



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Sähkösuodintuhkan puhdistus ja käsittely,
osa II**

KCL/Kurt Sirén

21.1.2005

Raportti 8/2005



SÄHKÖSUODINTUHKAN PUHDISTUS JA KÄSITTELY

OSA II

Kurt Sirén

21.1.2005

1 JOHDANTO

Sellutehtaan ylijäämäisen rikkitaseen hallitsemiseksi on tapana liuottaa lentotuhkaa ja viemäroidä se jäteveden mukana. Kasvavat ympäristövaatimukset todennäköisesti kuitenkin tulevaisuudessa estävät tällaisen käytännön. Natriumsulfaatti, joka on suodintuhkan pääkomponentti, on hyötykemikaali monessa muussa teollisessa tuotannossa. Soodakattilayhdistys on siksi käynnistänyt tutkimuksia tuhkan puhdistamiseksi yleisiä teollisuuskriteerejä täyttäväksi natriumsulfaatiksi. Aikaisemmassa tutkimuksen osassa (Sirén 2003) tehtiin tunnustelevia kokeita puhdistusmahdollisuuksista. Esillä olevassa osassa tehtiin syventäviä tutkimuksia, joissa puhtaustasoa parannettiin, tehtiin laajempi raskasmetallikartoitus ja selvitettiin potentiaalisten ostajien laatuvaatimuksia ja käyttömääriä. Kiinnitettiin myös huomiota kuljetuskysymyksiin ja kuljetuksen kustannusrakenteeseen.

2 AIKAISEMMAT TULOKSET

Niemelän tekemän esiselvityksen mukaan Suomessa liuotettu lentotuhkan määrä oli vuonna 2000 noin 17000 tonnia (Niemelä 2003). Natriumsulfaatin maailmanmarkkinahinta on 175 - 190 dollaria per tonni.

Wartiovaara teki vuonna 2001 selvityksen Suomen sellutehtaiden lentotuhkan raskasmetallipitoisuuksista (Wartiovaara 2001). Selvityksestä käy ilmi pitoisuustasot ja vaihtelut sekä vaikutukset jäteveden pitoisuuksiin.

Osassa I tehdyissä puhdistuskokeissa saavutettiin 98,3 % puhtaus, suurimman jäljellä olevan epäpuhtauden ollessa kalium. Kalium ei kuitenkaan useimmissa käyttökohteissa ole haitallinen, ja jos sitä ei lueta epäpuhtaudeksi, puhtausaste oli 99,94 %. Todettiin kuitenkin, että vielä parempaan puhtauteen olisi päästävä, sillä monissa käyttökohteissa, kuten esimerkiksi lasinvalmistuksessa, pienetkin metallipitoisuudet ovat haitallisia.

3 KÄYTTÖKOHTEET JA POTENTIAALISET ASIAKKAAT

Natriumsulfaatin suurimmat käyttökohteet maailmanlaajuisesti ovat pesuaineteollisuus 40 %, tekstiiliteollisuus 20 %, puunjalostusteollisuus noin 13 % (ei kuitenkaan Suomessa), lasiteollisuus noin 13 % ja muut noin 14 % (Niemelä 2003).

Säteri Oy lienee ainoa kotimainen natriumsulfaatin tuottaja. Tuotantomäärä on noin 30 000 t vuodessa (Niemelä 2003). Saadun tiedon mukaan siitä 30 % meni vuonna 2002 kotimaisille käyttäjille, eli noin 9 000 t. Tästä noin 3 000 t meni pesuaineteollisuuteen, 3 000 t tekstiilivärjäykseen ja 3 000 t lasi-, lannoite-, paperi-, metalli- ja elintarviketeollisuuteen sekä eri jakelijoille.

Tässä työssä potentiaalisten asiakkaiden käyttömääriä ja laatuvaatimuksia kartoitettiin haastattelemalla yritysten toimihenkilöitä. Kartoituksen tarkoituksena oli saada läpileikkauskuva eri alojen tarpeista, ja erityisesti puhtausvaatimuksista. Täydelliseen kattavuuteen ei pyritty, sillä käyttäjiä on hyvin suuri määrä, eikä kaikkia voitu tavoittaa. Käyttömäärien kartoitus tätä kautta osoittautuikin melko vaikeaksi.

3.1 Lannoiteteollisuus

Suurin natriumsulfaatin käyttäjä, joka kyselyssä saatiin selville, on lannoiteteollisuus. Kemira ilmoitti, että he käyttävät natriumsulfaattia noin 3 500 t/vuosi. Potentiaalia suurempaan määrään myös olisi. Siinä tapauksessa natriumsulfaatin olisi korvattava natriumkloridin natriumlähteenä, eli sen olisi kilpailtava hinnassa tämän kanssa.

Lannoiteteollisuuden käyttömäärät ovat suuret, ja sen lisäksi se käyttää myös kaliumsulfaattia, jolle samalla löytyisi tarvitsijaa. Se ei ole halukas maksamaan kovin paljon natriumsulfaatista, absoluuttisena ylärajana mainittiin 40 €/t, ja mieluiten se saisi olla 30 €/t. Kaliumsulfaatin maailmanmarkkinahinta on noin 200 \$/t, mikä jonkun verran nostaisi lentotuhkan arvoa. Kemiralla ei synny natriumsulfaattia omasta tuotannosta, minkä vuoksi kaikki ostetaan.

Puhtausvaatimukset ovat melko alhaiset muihin käyttökohteisiin verrattuna. Kaliumia ei tarvitsisi erottaa. Tärkeänä nähtiin olomuoto, eli lentotuhkan pieni tilavuuspaino vaikeuttaa hyödyntämistä. Lisäksi tuhkan kadmiumpitoisuus on liian suuri. Laatuvaatimukset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Kemiran laatuvaatimukset.

Aine tai ominaisuus	Vaatimus	Lentotuhkassa mg/kg	Ref	Huomautus
K	Ei haittaa	47000	1	
Ca	"	130	2	
Hg	< 1 mg/kg	< 0,08	1	
Cd	"	1,6	1	Liian suuri
Pb	< 5 mg/kg	1,1	1	
As	"	0,6	1	
V	Alhainen	10	3	
Cr	"	0,2	1	
Ni	"	3,1	1	
Kosteus	Oltava kuiva	0		Varastointiongelmat
Tilavuuspaino	>> 0,2 t/m ³	0,2 t/m ³		Oltava merkittävästi suurempi kuin lentotuhkassa

Referenssit: 1) Wartiovaara, 2001 2) Sirén, 2003 3) KCL, 1995

3.2 Lasiteollisuus

Suomessa lasiteollisuuden natriumsulfaatin käyttömäärä on noin 1 350 t/vuosi. Lasi-teollisuudessa kalium ei ole toivottu, mutta ei varsinaisesti haitallinen, sillä se voidaan ottaa huomioon reseptiä laskettaessa. Sen sijaan eräät metallit (ns. siirtymämetallit) voivat aiheuttaa virheväriä jo alle 10 ppm pitoisuuksina. Suodintuhkassa on puusta peräisin olevaa mangaania noin 75 mg/kg, mikä siis on poistettava. Muita erityisen tärkeitä aineita ovat seleeni, titaani, koboltti sekä kadmium ja lyijy. Lasituotteiden on useimmiten täytettävä elintarvikkeiden kanssa kosketukseen tulevien materiaalien vaatimukset (pullot). Natriumsulfaatin kuivuus on olennainen, sillä kosteus voi aiheuttaa ongelmia varastosiiloissa. Kiteiden on siis oltava ilman kidevettä. Tiedustelussa saadut laatuvaatimukset on koottu taulukkoon 2.

