SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä

Oy Keskuslaboratorio-Centrallaboratorium Ab

Sirén, Kurt

Raportti 5/99

KALIUMIN JA KLOORIN POISTO VIHERLIPEÄÄ KITEYTTÄMÄLLÄ

Kurt Sirén

KALIUMIN JA KLOORIN POISTO VIHERLIPEÄÄ KITEYTTÄMÄLLÄ

TIIVISTELMÄ

Tavoite: Kehittää viherlipeän kiteytykseen perustuva menetelmä kaliumin ja kloorin poistamiseksi sellutehtaan kemikaalikierrosta.

Suoritus: Kaliumin ja kloorin rikastumista emäliuokseen viherlipeän kiteytyksessä tutkittiin laboratoriokokeilla. Kokeet pyrittiin viemään läpi käytännönläheisellä tavalla siten, että olot muistuttaisivat ajateltuja tehdasmittakaavaisia oloja. Kiteytysmenetelmänä oli sekä haihdutus- että jäähdytyskiteytys. Emäliuoksen jatkokäsittelyä kaliumin ja kloorin erottamiseksi keittokemikaaleista mahdollisimman tehokkaasti tutkittiin kokeilemalla eri ehdotettuja prosessivaihtoehtoja. Ensisijainen vaihtoehto oli Tampellan prosessi eri versioina, mutta myös hapettamista ilmalla kokeiltiin. Loppukäsittelynä kokeiltiin sekä haihdutus- että jäähdytyskiteytystä. Arvioitiin myös käsiteltäviä viherlipeämääriä kierroiltaan suljetun sellutehtaan kalium- ja klooritaseiden hallintaan, sekä syntyvän jätevirran laatua ja sijoituskelpoisuutta.

Tulokset: Tutkimuksessa saatiin esille useita vahtoehtoja, jotka vaikuttavat toteutuskelpoisilta tehdasmittakaavassa. Kaliumtaseen hallinta ja nykyisen pitoisuustason ylläpitäminen lipeäkierrossa onnistuu tuloksien mukaan helposti kohtuullisen pientä lipeämäärää käsittelemällä. Kehitetyillä prosesseilla pystytään TCF-tehtaassa ylläpitämään matalaa klooritasoa, ja tasapainottamaan sisään tuleva kloorivirta. Klooridioksidiniukkaa valkaisua käyttävässä ECF-tehtaassa kloorinpoistokapasiteetti ei kuitenkaan olisi riittävä, ilman että annetaan valkolipeän klooripitoisuuden nousta tavoitetasosta 1 g/l. Natriummenetykset ovat hyväksyttävällä tasolla, ja ne voidaan suurella todennäköisyydellä vielä pienentää optimoimalla prosesseja. Lentotuhkan käsittelyprosesseihin verrattuna viherlipeän kiteytykseen perustuvat menetelmät ovat tehokkaampia kaliuminpoistossa, mutta kloorinpoistossa ei saavuteta samaa poistokapasiteettia ilman kohtuuttoman suurten lipeämäärien käsittelyä.

Hyödyntäminen: Kehitetyt prosessit on ensisijaisesti tarkoitettu kierroiltaan suljetun sellutehtaan kalium- ja klooritaseen hallintaan, mutta niitä voidaan myös käyttää avoimen tehtaan lipeäkierron puhdistamiseen. Kaliumin ja kloorin pitoisuuksien kohoaminen haittaa ennen kaikkea soodakattilaa, joka voi tukkeutua, ja johon voi syntyä lisääntynyttä korroosiota.

SISÄLLYS

1	1 JOHDANTO	4
2	VIITTEET	56

1 1 JOHDANTO

Sellutehtaiden vesikiertoja suljettaessa kemikaalikiertoon rikastuu vesiliukoisia aineita, joilla ei ole riittäviä poistumisteitä massan tai kiinteiden jätteiden kautta. Merkittävimmät tällaiset aineet ovat kalium ja kloori.

Pitoisuuksien kohotessa kalium ja kloori aiheuttavat erilaisia haittoja sellutehtaassa, kuten soodakattilan tukkeutuminen, tulistin- ja keittoputkien koroosio ja inerttikuorman kasvu, josta seuraa heikentynyt energiatalous. Kaliumin ja kloorin poistamiseksi on kehitetty erilaisia prosesseja, jotka perustuvat lentotuhkan käsittelyyn, valko- ja viherlipeän kiteyttämiseen, sulan selektiiviseen uuttoon ja savukaasujen puhdistukseen. Valkaisuvesiä puhdistamalla haihduttamalla ennen kierrätystä sellutehtaaseen voidaan estää näiden aineiden pääsy kemikaalikiertoon. Päähuomio on viime vuosina kohdistunut lentotuhkan käsittelemiseen. Sitä sovelletaan teollisessa mittakaavassa Champion International Corporation -yhtiön tehtaassa Cantonissa USA:ssa. Menetelmä, jossa valkolipeä konsentroidaan haihduttamalla, jolloin natriumkloridi saostuu, on ollut käytössä Great Lakes Ltd -yhtiössä Thunder Bay:ssä Kanadassa. Se on kuitenkin lopetettu.

Viherlipeän kiteytys on mahdollinen vaihtoehto kaliumin ja kloorin poistamiseksi. Prosessissa kiteytetään natriumkarbonaattia ja natriumsulfaattia lipeästä, jolloin kalium ja kloori samalla rikastuvat emäliuokseen. Emäliuoksesta nämä aineet voidaan sen jälkeen erottaa eri keinoin keittokemikaalien palauttamista varten. Toistaiseksi tähän periaatteeseen perustuvien prosessien heikkoutena on ollut, ettei poistettavia aineita ja keittokemikaaleja ole pystytty erottamaan toisistaan riittävän tehokkaasti. Riittävä poisto on saavutettu vain kun klooripitoisuus on jo saavuttanut liian korkean tason. Aikaisemmin kehitetyt menetelmät perustuvat natriumkloridin ja kaliumkloridin niukkaliukoisuuteen eri tavoin käsitellyssä lipeässä. Natrium- ja kaliumkloridi saostettiin konsentroimalla liuos, tai ne saatiin kiinteään jäännökseen uuttamalla selektiivisesti lipeän haihdutusjäännöstä tai itse soodasulaa. Jos kuitenkin löydetään uusia prosesseja, joilla voidaan erottaa poistettavat aineet ja keittokemikaalit toisistaan tehokkaammin kuin niukkaliukoisuutta käyttämällä, avautuu uusia mahdollisuuksia. Sellaisia menetelmiä on etsitty tässä projektissa.

