaktio näyttää olevan täydellinen pH:ssa n. 12, valkolipeälisäys 20 – 25 % (p/p)

Prosessi suovan liouotuksella



Ölly + ligniinkerroksen käsittely: Lämpö ja paine

- Menetelmä:
1. Ligniinilauttaa teräsaatoklaaviin
 2. Lämpökaappiin, jossa ennalta säädetty lämpötila
 3. Ulosotto tietyn ajan kuluttua
 4. Osien erotus, mikroskopointi ym.

Autoklaavin lämpeneminen kestää jonkin aikaa => aika määrättyssä lämpötilassa ei tarkka (ei käytettävissä mahdollisuuksia mitata lämpötila näytteen sisällä)

Testattu lämpötila-alue 120 - 180 °C

Aika 1 – 3 h

Paine:

Lämpötila	Veden hörypaine*
120	1,98
140	3,61
160	6,18
180	10,02

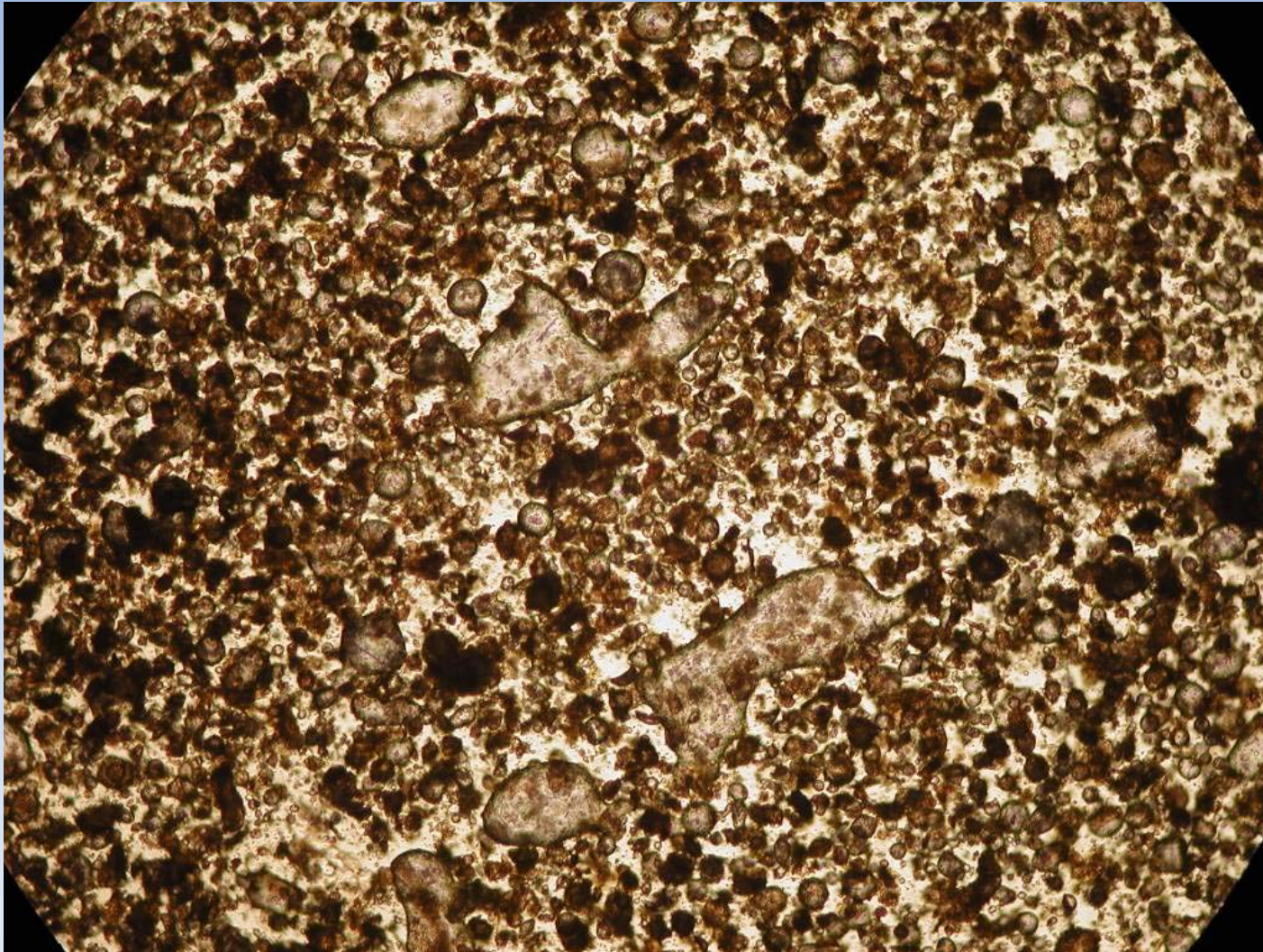
Matalapainehöyry

Välipainehöyry

* Veden hörypaineen lisäksi haihtuvat orgaaniset yhdisteet

Tulokset

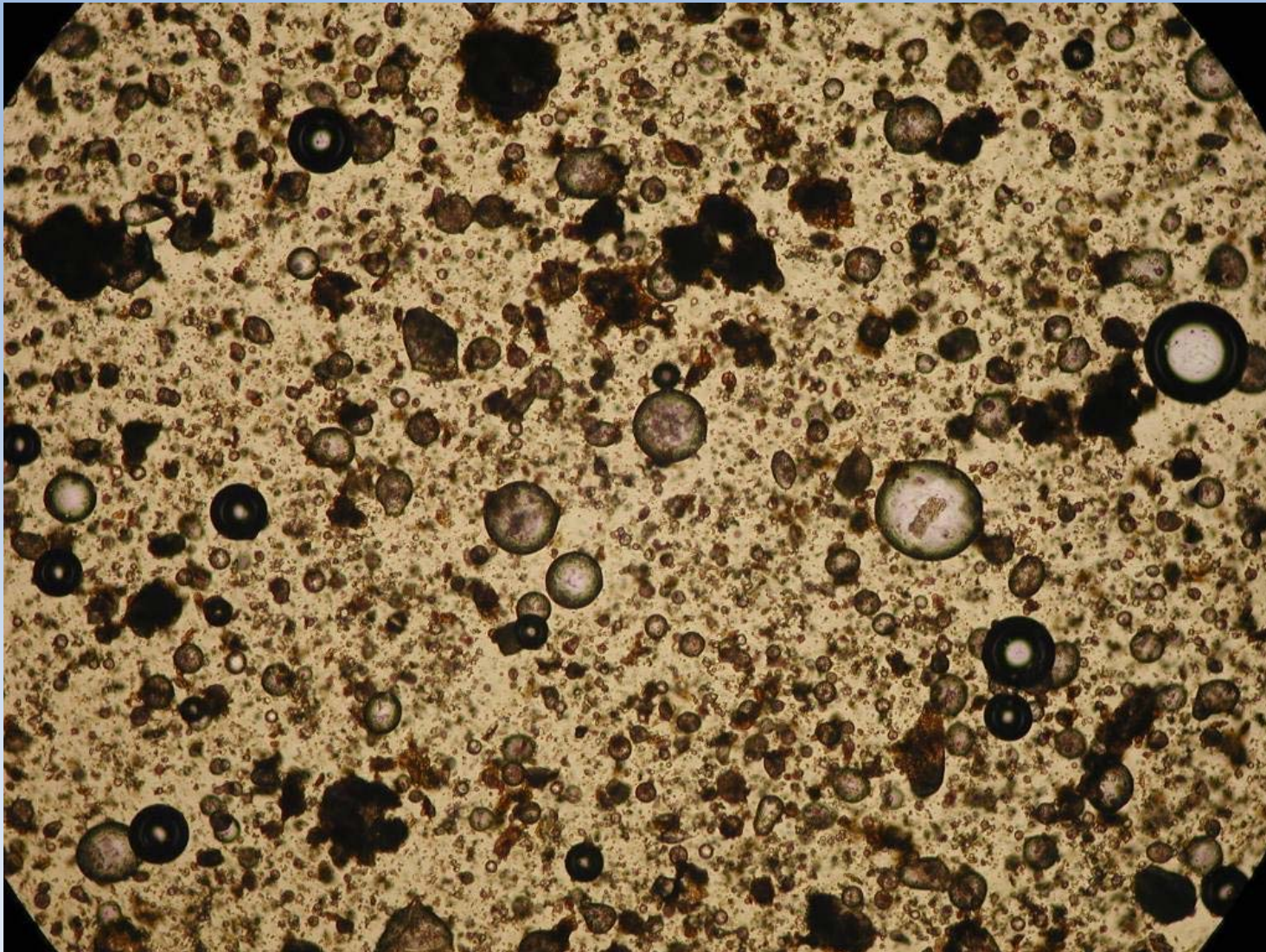
- Öljy + ligniini-osa muuttuu vähitellen yhä juoksevammaksi (öljymäisemmäksi)
- Ei tarkkaa rajaa
- Silmämääräisen ja mikroskooppitarkastelujen perusteella 140 °C näyttää vielä olevan liian alhainen
- Vaatii välipainehöyryä, ainakin loppuvaiheessa
- Polttoainekäytön kannalta olennaista on vesipitoisuuden vähentäminen