Taulukko 2.

Aine	Vaatus	Lentotuhkassa mg/kg	Ref	Huomautus
K	<0,3 %			Ei toivottu, mutta ei varsinaisesti haitallinen.
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	Sulamattomia hiukkasia
Cd		1,6	1	Elintarvikepakkausvaatimukset (pullot)
Pb		1,1	1	"
Cr(VI)				"
Cu	≈5			Antaa virheväriä
Kosteus	<1,5 %	0		Varastointihaittoja
Raekoko	100-200 µm	0,5 - 1 µm		Poltto kaasut kuljettavat liian pienet hiuk- kaset mukanaan ulos

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

3.3 Tekstiiliteollisuus

Tekstiiliteollisuus käyttää natriumsulfaattia, yleisemmin tunnettu glaubersuolana, etupäässä apuaineena värjäyksessä. Suola saa värin kiinnittymään kuituihin. Sitä tarvitaan erityisesti puuvillan värjäyksessä. Osittain glaubersuola kilpailee natriumkloridin kanssa, mutta osittain näillä eri suoloilla on selvästi omat käyttöalueensa.

Haitallisia aineita tekstiilivärjäyksessä ovat metallit, erityisesti rauta, kupari ja nikkeli. Näitä tulee myös veden mukana. Useimmat värjäämöt käyttävät kompleksinmuodostajia haittavaikutuksien estämiseksi. Säterin natriumsulfaatti on hyvin yleisesti käytetty. Internetsivuilla Säteri ilmoittaa analyysitulokseksi sinkin, magnesiumin ja kalsiumin summaksi 60 mg/kg, ja rautaa 1,5 mg/kg (1). Tarkkoja rajoja ei ollut saatavilla, minkä vuoksi Säterin ilmoittamia pitoisuusrajoja on tässä otettu esikuvaksi.

Otettiin yhteyttä 18 suomalaiseen värjäämööseen ja lankateollisuuteen. Niiden yhteinen natriumsulfaatin käyttömäärä oli noin 200 t/vuosi. Tämä on vain runsas prosentti Suomessa liuotettavasta lentotuhkan määrästä. Tekstiilialalla markkinat näyttävät siksi olevan Suomessa melko pienet, joskin on mahdollista, että jokin suuri käyttäjä jäi tavoittamatta. Tämä teollisuus on viimeisten vuosikymmenien aikana suurelta osin siirtynyt halvempiin tuottajamaihin.

Yhteenvedon voidaan sanoa, että tekstiiliteollisuus on potentiaalinen asiakas, mutta sen käyttömäärä on melko pieni. Tätä markkina-aluetta ei selvitetty perusteellisesti, sillä pieniä käyttäjiä on lukuisia, ja ne saavat usein kemikaalinsa jakelijoiden kautta.

3.4 Pesuaineteollisuus

Natriumsulfaattia käyttävät ainoastaan kiinteiden pesuaineiden valmistajat. Tällaisia on Suomessa kaksi, Farmos Turussa ja Kemvit Alavetelissä. Käyttömäärä on runsaat 1 000 t/vuosi.

Pesupulveriteollisuus käyttää pääasiassa Säterin natriumsulfaattia. Sulfaatin tehtävä on toimia täyteaineena, parantaa ulkomuotoa ja kuivattaa seosta. Sen pitää siksi olla hyvin kuivaa. Kidevettä ei saa olla, eli sen pitää olla anhydraattimuotoa, eikä glauber-suolaa. Rakeisuus saisi olla karkeampi kuin Säterin sulfaatissa, jossa suurin osa materiaalista on välissä 100 - 250 µm. Ruotsissa on asetettu yläraja natriumsulfaatin osuudelle pesupulverissa, joka on 6 %.

Tarkkoja raskasmetallirajoja ei ollut saatavissa, mutta voidaan verrata pesupulverin toiseen komponenttiin, natriumfosfaattiin. Fosfaattia koskevat rajat ja tyypilliset pitoisuudet on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Eri natriumfosfaattien epäpuhtauspitoisuudet.

		Ref	Toimittaja 1		Toimittaja 2	Toimittaja 3
Aine	Lentotuhka		Tyypillinen	Max	Max	Max
	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

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

Rautapitoisuuden pitää olla alhainen, sillä se voi muuten reagoida valkaisuaineen kanssa. Natriumperboraatti hajoaa raudan vaikutuksesta katalyyttisesti.

3.5 Yhteenveto

Kysely osoitti, että markkinoilla on kiinnostusta lentotuhkasta saatavaan natriumsulfaattituotteeseen. Suurin potentiaali olisi lannoiteteollisuudessa, jonka puhtausvaatimuksia olisi kohtalaisen helppo saavuttaa. Hinta olisi kuitenkin alhainen. Tällä teollisuudella olisi myös käyttöä lentotuhkan sisältämälle kaliumille. Myös lasi, tekstiili ja pesuaineteollisuudessa on kiinnostusta. Näillä aloilla tuote kilpailisi lähinnä Säterin sulfaatin kanssa. Säterin tuote on elintarvikelaatua. Sen hintataso lienee 400 - 500 €/t, ja sitä pidetään kalliina.

Yllä olevat käyttökohteet, jotka kyselyssä tavoitettiin, muodostavat yhteensä noin 6000 t/vuosi. Tämä muodostaa noin kolmanneksen metsäteollisuuden poistotarpeesta. Jos huomioidaan, että kaikkia käyttäjiä ei tavoitettu, ja että myös lähimaissa toimivat käyttäjät luonnollisesti myös olisivat potentiaalinen asiakaskunta, voidaan todeta, että Suomessa olisi melko hyvät mahdollisuudet sijoittaa varsin merkittävä osa sellutehtaiden poistotarpeesta markkinoille. Luonnollisesti edellytyksenä on, että voidaan vallata markkinoita kilpailijoilta.

On kuitenkin hyvin epätodennäköistä, että koko metsäteollisuuden poistotarpeelle löytyisi menekkiä Suomesta, edes vaikka menestyttäisiin hyvin kilpailijoihin nähden. Lähinaapurimailta voisi löytyä markkinoita, kuten Baltiasta ja Venäjältä, mutta Suomen hintataso lienee haittaavana tekijänä. Ruotsissa on vielä suurempi lentotuhkan poistotarve kuin Suomessa, minkä vuoksi tuskin on odotettavissa kovin suurta menekkiä sinne. Jos Ruotsissa on, tai suunnitellaan, vastaavaa puhdistustoimintaa, sekin vaikuttaisi lähinaapurimaiden markkinoiden täyttymiseen.