Tehokkaalla kemikaalien erotusprosessilla jatkettuna viherlipeän kiteytys saattaa tarjota mahdollisuuden saavuttaa alhaisia kalium- ja klooritasoja taloudellisesti. Sen etuna on sen yhdistämismahdollisuudet muiden hyötytarkoituksien kanssa. Eräs tällainen on tehtaan natriumtaseen säätö. Kierroiltaan suljetussa sellutehtaassa natriumtase vääristyy nopeasti, jos sen säätämiseksi ei ole toimenpiteitä, sillä happideligniffiointia ja valkaisua varten on jatkuvasti tuotava natriumhydroksidia tehtaaseen. Natriumia voidaan poistaa poistamalla lentotuhkaa, mutta silloin poistetaan suhteellisesti enemmän rikkiä, ja tehtaan sulfiditeetti vääristyy. Parempi tapa on tuottaa natriumhydroksidi tehtaan sisäisesti sen omista prosessivirroista. Tehtaan sisäistä alkalintuotantoa voidaan pitää välttämättömyytenä kierroiltaan suljetussa sellutehtaassa. Siihen hyvin soveltuva menetelmä on viherlipeän kiteytys. Kiteytyksestä saadaan rikkivapaata natriumkarbonaattia, joka kaustisoidaan natriumhydroksidiksi, jonka valkaisukemikaaleja kuluttava rikkisisältö on pieni. Sivutuotteena saadaan emäliuos, jossa on suuri sulfidipitoisuus, jota voidaan käyttää hakkeen imeytykseen keiton tehostamiseksi, tai Na/S-jakokeittoon, jossa lipeä jaetaan sulfidirikkaaseen ja sulfidiköyhään fraktioon. Sitä voidaan myös käyttää kaliumin ja kloorin poistami-

seen. Synergiamahdollisuudet muiden tarkoituksien kanssa ovat siten suuret. Jos näitä tarkoituksia voidaan täyttää samanaikaisesti ja samalla laitteistolla, siitä on merkittäviä taloudellisia etuja.

Aiheesta on myös tehty kirjallisuustutkimus, jonka tulokset on Suomen Soodakattilayhdistys ry:n raportissa "Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä, kirjallisuuskatsaus", Kurt Sirén, 1998 (1).

2 TAVOITTEET

Projektin tavoitteena oli kehittää viherlipeän kiteytykseen perustuva menetelmä kaliumin ja kloorin poistamiseksi sellutehtaan kemikaalikierrosta. Pyrittiin vastaamaan seuraaviin kysymyksiin:

1. Missä määrin pystytään rikastamaan kaliumia ja klooria emäliuokseen viherlipeää kiteyttämällä, ja mitkä ovat ne tekijät, jotka asettavat rajan niiden rikastamiselle?

2. Mitä keinoja tulisi käyttää emäliuoksen käsittelemiseksi siten, että keittokemikaalihäviöt ovat mahdollisimman pienet, ja kaliumin ja kloorin erotus on mahdollisimman tehokas ja taloudellinen?

3. Miten suuria määriä viherlipeää olisi käsiteltävä hyväksyttävän kalium- ja klooritason ylläpitämiseksi?

4. Miten saadaan kaliumia ja klooria sisältävä jäte sellaiseen muotoon, että sen loppusijoitus ei tuota ongelmia?

Prosessivirta, johon kalium ja kloori normaalisti rikastuvat parhaiten, on soodakattilan lentotuhka. Pyrittiin selvittämään, rikastuvatko nämä aineet siinä määrin emäliuokseen viherlipeän kiteytyksessä, että syntyvä virta on verrattavissa lentotuhkaan, ja että se muodostaa yhtä hyvän lähtökohdan aineiden poistamiselle. Lisäksi haluttiin selvittää, mistä rikastamisen rajat muodostuvat, kuten esim. mahdollinen suuren sulfidipitoisuuden aiheuttama viskositeetin nousu, kalium- ja kloorisuolojen saostuminen tai jokin muu seikka. Kiinnitettiin myös huomiota syntyvän nestevirran suuruuteen, joka määrää laitekoon, ja haihdutettavaan vesimäärään, joka määrää energiankulutuksen.

Ratkaisevin osuus viherlipeän kiteytykseen perustuvassa kaliumin ja kloorin poistoprosessissa on kiteytyksestä saadun emäliuoksen jatkokäsittely. Jatkoprosessin päämääränä on kaliumin ja kloorin poisto mahdollisimman taloudellisesti mahdollisimman pienellä ympäristökuormituksella. Käyttökustannuksiin vaikuttavat energiankäytön lisäksi keittokemikaalihäviöt. Investointikustannuksiin vaikuttaa erityisesti laitteiston koko, prosessin monimutkaisuus ja synergiamahdollisuudet.