Tehdas B 120 °C 3h

Sirra

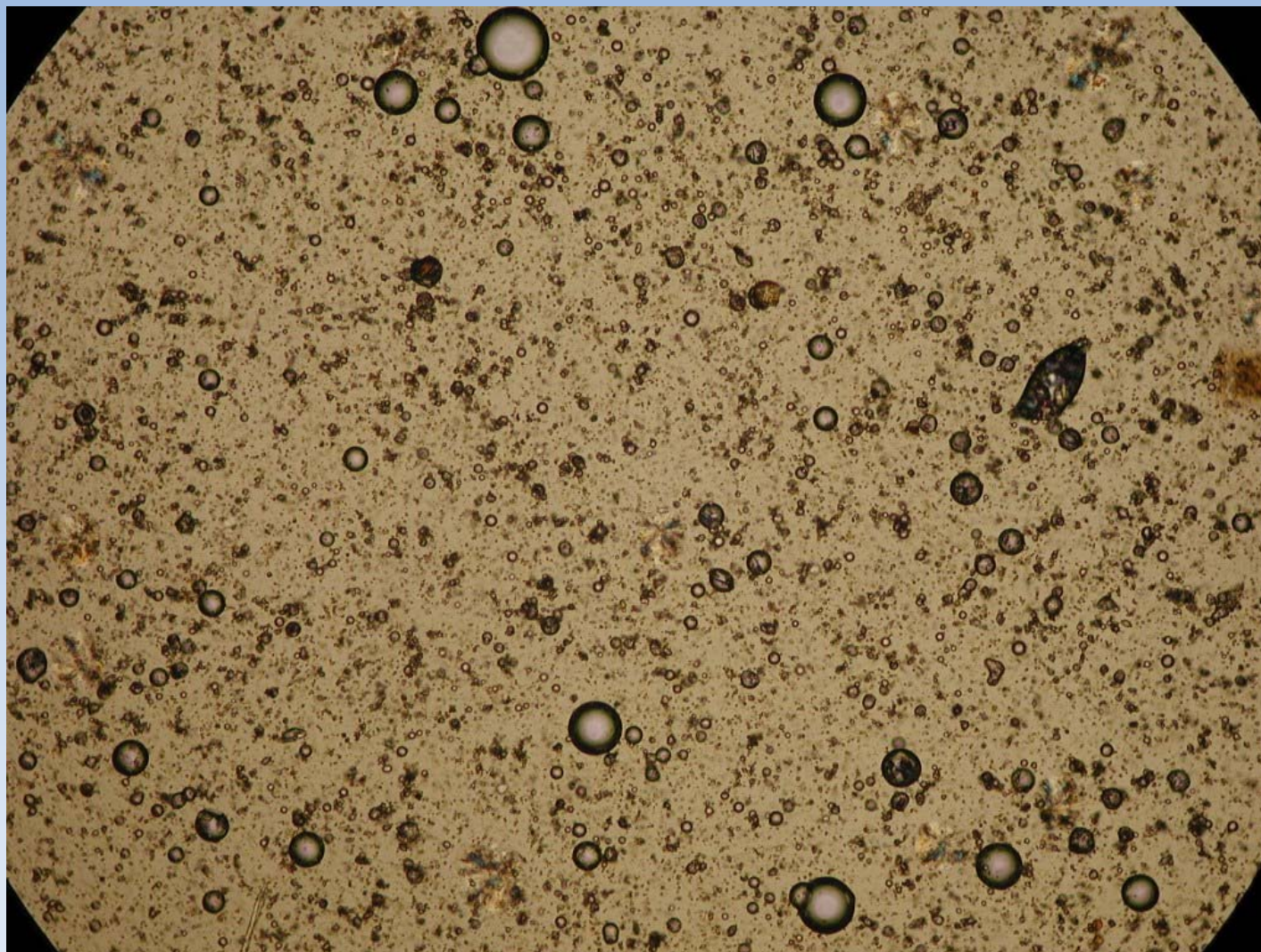




Tehdas B 140 °C 3h

Sirra

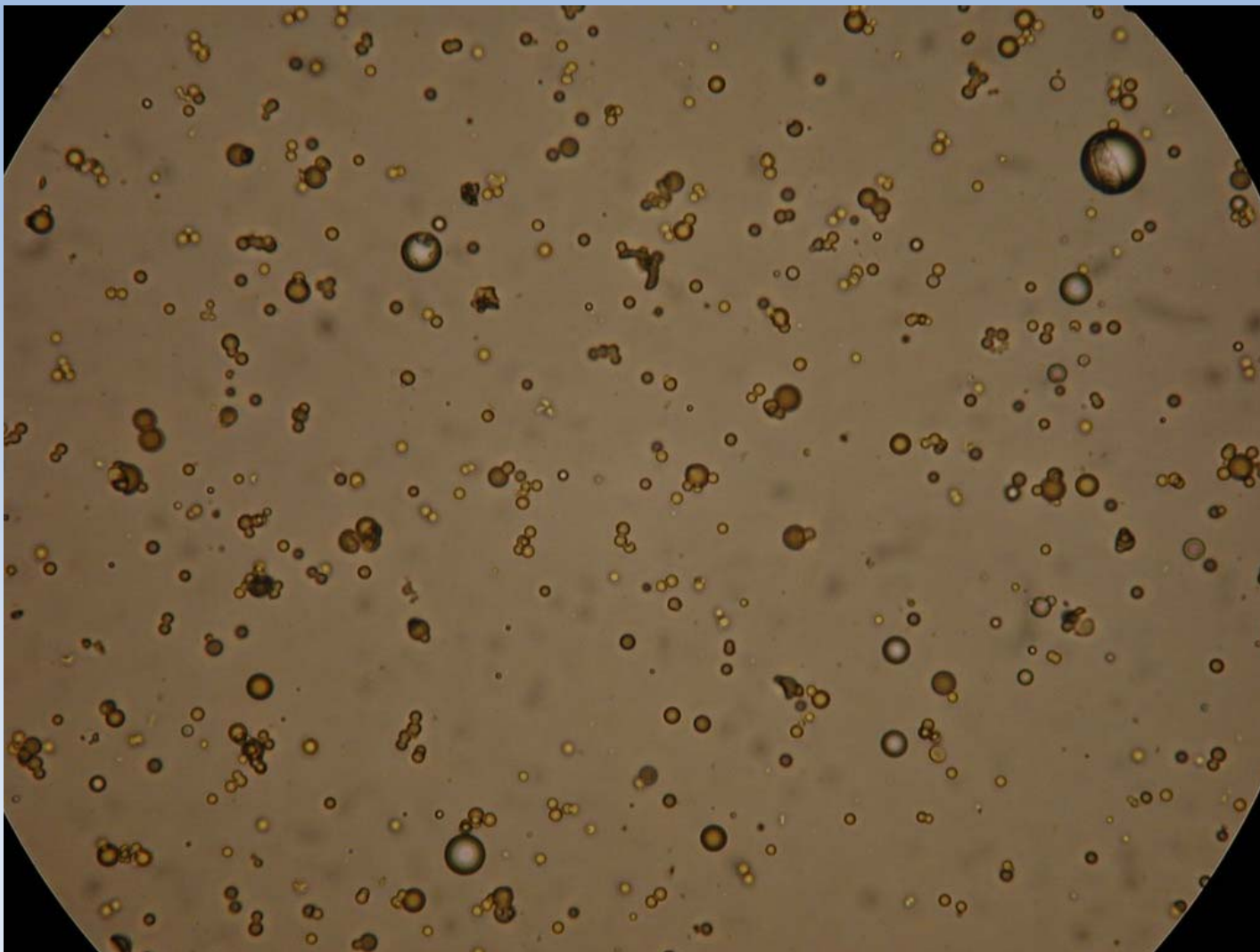