4 LENTOTUHKAN OTTOTAPA

Soodakattilan lentotuhka koostuu kahdentyyppisistä hiukkasista: Carryover-hiukkaset ja fume eli kondenssipöly. Carryover-hiukkaset muodostuvat pienistä lipeäpisaroista, jotka seuraavat kaasuvirtaa, kondenssipölyn muodostuessa kaasufaasista kondensoituneista tulipesässä höyrystyneistä suoloista ja alkalimetalleista. Näiden hiukkastyypin suhde muuttuu savukaasukanavan suuntaisesti siten, että tulistinalueella on pääasiassa carryover-hiukkasia, ja sähkösuotimessa on enää lähes yksinomaan kondenssipölyä. Monet raskasmetallit, kuten rauta, mangaani, kromi, nikkeli ym. eivät ole haihtuvia, ja siirtyvät siksi lentotuhkaan pelkästään carryover-hiukkasten kuljettamina. Kuten kohdassa 3 mainittiin, nämä metallit ovat erityisesti lasinvalmistuksessa haitallisia. Niiden määrän minimoimiseksi on siksi edullista ottaa lentotuhka ulos sillä tavalla, että suppilotuhka ei ole mukana.

Lentotuhkaa otettiin koemateriaaliksi yhdeltä tehtaalta. Kyseisessä tehtaassa suppilotuhka ja suodintuhka menivät eri kuljettimia ja putkia pitkin sekoitussäiliöön saakka, minkä vuoksi ei ollut mahdollista ottaa ulos seostuhkaa, vaan se oli valmiiksi pelkkää suodintuhkaa. Otettiin kuitenkin myös suppilotuhkaa analysoitavaksi. Taulukkoon 4 on koottu epäpuhtauksien pitoisuudet suppilotuhkassa ja suodintuhkassa. Määritettiin ainoastaan ne metallit, joita odotettiin eniten tulevan carryover-hiukkasten mukana.

Taulukko 4. Epäpuhtaudet eri tavoilla otetussa lentotuhkassa.

Aine	Suppilotuhka mg/kg	Suodintuhka mg/kg
Ca	940	180
Mg	480	88
Fe	96	46
Mn	120	52

Kalsium- ja magnesiumpitoisuudet olivat moninkertaiset suppilotuhkassa suodintuhkaan verrattuna. Myös rautaa ja mangaania oli olennaisesti enemmän. Kuitenkin viimeksi mainittujen kohdalla ero oli pienempi kuin kalsiumilla ja magnesiumilla.

Tulokset osoittavat, että sulkemalla pois suppilotuhka saadaan olennaisesti parempi lähtökohta puhdistusta varten.

5 PUHDISTUSKOKEET

5.1 Yleistä

Puhdistuskokeissa tähdättiin ennen kaikkea raskasmetallien poistoon, koska nämä oli todettu haitallisiksi useimmissa käyttökohteissa. Sen sijaan kaliumin poistoa ei pidetty tärkeänä, koska useimmat asiakkaat hyväksyvät sen. Kokeissa pyrittiin mahdollisimman yksinkertaiseen prosessiin mahdollista teollista tuotantoa ajatellen. On selvää, että useammalla puhdistusvaiheella ja uudelleenkiteytyksellä voidaan saavuttaa suurempi puhtaus kuin mitä tässä työssä on tehty, mutta silloin prosessin monimutkaisuus kasvaa vastaavasti. Myöskään saantoon ei tässä työssä kiinnitetty huomiota, sillä sitä voidaan parantaa kiteytyksen emäliuoksen kierrätyksellä.

Osassa 1 puhdistus aloitettiin tuhkan uutolla, jonka tarkoituksena oli poistaa suurin osa kaliumista. Uutto ei kuitenkaan poistanut kaliumia riittävästi, minkä vuoksi siitä on tässä työssä tehdyissä kokeissa luovuttu. Ensimmäisenä vaiheena liuotettiin tuhka kokonaan epäpuhtauksia lukuun ottamatta. Sen jälkeen tehtiin suodatus ja jäähdytyskiteytys, joka erottaa kaliumin paremmin kuin haihdutuskiteytys. Lopuksi tehtiin haihdutuskiteytys.

5.2 Liuotus

Suodintuhkaa liuotettiin veteen suhteessa 1 osa tuhkaa ja 2 osaa vettä noin 50 °C:ssa. Määrät olivat 2,46 kg tuhkaa ja 4,91 kg vettä. Liuotuksessa jäi jäljelle pieni jäännös, 0,6 % tuhkan määrästä.

Liuoksen annettiin kirkastua yön yli 50 °C:ssa. Liuoksen pitäminen lämpimänä on tärkeätä, jotta kidevedellistä natriumsulfaattia ei saostuisi. Tässä yhteydessä havaittiin, että alkoi muodostua flokkautuvaa sakkaa, joka laskeutui pohjalle. Liuoksen korkea pH, noin 12, oli ilmeisesti riittävä saamaan metallihydroksideja saostumaan. Todennäköisesti saostui myös karbonaatteja. Kirkastumisen jälkeen liuos suodatettiin mustanauhaperillä büchnerillä.

Koe osoitti, että liuoksen selkeyttäminen on tehokas tapa erottaa joitakin metalleja. Sakka oli tummaa ja sisälsi ainakin rautaa ja mangaania. Selkeytys ennen suodatusta on eduksi siksi, että suodin ei tukkeudu yhtä nopeasti jos liuoksesta on jo erotettu valtaosa epäpuhtauksista.

Tulokset osoittavat, että lentotuhkan puhdistusprosessi olisi aloitettava liuotuksella, selkeytyksellä ja suodatuksella. Uutto, jota käytettiin aiemmassa tutkimuksessa, ei ole edullinen ensimmäisenä vaiheena, sillä silloin epäpuhtaudet jäävät kiintoaineeseen.

5.3 Jäähdytyskiteytys

Aikaisemmassa tutkimuksessa todettiin, että jäähdytyskiteytys on tehokkaampi kaliumin poistokeino kuin haihdutuskiteytys, johtuen siitä, että natriumsulfaatti saostuu dekahydraattina, jolloin sen liukoisuus laskee huomattavasti verrattuna glaseriittin

($K_3Na(SO_4)_2$), joka on kaliumin saostumismuoto. Tästä syystä prosessin seuraava askel on jäähdytyskiteytys.

Kiteytys tehtiin laitteistossa, jossa liuosta ympäröi jäähdytetty vaippa, ja jossa on kiertö. Lämpötila laskettiin hitaasti vuorokauden aikana, tarkoituksena välttää kerrostuman muodostumista lämmönsiirtopinnalle. Kierrosta ja hitaasta jäähdytyksestä huolimatta kaikki kideaines kiinnittyi kuitenkin pinnalle. Tämä osoitti sen, että jäähdytyskiteytystä on erittäin vaikea toteuttaa perinteisessä kiteyttimessä, jossa on kiteytyssäiliö ja kiertö, joka kulkee lämmönvaihtimen kautta. Mahdollisesti soveltuva kiteytintyyppi olisi ns. Oslo-kiteytin, joka on eräänlainen leijupetikiteytin. Voidaan myös käyttää laitetta jossa on kaavari, joka jatkuvasti irrottaa kiteet lämmönsiirtopinnasta. Voidaan myös käyttää laitetta, jossa annetaan kiteiden kiinnittyä pintaan, ja valutetaan neste ulos. Tässä kokeessa kiteytys tapahtui viimeiseksi mainitun periaatteen mukaan.