Poistoprosessissa päivittäin käsiteltävän viherlipeän määrän on oltava niin suuri, että sen sisältämä kaliumin ja kloorin määrä on vähintään yhtä suuri kuin päivittäinen sisäänotto, ottaen huomioon myös prosessin poistotehokkuus (hyötysuhde). Tämä lipeämäärä riippuu aineiden

pitoisuudesta. Jos pitoisuus on suuri, aineen tasapainottamiseen riittää pienempi lipeämäärä, ja päinvastoin. Käsiteltävä lipeämäärä ja aineen tavoitetaso riippuvat siten toisistaan. Tavoitetason asettaminen ei ole aivan helppoa, sillä taso, jossa alkaa esiintyä ongelmia, riippuu monista seikoista, kuten esim. soodakattilan kuormitus ja ajotapa. Koska kloori on tehtaalla haitallisempi kuin kalium, sen taso on pidettävä alempana, ja käsiteltävä lipeämäärä on siten kriittisempi kloorin kohdalla kuin kaliumin kohdalla. Tranin mukaan tukkeutumisongelmia ei pitäisi syntyä, jos klooripitoisuus polttolipeässä on alle 0,5 mooli-%, mikä vastaa noin 2,3 g/l viher- ja valkolipeässä (2). Tässä työssä on lähdetty siitä, että tyydyttävä taso valkolipeässä olisi 1,0 - 1,5 g/l. Käsiteltävää lipeämäärää arvioitaessa on myös otettava huomioon, kumpi prosessi vaatii suuremman määrän, sisäinen alkalintuotanto vai kaliumin ja kloorin poisto. Toiveena olisi, että kiteytyslaitteisto voitaisiin mitoittaa sisäisen alkalintuotannon mukaan. Silloin kaliumin ja kloorin poisto ei aiheuttaisi itse kiteytyksen osalta lisäinvestointeja tai käyttökustannuksia. Tästä seuraa kuitenkin, että sisäinen alkalintuotanto määräisi sen klooritason, joka olisi mahdollinen saavuttaa.

Prosessista syntyvän jätteen on oltava sellainen, että sille joko voidaan löytää jälleenkäyttöä, tai se voidaan sijoittaa esim. kaatopaikalle tai muuten luontoon ilman liiallisia haittoja. Haitta voi myrkyllisyyden lisäksi olla esimerkiksi haju. Haju liittyy käytännössä lähinnä rikkiin, sillä rikkivety, rikkidioksidi ja polysulfidi ovat haisevia pieninäkin pitoisuuksina. Alkalisuus ja sulfidi ovat myös esteinä kaatopaikalle viemiselle.

3 PROSESSIN ARVIOINTIPERUSTEET

3.1 Rikastuminen ja konsentrointi

Rikastumisella tarkoitetaan kyseessä olevien aineiden pitoisuuden kasvua suhteessa muihin prosessivirrassa oleviin aineisiin. Konsentrointi vuorostaan tarkoittaa pitoisuuden nostamista prosessivirran kokonaissuuruuteen nähden. Pitoisuuksien ilmaiseminen tavanomaiseen tapaan määränä tilavuutta kohti tai painoa kohti ei kaikissa tilanteissa ole tarkoituksenmukaista. Eräs yleisesti käytetty tapa on (3) moolisuhde alkalimetallivirtaan nähden, eli kaliumin ja kloorin tapauksessa K/(K + Na) ja Cl/(K + Na). Tällä ilmaisutavalla voidaan verrata pitoisuuksia sellutehtaan eri prosessivirroissa vesipitoisuudesta ja orgaanisesta aineesta riippumatta. Voidaan myös suoraan verrata pitoisuuksia lipeissä, sulassa, kerrostumissa ja lentotuhkassa. On myös tarkoituksenmukaista ilmaista rikastumista näitä suureita käyttäen. Rikastumiskertoimia on tässä työssä laskettu seuraavasti, käyttäen tässä tapauksessa viherlipeää vertailupohjana:

Kaliumin rikastumiskerroin = K/(K + Na) konsentraatissa / K(K + Na) viherlipeässä

Kloorin rikastumiskerroin = Cl/(K + Na) konsentraatissa / Cl(K + Na) viherlipeässä.

Vertailukohtana on usein käytetty polttolipeää, eli mustalipeää mihin on lisätty kierrätettävä soodakattilan lentotuhka. Tässä työssä viherlipeää on pidetty parempana vertailukohtana, sillä silloin viherlipeän kiteytysprosessin ja jatkokäsittelyprosessin vaikutukset näkyvät välittömämmin, välivaiheiden jäädessä pois. Polttolipeän ja viherlipeän pitoisuudet mooli-suhteina ilmaistuina ovat hyvin lähellä toisiaan.

Vaikka ylläkuvattu rikastumiskerroin on hyvä ilmaisutapa, sillä on myös puutteensa, kun sitä käytetään poistovirran kelpoisuuden mittana. Voidaan ottaa esimerkiksi kloorin rikastumiskerroin. Kun tarkoituksena on poistaa sekä kalium että kloori, ja samanaikaisesti menettää mahdollisimman vähän natriumia, sellainen poistovirta, jossa kaliumin osuus alkalivirrasta on suuri ja natriumin osuus pieni, on edullisempi kuin sellainen jossa osuudet ovat päinvastoin, vaikka ylläkuvatulla tavalla laskettu kloorin rikastumiskerroin olisi sama. Parempi ilmaisutapa voisi olla K/Na tai Cl/Na. Näitä suureita ei kuitenkaan ole erikseen ilmoitettu tässä työssä, sillä ne ovat alla kuvatun ns. natriumhäviösuhteen käänteisarvo.

3.2 Natriumhäviösuhde ja natriumhäviö

Koska prosessin tarkoitus on poistaa kalium ja kloori mahdollisimman pienellä natriumhäviöllä, poistovirran kelpoisuutta voidaan havainnollisesti ilmaista suhteilla Na/K ja Na/Cl. Nämä suhteet ilmaisevat suoraan miten paljon natriumia menetetään jokaista kalium- tai kloorikiloa kohti, joka poistetaan. Suhdetta on tässä työssä kutsuttu natriumhäviösuhteeksi.

Koska natriumhäviö kustannustekijänä muodostuu sellutonnia kohti menetetystä kemikaaliarvosta, se on myös ilmoitettu muodossa kg/ADt. Tämä luku riippuu kuitenkin käsitellystä lipeämäärästä, sillä mitä suurempi lipeämäärä käsitellään massatonnia kohti, sitä suuremmat ovat myös natriumhäviöt.

3.3 Hyötysuhde, natriumin palautusprosentti ja karbonaattisaanto

Kaliumin ja kloorin poistoprosessin teknisen toteutuksen kannalta tärkeitä seikkoja ovat prosessin hyötysuhde, natriumin palautus-% ja karbonaattisaanto.