Tehdas B 160 °C 3h

Yhtenäinen öljyfaasi

Sirra



Tehdas B 180 °C 3h

Ligniini näyttää sulanneen

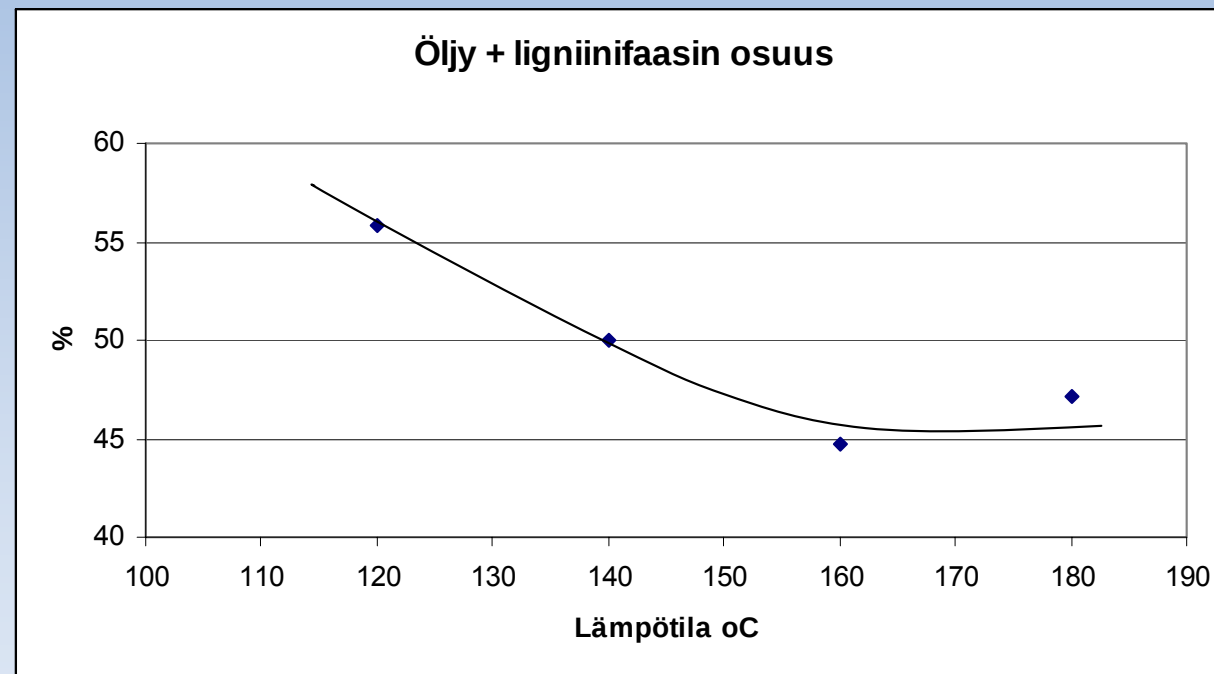
Sirra



Tehdas B 180 oC 3h Öljyn lisäksi myös ligniini+kipsipuuro

Sirra

- Öljy + ligniinifaasin osuus koko näytteestä kuvastaa jäljellä olevan veden määrää (?)