Kun kiteytys oli lopetettu, ja neste valutettu ulos, lisättiin 500 g tislattua vettä, ja lämmitettiin astia 32,6 °C:een. Tässä lämpötilassa dekahydraatti sulaa kideveteensä muodostaen liuosta ja kiinteää vedetöntä natriumsulfaattia. Vedenlisäyksen tarkoituksena oli liuottaa kiinteä natriumsulfaatti.

Liuottamisen jälkeen liuos oli hieman samea, minkä vuoksi se suodatettiin toisen kerran.

5.4 Karbonaatin poisto

Karbonaatti poistettiin rikkihapolla. Kulutus oli 148,6 g loppu-pH:n ollessa 4. pH nostettiin takaisin 7:ään NaOH:lla, jota kului 1,5 g.

Liuotusvaiheessa (5.2) pyritään saamaan epäpuhtaudet pysymään kiinteinä erottamista varten, mutta kiteytyksessä pyritään päinvastoin saamaan ne jäämään liuokseen. Metallit pysyvät liuoksessa parhaiten happamissa oloissa, ja siksi on edullista suorittaa karbonaatinpoisto ennen haihdutuskiteytystä.

5.5 Haihdutuskiteytys

Haihdutuskiteytys suoritettiin isossa imupullossa tyhjiöllä. Lämpötila oli alussa 50 °C, mutta se nousi liuoksen väkevöityessä lopuksi 90 °C:een. Kiteytys lopetettiin, kun liuoksen osuus oli noin 40 %. Kiteet erotettiin valkonauhasuodatinpaperilla.

Kiteiden kasvattamiseksi sopivan kokoisiksi haihdutus tehtiin hitaasti. Mikroskoopilla arvioituna lopullinen kidekoko oli 50 - 400 µm, ja keskimäärin noin 200 µm. Tämä kokoalue on markkinatiedustelun perusteella edullinen useimmissa käyttökohteissa.

5.6 Ehdotettu prosessi

Liitteessä 1 on esitetty kaavio ehdotetusta prosessista.

Ehdotettu prosessi lienee sellaisenaan teollisesti käyttökelpoinen, mutta samalla on selvää, että voidaan kehittää muunnelmia tai jatkovaiheita esimerkiksi erityisten käytötarkoitusten laatuvaatimuksia varten.

Prosessin saantoa on mahdollista parantaa kierrättämällä kiteytysvaiheiden emäliuosta. Samalla kuitenkin palautetaan kalium ja muut epäpuhtaudet, minkä vuoksi puhdistustehokkuus saattaa kärsiä. Olisi myös mahdollista kiteyttää emäliuos uudestaan, ja palauttaa sen sisältämä natriumsulfaatti kiteisenä puhdistusprosessiin.

6 ANALYYSITULOKSET

Taulukkoon 5 on koottu suodintuhkan, valmiin puhdistetun natriumsulfaatin sekä eri välivaiheiden analyysitulokset. Tulokset on ilmoitettu kuiva-ainetta eli vaiheen sisältämää suolamäärää kohti.

Taulukosta käy ilmi, että kaikkein vaikuttavin puhdistusvaihe on suodintuhkaliuoksen selkeytys ja suodatus. Tässä vaiheessa poistui suurin osa kalsiumista, magnesiumista ja siirtymämetalleista, erityisesti mangaani ja rauta. Myös sinkkipitoisuus väheni. Koska määritykset tästä vaiheesta tehtiin muita näytteitä laimeammasta liuoksesta, määritysrajat ovat korkeammat, mikä monien aineiden kohdalla vaikeuttaa vertailua.

Jäähdytyskiteytyksellä pyrittiin vähentämään kaliumpitoisuutta. Haihdutuskiteytyksen jälkeen eli lopputuotteessa, kalium- ja klooripitoisuudet olivat noin 1/10 alkuperäisestä pitoisuudesta. Huomioitavaa on, että kadmiumpitoisuus on saatu alas kriittisen rajan alapuolelle.

Taulukkoon 6 on koottu puhdistetun natriumsulfaatin pitoisuudet ja eri käyttökohteiden vaatimukset. Pesuaineteollisuuden kohdalla on raja-arvojen puuttuessa tehty vertailu natriumfosfaattiin. Viivalla merkityt kohdat eivät tarkoita sitä, että ylärajaa ei olisi, vaan sitä, että käyttäjä ei osannut antaa tarkkoja lukuja, tai että aine kohtuullisissa määrin ei ole kriittinen tekijä.

Taulukko 5. Eri vaiheiden puhdistusvaikutus.

		Suodintuhka	Selkeytys ja suodatus	Jäähdytyskiteytys	Haihdutuskiteytys (lopputuote)
Na	g/kg	300	*	309	320
K	"	49	*	23,8	4,8
SO ₄	"	570	*	622	660
CO ₃	"	78	*	41,9	0
Cl	"	6,9	*	3,5	0,62
Ca	mg/kg	180	25,3	*	8,7
Mg	"	88	<9	*	<1
Fe	"	46	<9	*	<1
Mn	"	52	<9	*	<1
Cd	"	1,6	<3,6	*	<0,4
Pb	"	5,3	<9	*	<1
Cr	"	<2	<18	*	<2
Ni	"	<1	<9	*	<1
As	"	1,9	<9	*	<1
Se	"	<1	<9	*	<1
V	"	<10	<90	*	<10
Co	"	<1	<9	*	<1
Ti	"	<1	<9	*	<1
Cu	"	<1	<9	*	<1
Zn	"	54	<45	*	<5

*) ei määritetty.

Taulukko 6. Puhdistetun natriumsulfaatin pitoisuudet verrattuina eri käyttöalueiden laatuvaatimuksiin.

	Puhdistettu Na ₂ SO ₄ mg/kg	Lannoite mg/kg	Lasi mg/kg	Tekstiili mg/kg	Pesuaine(** mg/kg
K	4800	-	(<3000)*	-	-
Cl	620	-	-	-	-
Ca	8,7	-	-	Ca+Mg+Zn<60	300
Mg	<1	-	-	Ca+Mg+Zn<60	-
Fe	<1	-	-	<1,5	<50
Mn	<1	-	≈5	-	-
Cd	<0,4	<1	-	-	-
Pb	<1	<5	-	-	<1
Cr	<2	Alhainen	≈5	-	<1
Ni	<1	"	≈5	-	<1
As	<1	<5	-	-	<1
Se	<1	-	≈5	-	-
V	<10	Alhainen	-	-	-
Co	<1	-	≈5	-	<1
Ti	<1	-	<100	-	-
Cu	<1	-	≈5	-	<1
Zn	<5	-	-	Ca+Mg+Zn<60	<5

*) ei ehdoton, voidaan ottaa huomioon reseptiä laskettaessa. **) vertailu fosfaattiin.

Taulukosta käy ilmi, että puhdistettu natriumsulfaatti täyttää laatukriteerit, sikäli kuin niitä on saatavilla kaikkien metallien kohdalla, kaliumia lukuun ottamatta. Kalium ei kuitenkaan saatujen tietojen mukaan useimmissa käyttökohteissa ole haitallinen.

Tehdasmittakaavaista natriumsulfaatin tuotantoa suunniteltaessa on otettava huomioon, että kaikkien tehtaiden suodintuhat eivät ole samanlaisia. On syytä suorittaa riittävät vierasaineanalyysit kullekin tapaukselle erikseen.