Hyötysuhteella tarkoitetaan tässä työssä sitä osuutta poistettavasta aineesta, joka sisältyy tehtaasta poistettavaan virtaan, siitä määrästä joka on sisältynyt käsittelyyn otettuun viherlipeävirtaan. Jos siis prosessiin otetaan tietty määrä viherlipeää, hyötysuhde kuvaa miten suuri osa sen sisältämästä kalium- ja kloorimäärästä on edelleen jäljellä ulosmenevässä poistovirrassa. Suodatuksessa kiintoaineeseen jää aina pieni määrä nestettä, ja sen sisältämä kalium ja kloori palautuvat tehtaaseen, heikentäen hyötysuhdetta. Vastaavasti aineiden saostuminen ja palautuminen kiinteinä aineina verottavat hyötysuhdetta.

Natriumin palautusprosentilla tarkoitetaan miten suuri osuus poistoprosessiin tuodusta natriumista voidaan palauttaa tehtaaseen, jäljellä olevan osuuden poistuessa häviönä poistovirran mukana.

Karbonaattisaanto on sisäisen alkalituotannon kannalta keskeinen tekijä. Saannon kannalta ei liene merkitystä, onko karbonaatti natriummuodossa vaiko kaliummuodossa. Saannolla on merkitystä ennen kaikkea laitteiden mitoitukseen. Samalla kun pyritään maksimoimaan karbonaatin saantoa, on kuitenkin otettava huomioon, että se on riittävän puhdasta käyttötarkoituksiinsa. Sisäisellä alkalintuotannolla pyritään saamaan aikaan lipeää, joka on riittävän puhdasta käytettäväksi valkaisussa ja happivaiheessa. Se ei saa sisältää rikkiyhdisteitä, jotka kuluttavat valkaisukemikaaleja, lukuunottamatta sulfaattia, joka ei ole näissä vaiheissa haitallinen. Jos vi-

herlipeän kiteytys viedään liian pitkälle, alkaa saostua natriumsulfidia ja muita rikkiyhdisteitä, jotka tekevät lipeän sopimattomaksi näihin tarkoituksiin.

4 KALIUMIN JA KLOORIN RIKASTAMISEN RAJAT ERI KITEYTYSMENETELMILLÄ

4.1 Yleistä

Viherlipeän kiteytyksessä pyritään sekä konsentroimaan poistettavat aineet että rikastamaan ne. Konsentroimalla aineet pyritään pienentämään tarvittavaa laitekokoa ja käsiteltäviä ainemääriä. Samalla luodaan, useimmissa tapauksissa, parempi lähtökohta jatkoprosessille, jonka tarkoituksena on erottaa poistettavat aineet ja arvokkaat keittokemikaalit toisistaan. Ennemmin tai myöhemmin saavutetaan jokin raja, missä rikastuminen tai konsentrointi ei enää parane. Se raja voi olla esim. se, että erotettava aine alkaa saostua, jolloin sitä esiintyy sekä kiinteässä osassa että liuoksessa, tai että emäliuoksen viskositeetti kasvaa niin paljon, että sitä on vaikea käsitellä. Näiden rajojen selvittäminen on siten olennainen osa prosessin kehittämistä.

Viherlipeän kiteytyksen etenemisen mittana voidaan käyttää useita suureita, kuten esim. poistetun veden osuutta kokonaisvesimäärästä, erotetun natriumkarbonaatin osuutta koko natriumkarbonaattimäärästä (saanto), jäljellä olevan nestemäärän osuutta lähtömäärästä tai lähtömäärän ja jäljellä olevan nestemäärän suhdetta (konsentrointisuhde). Tässä työssä on valittu ensisijaiseksi mitaksi jäljellä olevan nesteen määrä. Tämä on myös mahdollisen teknisen toteutuksen kannalta havainnollista, sillä se määrää laitteiston ja prosessivirran koon.
Samalla on otettu huomioon natriumkarbonaattisaanto, joka on tärkeä sisäisen alkalintuotannon kannalta. Jäljellä oleva nesteen määrä on ilmoitettu painoprosentteina alkuperäisestä lipeämäärästä.

4.2 Lähtölipeä

Kokeissa käytettiin teollisuudesta hankittua selkeytettyä viherlipeää, jonka koostumus oli taulukon 1 mukainen. Kalium- ja klooripitoisuudet on myös ilmoitettu mooliprosentteina alkalivirrasta, eli K/(K + Na) ja Cl/(K + Na).

Koska lähtölipeän klooripitoisuus oli pienempi kuin se tavoitetaso, joka prosessilla on ollut tarkoitus ylläpitää kierroiltaan suljetussa sellutehtaassa, pitoisuus säädettiin tasolle 1,00 g/l.

Taulukko 1. Lähtölipeän koostumus.

Aine	Pitoisuus		
	g/l	g/kg	mol-%
Na^+	91,5	77,8	
K^+	9,04	7,69	5,49
CO_3^{2-}	66,2	56,3	
S^{2-}	22,9*	19,5	
SO_4^{2-}	1,5	1,3	
OH^-	6,5	5,5	
Cl^-	1,00*	0,850*	0,67*
S_{tot}	25,7	21,8	
Tiheys	1176,3		

* säädetty

4.3 Kiteytys haihduttamalla

4.3.1 Yleistä haihdutuskiteytyksestä

Lämpöenergiaa on runsaasti saatavilla sellutehtaassa, ja haihdutusta käytetään laajasti. Haihdutuskiteytys on siksi luonnollisempi vaihtoehto metsäteollisuudelle kuin jäähdytys-kiteytys. Vaikka jäähdytys termodynaamisesti katsottuna on vähemmän energiaa vaativa kiteytyskeino, haihdutus on käytännöllisempää mm. siksi, että vaiheistaminen on helpompaa, jolloin samaa lämpöa voidaan käyttää useamman kerran. Ahlström on esittänyt oman versionsa monivaiheisesta viherlipeän kiteytyslaitteistosta (4).