Lämpötilan oltava vähintään noin 160 °C

Mäntyöljy-
näytteiden
suhteelliset
koostumukset

P+T:
180 °C
3 h

Rasva- ja
hartsihapoissa
hyvin pienet
muutokset

Neutraali-
aineiden
muutokset
merkittäviä

Sirra

Ryhmä/yhdiste	Tehdas B	Tehdas A	P/T käs. B	P/T käs. B
Rasvahapot	49,3	51,4	52,6	52,0
Palmitiinihappo	2,9	1,7	3,3	1,6
Steariinihappo	1,9	0,9	2,4	1,0
Eikosaanihappo	1,5	+	1,9	+
Dokosaanihappo	2,0	0,7	1,7	1,1
Öljyhappo	8,3	10,8	7,4	10,7
Linoleenihappo	4,3	7,3	4,8	6,1
Linoleiinihappo	13,5	15,1	14,2	14,9
Linoleiinihapon isomeerit	8,4	6,4	7,5	6,4
Muut rasvahapot	6,5	8,5	9,4	10,2
Hartsihapot	31,1	41,8	35,6	43,8
Pimaarihappo	3,5	4,6	4,2	5,2
Isopimaarihappo	2,6	3,1	2,9	3,1
Abietiinihappo	9,1	12,4	13,8	18,3
Neoabietiinihappo	3,9	5,2	2,2	3,0
Dehydroabietiinihappo	7,2	10,4	8,0	9,0
Muut hartsihapot	4,8	6,1	4,5	5,2
Neutraaliaineet	19,6	6,8	11,8	4,2
Skvaleeni	2,1	–	2,1	–
β-Sitosteroli	5,5	5,1	4,4	3,7
β-Sitostanoli	1,5	+	+	+
Metyleenisykloartenoli	3,7	+	1,5	+
Sitrostadienoli	2,1	+	1,6	+
Betulinoli	1,3	–	0,8	–
Betulaprenolit	2,3	–	0,5	–
Muut neutraaliaineet	1,1	1,7	0,9	0,5

Happoluku

Näytteet P + T 180 °C 3 h

Koetulokset

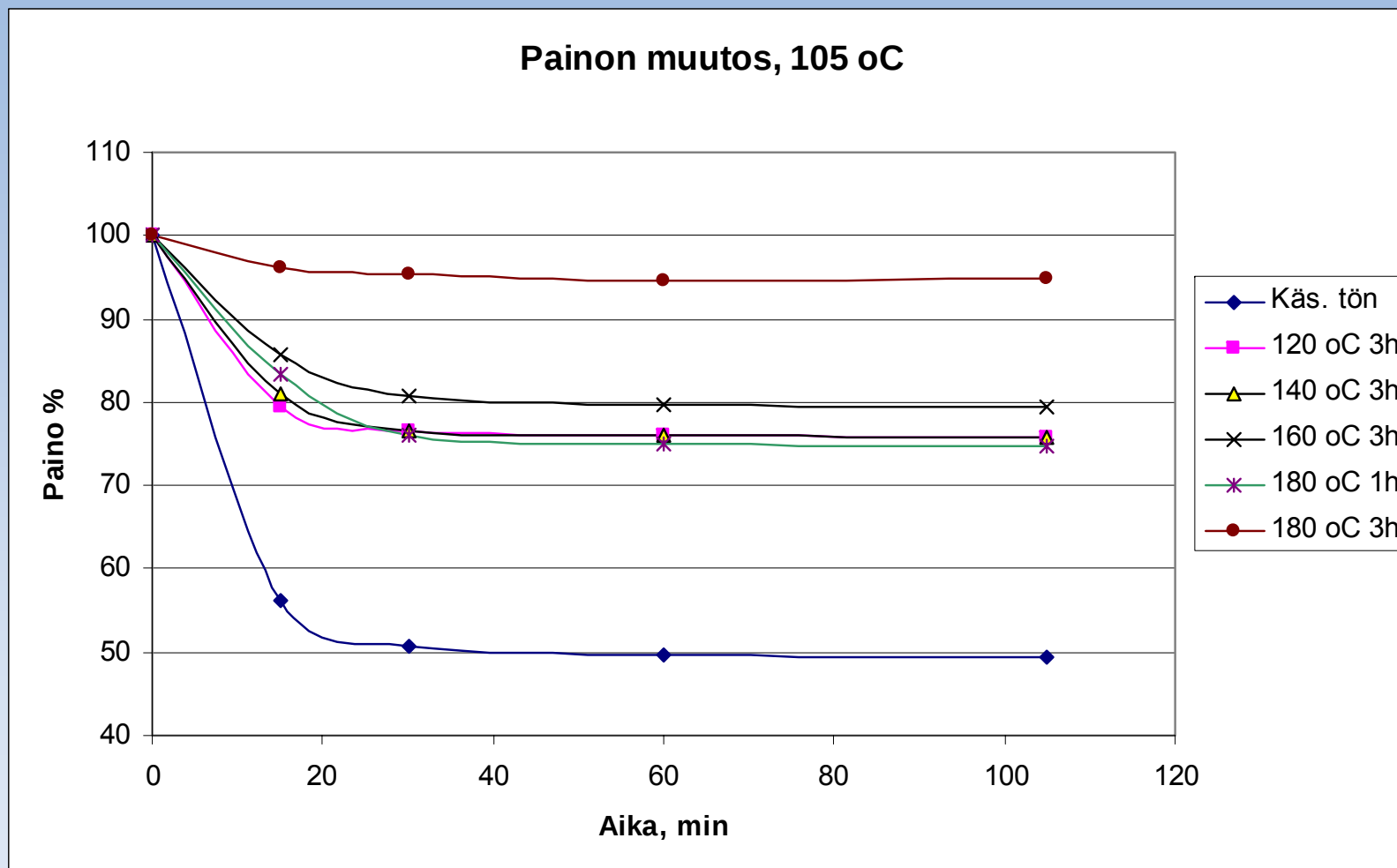
Tehdas	Happoluku mg KOH/g
A (koivu+havu)	126
B (havu)	123