7 KULJETUS

7.1 Aineen muoto

Kuljetettava materiaali on joko lentotuhka sellaisenaan tai granuloituna, joka kuljetetaan keskitettyyn käsittelylaitokseen, tai valmis kiteytetty jauhe, joka viedään asiakkaalle tai jatkopuhdistukseen, tai liuos. Taulukkoon 7 on koottu eri muotojen bulkkitiheydet ja vedettömäksi lasketun natriumsulfaatin osuus. Kun tuhka kuljetetaan sellaisenaan, jolloin kyseessä olisi kuljetus keskitettyyn käsittelylaitokseen, on otettava huomioon, että keskimäärin vain noin 88 % tuhkasta on natriumsulfaattia (Wartiovaara 2001), ja että tämän täydellinen talteen saaminen on epärealistista. Tässä työssä on otettu olettamukseksi, että saanto on 90 %. Näin suureen saantoon ei tosin ole päästy kokeissa, mutta se lienee saavutettavissa emäliuoksen kierrätyksellä ja/tai uudelleenkiteyttämällä. Näillä oletamuksilla saadaan kokonaissaannoksi 80 %.

Kiteytetyn natriumsulfaatin bulkkitiheydeksi mitattiin 1320 kg/t. Kirjallisuudesta saatu arvo oli 1370 kg/t. Dekahydraatti eli glaubersuola on kevyempi, ja sitä kuljetettaessa noin 56 % on vettä. Liuosta kuljetettaessa 2/3 on vettä.

Taulukko 7. Bulkkitiheydet ja Na_2SO_4 -osuus eri muotovaihtoehdoilla.

Muoto	Bulkkitiheys kg/m^3	Vedettömän Na_2SO_4 osuus, %
Suodintuhka	n. 200	80*
Granuloitu tuhka	570	80*
Briketoitu tuhka	n. 560 - 840	80*
Na_2SO_4	1320	100
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (glauber)	750	44
Liuos (kyllästetty, lämmin)	1330	33

*) Huomioitu saanto

Tuhkan granuloinnissa saavutettava bulkkitiheys riippuu käytetystä tekniikasta, vesimäärästä ym. seikoista. Tehtiin koe, jossa valmistettiin rakeita lisäämällä vettä (37 %) lentotuhkan ollessa liikkeessä tasaisella alustalla, seulottiin 5 mm seulalla ja kuivatettiin 105 °C:ssa. Tällä tavalla saatiin tuote, jonka bulkkitiheydeksi mitattiin 570 g/dm^3 . Vertailuksi voidaan mainita, että Kemira rakeistaa lannoitteensa 1100 kg/m^3 bulkkitiheyteen. Näin suuri tiheys on kuitenkin vaikea saavuttaa.

Tuhka voidaan myös briketoida. Briketoinnilla tarkoitetaan aineen puristamista tiiviiksi paloiksi. Tätä mahdollisuutta kokeiltiin puristamalla tuhkaa voimalla analyysitablettimuotissa. Koe osoitti, että ilman vedenlisäystä tuhka ei puristu kestäväksi tabletksi. Vesilisäyksellä (13 %) saatiin varsin lujia tabletteja. Paremman laitteiston puuttuessa pystyttiin valmistamaan ainoastaan yksittäisiä tabletteja, joiden avulla ei ollut mahdollista määrittää bulkkitiheyttä. Yksittäisen tabletin tiheys oli 1,395 g/cm^3 , ja bulkkitiheyden ollessa tavanomaisesti 40 - 60 % ainetiheydestä, voidaan arvioida, että brikettien bulkkitiheys voisi olla noin 560 - 840 kg/m^3 . Mahdollisena vaikeutena briketoinnissa voidaan mainita, että tuhka on hyvin taipuvainen tarttumaan pintoihin, kun se on kostea.

Autokuljetuksessa kuorman kokoa rajoittaa joko tilavuus tai paino. Suomessa painorajoituksena on, että auto ja kuorma saavat painaa yhteensä 60 t. Hyötykuorma on sil-

loin 30 - 40 t riippuen kaluston omasta painosta. Suodintuhkan sellaisenaan kuljettamisessa rajoituksena tulee vastaan tilavuus bulkkitiheyden ollessa hyvin alhainen. Kriittinen raja bulkkitiheydelle, jossa rajoituksena alkaa olla paino eikä tilavuus, on noin $450 - 500 \text{ kg/m}^3$ kalustosta riippuen.

7.2 Kuljetuskalusto

Eri kiinteän aineen kuljetusvaihtoehtoja ovat avolava-, turve-, kontti ja jauhesiiloauto. Sopivin vaihtoehto riippuu myös asiakkaan vastaanottolaitteista. Liuksen ainoa kuljetusvaihtoehto lienee tankkiauto. Kuljettaminen pieninä yksiköinä, kuten 1 000 litran neste- tai jauhekontit tai suursäkeissä olisivat kallis vaihtoehto, eikä sitä ole selvitetty tässä yhteydessä. Jos tavara toimitetaan asiakkaalle pientoimituksina, lisäkustannukset tulevat joka tapauksessa ostajan maksettaviksi. Raaka-aineen tai puolivalmisteen kuljettaminen käsittelylaitokselle ei tule kyseeseen tällä periaatteella.

Kuljetusyhtiöt ovat yleensä muodostaneet hinnoittelunsa hyvin yksinkertaisesti perustuen kilometreihin, paitsi lyhyillä etäisyyksillä, joilla käytetään tuntiveloitusta tai kertaveloitusta erillisen sopimuksen mukaan. Kilometrihintaan sisältyy kuormaus ja purku. Likimääräinen raja kilometri- ja tuntiveloituksen välillä on noin 100 km. Myös paluumatkalta veloitetaan kilometrihintaa. Tuntiveloituksessa tunnin hinta on noin 50 €.

Avolava- ja turveautokuljetus

Jos lentotuhkaa halutaan kuljettaa sellaisenaan, ensimmäisenä tulee vastaan tilavuus. Tuhka painaa noin 200 kg/m^3 . Tässä tapauksessa tulisi kyseeseen turveauto. Kyselyssä tavoitettujen turvekuljetusliikkeiden suurimpien autojen koko oli 138 m^3 .

Lentotuhka sellaisenaan tai granuloituna, joka viedään keskitettyyn käsittelylaitokseen, ei aseta erityisiä puhtaustasovaatimuksia, mutta valmiin tuotteen kuljettamisessa tavanomainen puhtaustaso lienee riittämätön. Tässä tapauksessa voi olla välttämätöntä vuorata lava puhtaalla pinnoitteella, ja olla käyttämättä sitä muihin tarkoituksiin.

Konttikuljetus

Teollisuuden jauhemaisten raaka-aineiden kuljettamiseen käytetään usein ns. bulkki-konttia, joka pestään huolellisesti kuljetusliikkeen toimesta joka kuljetuksen jälkeen, tai johon voidaan laittaa sisäpussi (Bruhn). Kontti tyhjennetään kippaamalla tai erityisellä purkulaitteella.