4.3.2 Laitteisto

Haihdutuskiteytykseen käytettiin lasista imupulloa, jossa paine laskettiin tyhjiöpumpulla. Lämmitykseen käytettiin vesihaudetta. Kiteytymisen edistyessä kiteet erotettiin suodattamalla Büchner-suppilon läpi valkonauhapaperilla, tai lasisuodattimen läpi. Laitteistolla pystyttiin viemään läpi kiteytys ainoastaan erätyyppisenä prosessina. Noin 5 kg lipeää pystyttiin haihduttamaan kerralla.

Suodatuksessa pieni nestemäärä jää aina kiteiden pintaan ja väleihin sekä sulkeumiin. Kiintoaineen määrä ei siten ole tarkalleen sama kuin kiteytyneen aineksen määrä. Sulkeumiin jäänyt neste vaikuttaa myös jossain määrin kiintoaineen koostumukseen. Samoin tapahtuu myös teollisessa erotuksessa, joten suodatuksen kautta saadut koostumukset vastaavat paremmin teollissta prosessia kuin todelliset luonnontieteelliset faasien koostumukset. Erotuksen täydellisyyteen vaikuttaa luonnollisesti suotimen huokoisuus, imupaine ym. seikat.

4.3.3 Kiteytyskokeet

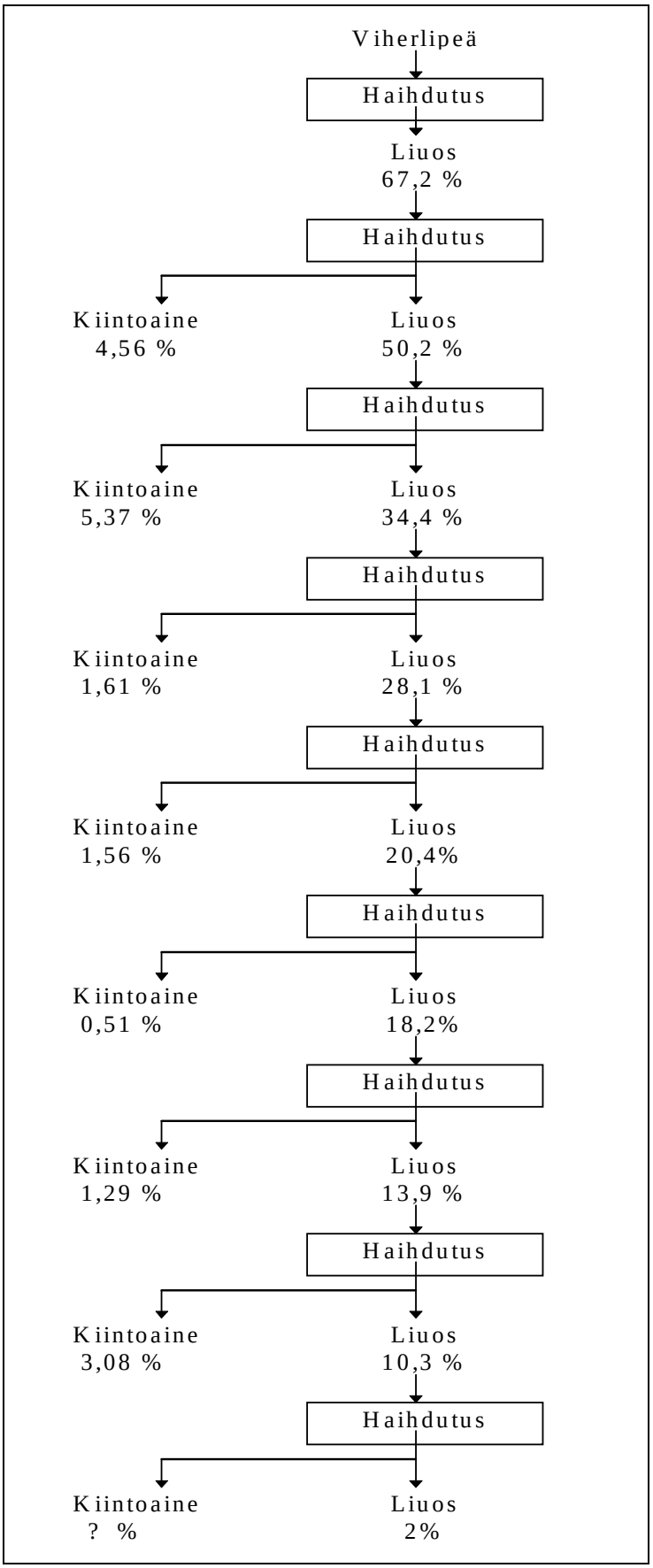
Lipeä haihdutettiin haudelämpötilassa 80 °C. Haihdutus vietiin ensimmäiseksi niin pitkälle, että ensimmäiset pysyvät kiteet muodostuivat. Lipeä analysoitiin tässä vaiheessa kyllästymispisteen koostumuksen selvittämiseksi. Sen jälkeen haihdutusta jatkettiin, kunnes sopiva määrä kideainesta oli muodostunut. Seos suodatettiin, ja liuoksesta otettiin näyte analyysiä varten. Haihdutusta jatkettiin, ja suodatus ja näytteenotto toistetiin useita kertoja, kunnes liuoksen määrä oli niin pieni**,** ettei jatkaminen enää ollut mielekästä. Näytteen määrä oli niin pieni, että sen vaikutus itse prosessiin oli merkityksetön. Kideosa otettiin joka suodatuksesta talteen analyysejä varten.

Kun noin 80 % lipeästä oli haihdutettu, suodattaminen oli jossain määrin hankalaa, sillä pienikin jäähtyminen aiheutti nesteen kiteytymistä. Konsentrointia jatkettiin kuitenkin, kunnes ainoastaan noin 100 g nestettä (alkup. 5 kg) oli jäljellä 80 °C lämpötilassa. Kuvassa 1 on kiteytyskokeen vuokaavio.