Vertailuarvoja:

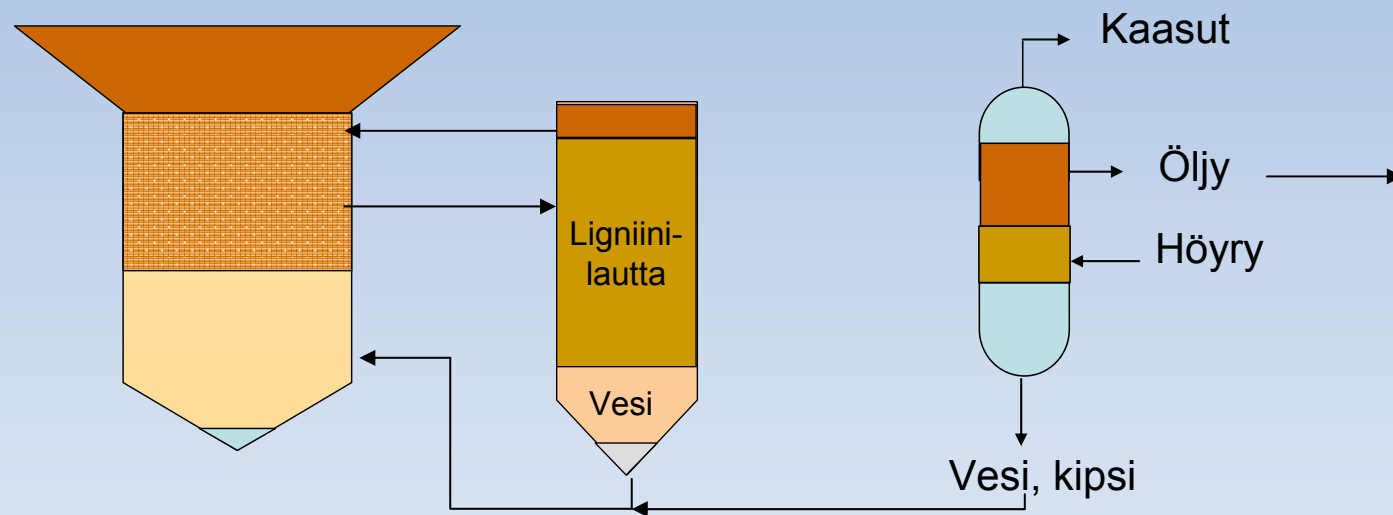
Öljytyyppi	Happoluku
Mäntyöljy	160
Kuusiöljy	140
Sekaöljy mänty/koivu	130
Puhdas koivuöljy	100

Öljyn laatu on selvästi jossain määrin kärsinyt 3 h paine-
kuumennuksessa, ainakin jos happoluku on oikea mitta.

Huom. myös että ligniini on edelleen olemassa, joko öljyn
joukossa tai erillisenä puurona.



Prosessi painekuumentuksella



Jatkotutkimustarpeita

- Vesiosan toksisuus – jätevesipuhdistamolle? Ekolab
- Eri vaihtoehtojen vaikutukset S- ja Na-taseeseen
 - mahdollisuus ottaa sisään seskvisuolaa?
- Taloudellisuus
 - öljy, sähkö, höyry, kemikaalit
 - haihduttamon parannus vaikeasti laskettavissa
- Pilottikokeiluja?