Konttikuljetuksia hoitava yritys oli sitä mieltä, etteivät hinnat ole Suomen sisällä kilpailukykyisiä siiloautoihin verrattuna. Natriumsulfaattia pidettiin alumiinia syövyttävänä, eikä sitä haluttu ottaa elintarvikekuljetuksiin käytettyihin kontteihin. Lisäksi purkulaitetta ei voi pestä. Sisäpussijärjestelmä ei sovellu raskaille aineille kuten Na_2SO_4 , sillä tämän liikkuessa pussi helposti repeytyy. Vaikutelmaksi jäi, ettei konttikuljetus ole varteenotettava vaihtoehto.

Jauhesiilokuljetus

Jauhesiiloautossa täyttö tapahtuu ylhäältä siilosta, ja tyhjennys paineilman avulla. Purku tapahtuu vastaanottosiiloon. Järjestelmän etuna on mm., että pöly ei pääse ilmaan.

Yleinen jauhesiiloauton koko on 65 - 70 m³. Eräällä yrityksellä on ns. maksisiiloauto, jonka siilotilavuus on 120 m³. Osa tilasta on jätettävä tyhjäksi, ja esim. lentotuhkalla kuorman suuruus olisi noin 20 t. Tällaisen auton käyttö kiteiselle Na₂SO₄ tai Na₂SO₄·10H₂O, tai tuhkagranulaatille ei ole mielekäästä, sillä rajoitteena on joka tapauksessa paino.

Tankkiauto (nesteet)

Kuljetus nesteinä on yleisesti ottaen halvempaa kuin kiintoaineen kuljettaminen. Kuormaus ja purku ovat helppoja. Kylläinen natriumsulfaattiliuos on 35 °C:ssa 33,4 %:inen, eli kaksi kolmasosaa on vettä. Tiheys on 1330 kg/t. Huomioitava seikka on se, että lämpötila on pidettävä yli 33 °C, sillä muuten Na₂SO₄·10H₂O saostuu. Tällöin liuoksen konsentraatio Na₂SO₄:ksi laskettuna laskee dramaattisesti. Noin 0-asteisena liuoksen Na₂SO₄-pitoisuus on vain 5 %, jolloin siis kuljetetaan 95 % vettä. Saostuminen voi häiritä pumppujen ja venttiilien toimintaa. Kuljetusliikkeen mukaan (ADR-Haanpää/Viinikka) tämä ei ole ongelma, jos liuos on lämmin lähtiessä. Massa on siinä määrin suuri, ettei 500 km matkalla tapahdu enempää kuin 5 °C jäähtymistä edes talvipakkasilla.

Liuoksen kuljettaminen voisi tulla kyseeseen, kun kuljetetaan puolivalmistetta sellutehtaalta jatkokäsittelylaitokseen, tai valmista tuotetta tekstiiliteollisuudelle, joka liuottaa aineen. Sen sijaan lasiteollisuus tai pesuaineteollisuus ei voi käyttää tuotetta liuoksena.

Tankkiauton tilavuus on normaalisti 30 m³, mutta on myös suuria 45 t autoja. Liuoksen tiheyden ollessa suuri, painorajoitus tulee kuitenkin vastaan jo noin 30 tonnissa.

7.3 Kustannukset

Hyvin olennainen kysymys lentotuhkan puhdistamisessa on, pitääkö tuhka käsitellä keskitetysti yhdessä laitoksessa, sellutehtaalla, vai mahdollisesti osittain sellutehtaalla ja osittain keskitetysti. Yhtenä vaikuttavana tekijänä tässä kysymyksenasettelussa on kuljetuskustannus.

Koottujen tietojen perusteella laskettiin kuljetuksien hintoja. Hinnat ovat viitteellisiä, sillä alalla on monenlaista ja -kokoista kalustoa ja hinnoittelua. Pyrkimyksenä on ensisijaisesti ollut verrata eri vaihtoehtoja kuljetettavan tavaran olomuodon suhteen. Vaihtoehtoiksi otettiin lentotuhka sellaisenaan, granuloina, puhdistettuna ja kiteytettynä joko vedettömäksi natriumsulfaatiksi tai kidevedelliseksi glaubersuolaksi, tai liuotettuna. Briketoituna kuljetus on verrattavissa granulointuun, joten sitä ei laskettu erikseen.

Lähtöolettamuksena oli, ettei auto saa paluukuormaa, eli se lähtee tyhjänä takaisin. Jauhesiiloautolla kuormaus kestää 0,5 - 1 h ja purkaus noin 1,5 h. Tankkiautolla ajat

ovat lyhyemmät. Taulukkoon 8 on koottu tiedustelussa saadut hinnat matkan vaihdellessa.

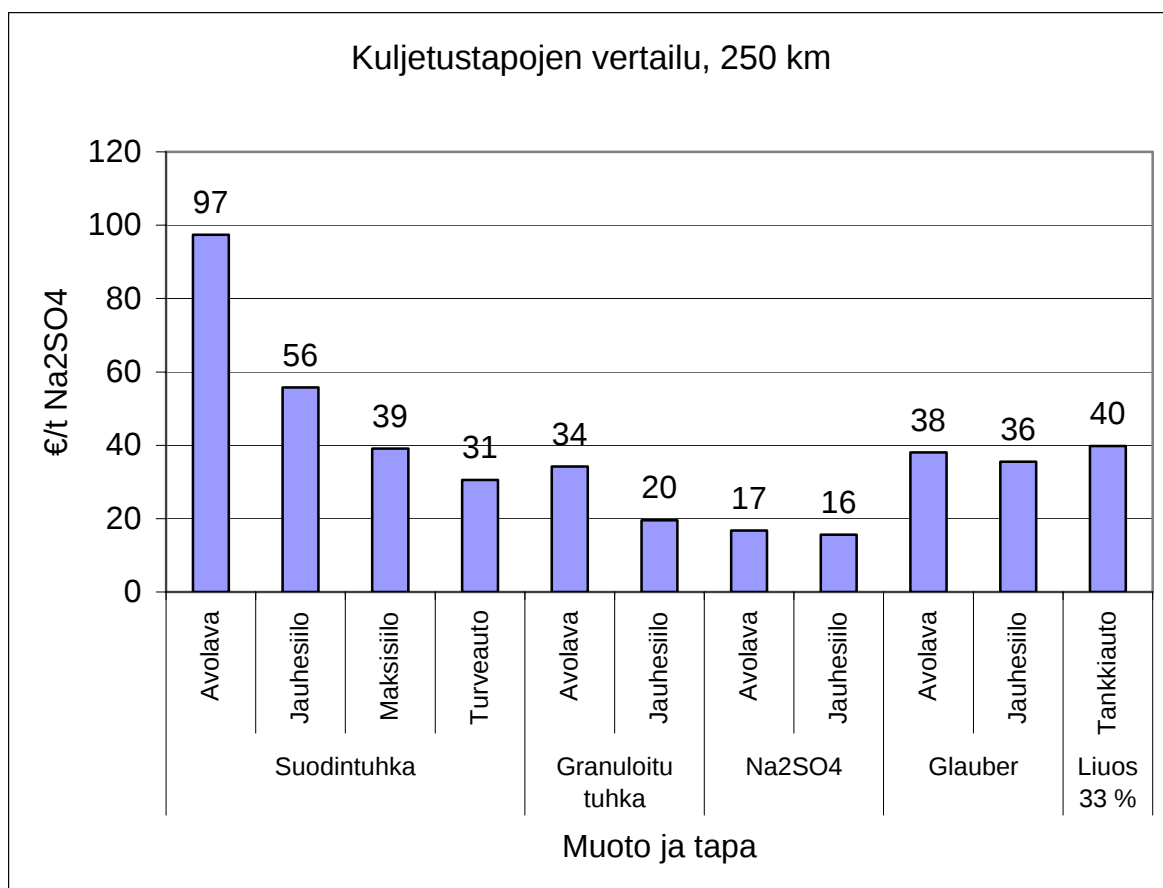
Taulukkoon 8 on koottu kuljetuskustannus eri matkan pituuksilla eri muoto- ja kuljetusvaihtoehtoilla.