Liuosnäytteistä määritettiin natrium-, kalium- ja klooripitoisuus sekä karbonaatti-, sulfaatti-, sulfidi- ja hydroksidipitoisuus. Tulokset on koottu taulukkoon 2. Kideosasta tehtiin analyysejä suppeammin ja tarpeen vaatiessa liuosanalyysien varmistamiseksi. Taulukossa on jäljellä olevan nesteen määrä painoprosentteina.

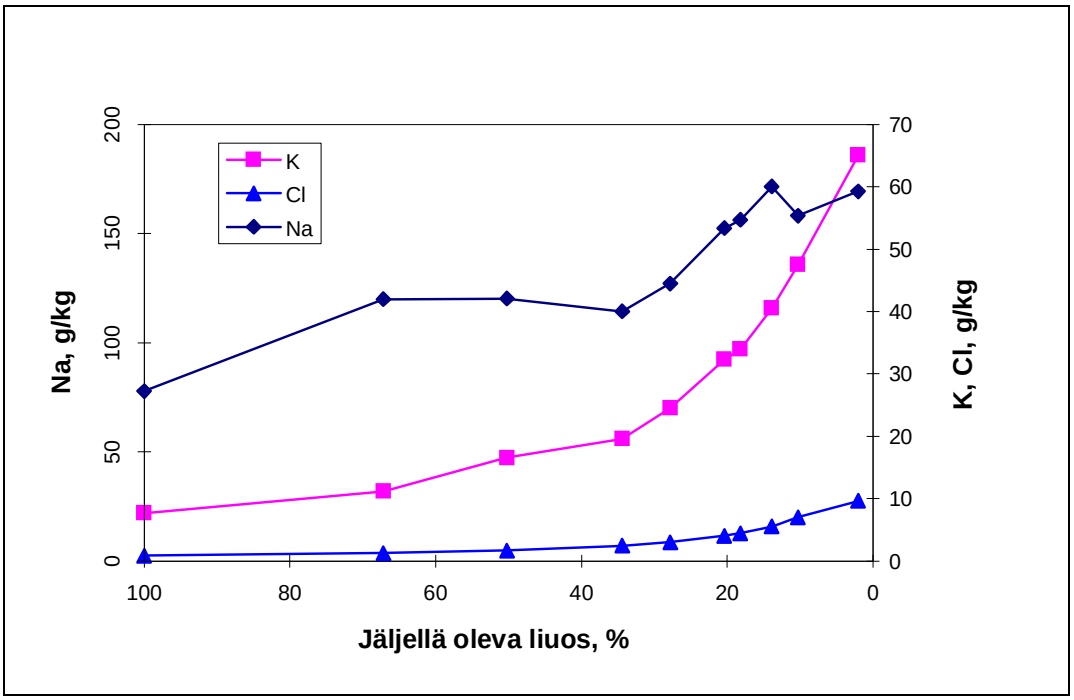
Taulukko 2. Liuososan analyysitulokset.

Jäljellä oleva liuosmäärä	Pitoisuus, g/kg						
%	Na^+	K^+	Cl^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	S^{2-}	OH^-
100	77,8	7,69	0,85	56,3	1,30	19,5	5,5
67,2	120	11,2	1,26	83,8	1,49	29,1	8,2
50,2	120	16,6	1,68	60,1	5,12	30,9	19,9
34,4	114	19,6	2,44	37,4	5,21	32,7	26,1
28,1	127	24,5	2,98	22,4	5,32	47,8	29,3
20,4	152	32,3	4,04	7,2	5,03	75,4	30,4
18,2	156	34,0	4,46	-	6,29	-	-
13,9	171	40,5	5,56	13,1	3,62	79,3	39,5
10,3	158	47,5	7,01	8,5	3,40	-	54,8
2,0	169	65,1	9,65	7,8	7,65	75,6	54,8



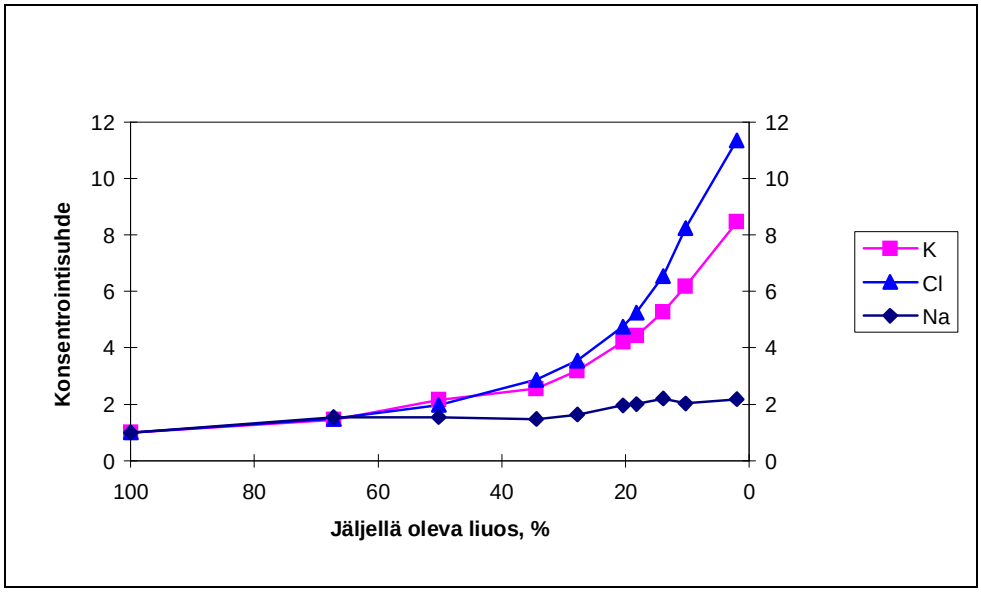
Kuva 1. Haihdutuskiteytyskokeen vuokaavio.

Liuoksen natrium-, kalium- ja klooripitoisuuksien kehitys haihdutuksen edetessä on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Natriumin, kaliumin ja kloorin pitoisuuksien kehitys haihdutuksen edetessä.

Pitoisuuksia voidaan myös ilmaista konsentrointisuhteena, jolloin niiden suhteellinen muutos on havainnollisemmin verrattavissa. Kuvassa 3 on samat pitoisuudet esitetty tällä tavalla.