Etäisyys	Avolava	Jauhesiilo tai maksisiilo	Tankkiauto	Turveauto
km	€/rahti	€/rahti	€/rahti	€/rahti
10	125	150	125	125
50	200	225	200	200
100	300	325	300	270
200	536	550	500	540
250	670	625	525	675
300	804	750	630	810
400	1072	1000	840	1080
500	1340	1250	1050	1350

Alla on koottu lasketut kuljetushinnat tonnia puhdasta natriumsulfaattia kohti.

Näissä tapauksissa sekä silloin, kun kuljetetaan vedetöntä natriumsulfaattia, kyseessä on valmis tuote, eikä puhdistuksen saanto vaikuta kuljetuskustannuksiin. Hinnat on koottu kuvaan 1 250 km matkalle. Tarkempi taulukko eri matkoille on liitteessä 2.

Taulukosta käy ilmi, että kidevedettömän natriumsulfaatin kuljettaminen on edullisinta. Tällä ratkaisulla sitoudutaan kuitenkin siihen, että puhdistus tapahtuu kokonaisuudessaan sellutehtaalla. Tuhkan granulointi ja kuljetus jauhesiiloautossa nousee yllättävästi melkein yhtä halvaksi vaihtoehtoksi. Tämän vaihtoehdon muina suurina etuina ovat, että se sallii keskitetyn puhdistuksen, ja että kontaminaatoriski on vähäinen, kun puhdistus tehdään vasta kuljetuksen jälkeen. Jopa avolavakuljetus voisi tulla kyseeseen ilman merkittävää kontaminaatoriskiä.



Kuva 1. Kuljetushinnat eniten varteenotettavilla vaihtoehdoilla, €/t vedetöntä Na₂SO₄. Tuhkalla sellaisenaan ja granulointuna saanto 80 % on huomioitu.

Avolavakuorman paino, jossa on oletettu tilavuudeksi 43 m³, olisi 24,5 t. Tämä tarkoittaa sitä, että kuorma on vielä tilavuusrajoitteinen, ja että jos granuloidun tuhkan bulkkitiheyttä voidaan nostaa tässä työssä saavutetusta tasosta, avolavakuljetus tulisi edullisemmaksi. Briketointi voisi tarjota mahdollisuuden tähän.

Selvästi huonoin vaihtoehto olisi käsittelemättömän tuhkan kuljetus normaalilla avolavakuljetuksella. Jos kuljetus tapahtuu jauhesiiloautolla, tämän olisi oltava maksimikoa. Turveauto olisi varteenotettava vaihtoehto jos puhdistus halutaan tehdä keskiteytysti, joskaan ei verrattavissa siihen, että tuhka granuloidaan ja kuljetetaan siiloautossa. Glaubersuolana kuljettaminen olisi yli kaksi kertaa kalliimpaa kuin halvin vaihtoehto, ja se edellyttää myös kiteytyslaitteita sellutehtaalla. Tankkiautokuljetus liuoksena on halvempaa kuin kiintoaineen kuljetus, minkä vuoksi tämä vaihtoehto on verrattavissa glauberuolakuljetukseen, siitä huolimatta että kuljetetaan enemmän vettä.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Markkinatiedustelu osoitti, että lentotuhkasta valmistetusta natriumsulfaattista on kiinnostusta, ja että merkittävä osa metsäteollisuuden ylijäämästä olisi mahdollista sijoittaa Suomen markkinoille. Näyttää kuitenkin selvältä, että koko poistomäärää ei siihen mahdu, vaan ainoastaan noin kolmasosa, tai parhaimmassa tapauksessa puolet. Edellytyksenä on, että voidaan menestyä kilpailijoihin nähden. Kiinnostus perustuu ennen kaikkea siihen, että Säterin sulfaattia pidetään kalliina.

Kokeet osoittivat, että puhdistusprosessi olisi aloitettava liuotuksella, selkeytyksellä ja suodatuksella. Tällä tavalla saadaan pois ne metallit, jotka muodostavat niukkaliukoisia karbonaatteja tai hydroksideja. Analyysit osoittivat myös sen, että tuhka on saatava ulos siten, että suppilotuhka ei ole mukana. Suppilotuhka tuo mukanaan sellaisia metalleja, jotka eivät höyrysty keosta, kuten rauta, mangaani, kromi, kalsium, magnesium ym., ja ovat tuotteessa haitallisia.

Käyttäjät, tekstiilivärväjämyyjä lukuun ottamatta, tarvitsevat useimmiten vedetöntä sulfaattia, minkä vuoksi jäähdytyskiteytys ei sovellu viimeiseksi vaiheeksi, sillä sen tuotteena saadaan kidevedellistä glaubersuolaa. Viimeinen vaihe on edullisesti haihdutuskiteytys, jossa saadaan kidevedetöntä natriumsulfaattia.

Tässä työssä kehitetyllä puhdistusprosessilla saavutettiin lannoiteteollisuuden lisäksi lasi-, tekstiili- ja pesuaineteollisuuden vaatimuksia, ainakin siinä laajuudessa kuin nämä käyttäjät osasivat täsmentää niitä. Ainoa mahdollinen poikkeus oli kalium, mutta yleinen käsitys oli, että siitä ei ole haittaa. Jatkopuhdistusta on luonnollisesti mahdollista tehdä, mutta tässä työssä pyrittiin pitämään prosessi mahdollisimman yksinkertaisena sen teollista toteutusta ajatellen.

Koska kyseessä on halpa tuote, on kiinnitettävä huomiota kuljetustapaan ja kokonaislogistiikkaan. Vaihtoehtoina ovat puhdistaminen sellutehtaalla ja tuhkan kuljettaminen keskitettyyn puhdistuslaitokseen. Keskitetty puhdistus olisi laiteinvestointinäkökulmasta edullisempi, mutta edellytyksenä on, että tuhka voidaan saada muotoon, jota on edullista kuljettaa. Tulokset osoittivat, että granulointi tai briketointi antavat tähän mahdollisuuden.

On myös syytä kiinnittää huomiota suodintuhkan kaliumiin, joka jää kiteytyksen emäliuokseen. Varsinkin jos puhdistus tapahtuu keskitetysti, paikallinen vesien kuormitus voi kasvaa liian suureksi. Todennäköisesti on enemmän tai myöhemmin jalostettava myös kaliumsulfaatti ja -kloridi käyttökelpoiseksi tuotteeksi.

KIRJALLISUUS

Niemelä, K: Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö, esiselvitys Suomen Soodakattilayhdistykselle, KCL, 24.1.2003.

Sirén, K: Sähkösuodintuhkan puhdistus ja käsittely, Suomen Soodakattilayhdistys ry:lle KCL:ssä tehty tilaustyö, 24.11.2003.

KCL 1995, Julkaisemattomia tuloksia.

Sangfors, O. Landner, L. Sodapannans elfilterstoft - utsläppsmängder och miljökonsekvenser, SSVL Miljö 2000, rap. 2.

Wartiovaara, I: Sellutehtaan lentosuola - käsittelytapojen kartoitus ja raskasmetallipitoisuuksien määrittäminen, KCL 2001.

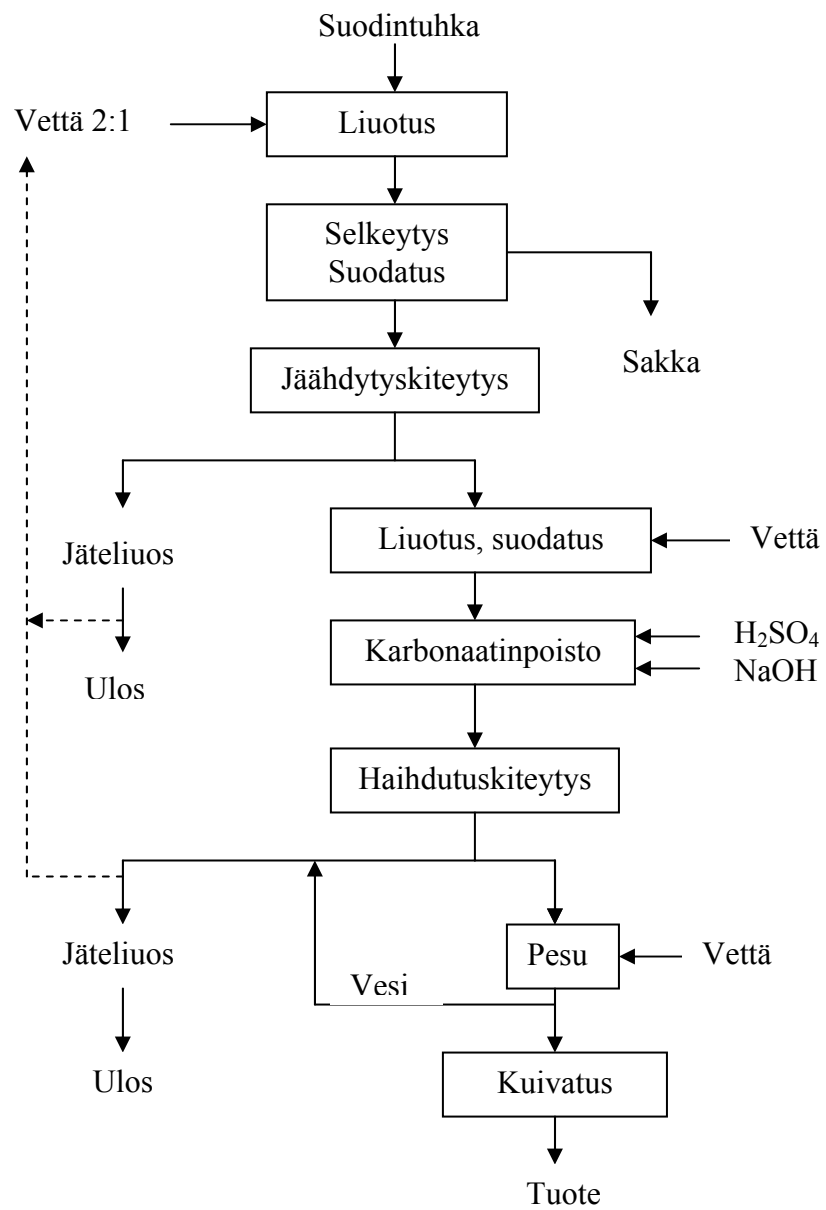
1) http://www.sateri.fi/in_english/chemicals/ 27.9.2004.

Bruhn-Spedition Oy, suullinen tiedonanto 2004.

Hoyer Finland Oy, suullinen tiedonanto 2004.

ADR Haanpää (Viinikka), suullinen tiedonanto 2004.

LIITE 1: Prosessikaavio



LIITE 2. Kuljetuskustannukset aineen muodosta ja kuljetustavasta riippuen.

Etäisyys km	Suodintuhka			Granuloitu tuhka		Na ₂ SO ₄		Glauber		Liuos 33 %	
	Avolava	Jauhesiilo	Turveauto	Avolava	Jauhesiilo	Avolava	Jauhesiilo	Avolava	Jauhesiilo	Tankkiauto	
	€/t	€/t	€/t	€/t	€/t	€/t	€/t	€/t	€/t	€/t	
10	18,17	13,39	5,66	6,01	4,69	3,13	3,75	7,10	8,52	9,47	
50	29,07	20,09	9,06	9,62	7,03	5,00	5,63	11,36	12,78	15,15	
100	43,60	29,02	12,23	14,42	10,16	7,50	8,13	17,05	18,47	22,73	
200	77,91	49,11	24,46	25,77	17,19	13,40	13,75	30,45	31,25	37,88	
250	97,38	55,80	30,57	32,21	19,53	16,75	15,63	38,07	35,51	39,77	
300	116,86	66,96	36,68	38,65	23,44	20,10	18,75	45,68	42,61	47,73	
400	155,81	89,29	48,91	51,54	31,25	26,80	25,00	60,91	56,82	63,64	
500	194,77	111,61	61,14	64,42	39,06	33,50	31,25	76,14	71,02	79,55	

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 23.1.2003, esitelmät
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulun tehdas
23.1.2003 (16A0913-E0047)
- 2/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö. Esiselvitys Soodakattilayhdistykselle
KCL/Klaus Niemelä
18.2.2003 (16A0913-E0048)
- 3/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
EPER – päätöksen vaikutukset soodakattiloiden päästöjen raportoinnissa
KCL/ Esko Talka, Simo-Pekka Vanninen
18.2.2003 (16A0913-E0049)
- 4/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2002
18.3.2003 (16A0913-E0046)
- 5/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Suopaselvitys
Urho Räsänen, Elektrowatt- Ekono Oy, Jaakko Pöyry Group
24.3.2003 (16A0913-E0050)
- 6/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 27.3.2003, Jaakko Pöyry Oy, Vantaa
Pöytäkirja (16A0913-E0051)
- 7/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
OKA-hankkeen loppuraportti
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.9.2003 (16A0913-E0053)
- 8/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 16.10.2003
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0054)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 22.1.2004, esitelmät
Oy Metsä-Botnia Ab, Rauman tehdas/Hotelli Raumanlinna
22.1.2004 (16A0913-E0055)
- 2/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2003
25.3.2004 (16A0913-E0057)
- 3/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa
Tuukka Juvonen
3.5.2004 (16A0913-E0058)
- 4/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 25.3.2004, KCL, Espoo
Pöytäkirja (16A0913-E0059)
- 5/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 14.10.2004
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0060)
- 6/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vaaran arviointi ja riskin vähennyksen riittävyys soodakattilalaitokseen”
Mika Kaijanen, Electrowatt-Ekono Oy
4.11.2004 (16A0913-E0062)
- 7/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa”
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.12.2004(16A0913-E0063)