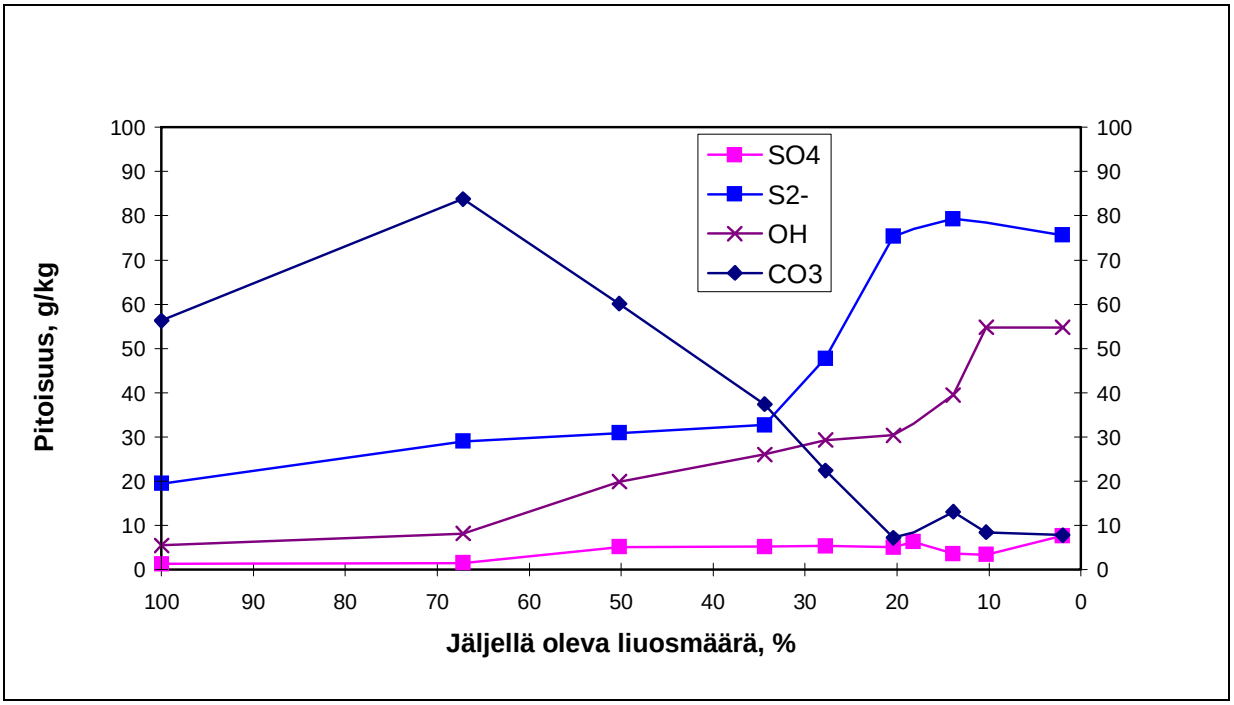


Kuva 3. Natrium-, kalium- ja klooripitoisuudet konsentrointisuhteina.

Kuvista 2 ja 3 käy ilmi, että emäliuoksen kalium- ja klooripitoisuudet kasvoivat haihdutuksen loppuun saakka. Kaliumpitoisuus ei tasaantunut millekään määrätylle tasolle, vaan pitoisuuden

kohoaminen jatkui tasaisesti haihdutuksen loppuun saakka. Klooripitoisuus kohosi tasaisesti kunnes jäljellä olevan liuoksen määrä oli n. 10 %, mutta käyrän muoto, joka näkyy parhaiten kuvassa 3, viittaa siihen, että loppuvaiheessa on saavutettu kyllästymistaso. Jos käyrä jatkuisi alle 10 % ilman taitekohtaa, konsentrointisuhde 2 % kohdalla olisi paljon suurempi kuin 12.

Kuvassa 4 on esitetty sulfaatin, sulfidin, hydroksidin ja karbonaatin pitoisuuksien kehitys.



Kuva 4. Karbonaatti-, sulfaatti-, sulfidi- ja hydroksidipitoisuuksien kehitys haihdutuksen edetessä.

Liuoksen ionit muodostavat monimutkaisen vuorovaikutusjärjestelmän kiinteiden faasien kanssa, ja pitoisuuksien kehittymistä kiteytyksen edistyessä on hyvin vaikea ennakoida liukoisuustietojen ja teoreettisten mallien avulla. Lisäksi liukoisuustiedot ja -mallit eivät ota huomioon sitä nestettä, joka seuraa sulkeumina ja pintaan sidottuna kiintoaineen mukana, ja joka siten vaikuttaa liuoksen pitoisuuksiin. Pitoisuuksien kehittymisen seuraaminen kokeellisesti on siten hyvin perusteltua.

Haihdutuksen alkuvaiheen aiheuttamien pitoisuuksien nousun jälkeen natriumkarbonaatti alkoi kiteytyä, kun 67 % liuoksen määrästä oli jäljellä. Noin 34 %:n kohdalla alkoi kiteytyä toinen faasi, joka sisälsi kaliumia (ks. myös taulukko 3). Koska karbonaatti alkoi saostua entistä enemmän tässä kohdassa, ja sen pitoisuuden kehityksessä näkyy taitekohta, tämä faasi oli ilmeisesti kaliumkarbonaattia. Uuden faasin kiteytymisen seurauksena natriumpitoisuus alkoi taas nousta. Kun karbonaattipitoisuus väheni entistä enemmän, samanaikaisesti kun positiivisten ionien pitoisuudet kasvoivat, muut anionit konsentroituivat entistä enemmän. Sulfidipitoisuudessa näkyy tässä voimakas nousu. Noin 20 % nestemäärän ollessa jäljellä, näkyy uusi taitekohta. Sulfidipitoisuuden nousu pysähtyi, mikä ilmaisee että sulfidin kyllästymistaso oli saavutettu, ja sitä saostui. Natriumpitoisuuden nousu väheni samanaikaisesti, mistä päätellen saostuva aine oli natriumsulfidia. Hydroksidipitoisuus nousi melko suureksi haihdutuksen loppuvai-

heessa, mutta sen suuren liukoisuuden vuoksi on kyseenalaista, esiintyikö saostumista, vaikkakin käyrän muoto viittaisi siihen. Sulfaattipitoisuus tasaantui jo n. 50 % jälkeen, joten sulfaattia saostui melko pitkään natriumkarbonaatin mukana.

Koska epäpuhtaudet asettavat rajan miten pitkälle kiteytystä alkalintuotannon kannalta voidaan viedä, tehtiin joitakin määrityksiä kiinteästä osasta. Määrityksien tulokset on koottu taulukkoon 3. Kideosan analyysitulokset käsittävät eri fraktioita, jotka on erotettu, kun lipeä on konsentroitu yhdestä vaiheesta seuraavaan vaiheeseen.

Taulukko 3. Kideosan analyysitulokset.

Jäljellä oleva liuosmäärä	Kide-ainesta	Pitoisuus, g/kg						
%	%	Na^+	K^+	Cl^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	S^{2-}	S_{tot}
50,2 - 67,2	4,56	342	2,4	0,13	435	0,93	< d.l.	15
34,4 - 50,2	5,37	348	2,4	0,07	442	0,72	< d.l	15
28,1 - 34,4	1,61	350	3,0	0,12	436	1,21	< d.l.	18
20,4 - 28,1	1,56	301	10,4	0,90	335	16,7	< d.l.	39
18,2 - 20,4	0,51	232	25,2	2,15	97,0	60,9	46,5	800
13,9 - 18,2	1,29	227	31,6	2,82	46,3	16,9	63,0	130
10,3 - 13,9	3,08	232	14,8	1,64	9,5	3,61	56,3	210

< d.l. = alle toteamisrajan.

Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että kiinteään faasiin sisältyy myös kidevettä.

Taulukosta käy ilmi, että kaliumia alkoi saostua jo kun n. 30 % nesteestä on jäljellä. Samanaikaisesti saostui myös sulfaattia. Sulfaatin saostuminen oli suurimmillaan liuoksen ollessa n. 20 % alkuperäisestä. Muiden suolojen kuin natriumkarbonaatin saostuminen ilmeni myös siten, että natriumin osuus kiintoaineessa väheni. Sulfidin saostuminen oli merkittävää siitä lähtien, kun jäljellä oleva nestemäärä oli noin 20 %. Kokonaisrikistä käy ilmi, että rikkiyhdisteiden saostuminen oli hyvin merkittävää, kun liuoksen määrä laski alle n. 20 %. Sulfidin lisäksi sakassa voi olla tiosulfaattia, sulfiittia ja polysulfidia. Nämä rikkiyhdisteet ovat haitallisia kun kiteytetystä natriumkarbonaatista valmistetaan natriumhydroksidia käytettäväksi valkaisimossa ja happivaiheessa. Jos kiteytys viedään pitemmälle kuin että n. 20 % nesteestä on jäljellä, saadaan siten tällä lähtölipeäkoostumuksella kideainesta, joka on sopimatonta sisäiseen alkalintuotantoon. Sisäistä alkalintuotantoa varten kiteytystä on siten keskeytettävä ennen tätä kohtaa.

Kaliumin ja kloorin rikastuminen liuokseen, ilmaistuna rikastumiskertoimena kohdassa 3 kuvatulla tavalla, on esitetty taulukossa 4. Taulukosta käy ilmi, että kun kiteytys vietiin riittävän pitkälle, kaliumin rikastumiskerroin kohosi suuremmaksi kuin vastaava kerroin saman tehtaan sähkösuodintuhkassa. Haihdutuksen loppuvaiheessa kerroin oli jopa hyvin suuri. Rikastamista rajoittavana tekijänä oli kaliumin kohdalla saostuminen karbonaattina. Vaikuttaa kuitenkin siltä, että karbonaatti loppuu haihdutuksen edetessä pitemmälle, jolloin saostuminen kaliumkarbonaattina menettää merkityksensä. Kuvasta 2 käy ilmi, että rikastuminen paranee edelleen haihdutuksen loppua kohden, siitä huolimatta että kaliumkarbonaatti on alkanut saostua jo nestemäärän ollessa 30 - 35 %.

Kloorin kohdalla alkuperäinen lentotuhkan rikastumiskerroin oli hyvin suuri. Kun viherlipeän klooripitoisuus säädettiin tasolle 1 g/l, tämä olisi kuitenkin vaikuttanut myös rikastumiseen lentotuhkaan. Pitoisuuden noustessa rikastuminen heikkenee (5). Kirjallisuustietojen perusteella (5) voidaan arvioida miten paljon rikastumiskerroin lentotuhkassa olisi muuttunut, jos pitoisuus viherlipeässä olisi noussut tasolle 1 g/l. Saatu arvio on esitettu taulukossa 4.

Kohdassa, missä sisäiseen alkalintuotantoon tähtäävä kiteytys on keskeytettävä epäpuhtauksien saostumisen takia, kloorin rikastumiskerroin emäliuoksessa jäi selvästi lentotuhkaa pienemmäksi. Sisäisestä alkalintuotannosta saatu emäliuos ei siten täysin vastaa lentotuhkaa poistoprosessin lähtökohtana. Kiteytystä voidaan kuitenkin jatkaa, jolloin rikastuminen lisääntyy. Voidaan kiteyttää kiintoainefraktio, jota ei viedä sisäiseen alkalintuotantoon, vaan palautetaan sellaisenaan lipeäkiertoon. Jos kiteytystä jatketaan tällä tavalla, kunnes jäljellä oleva liuosmäärä on n. 10 %, rikastumiskerroin kohaa merkittävästi. Viemällä kiteytys riittävän pitkälle, saadaan lopulta aikaan rikastuminen, joka on lähes lentotuhkan tasolla. Kloorin rikastumiskerroin lentotuhkassa oli harvinaisen suuri siinä tehtaassa, mistä lipeä hankittiin. Tehtaissa, missä kerroin on lähempänä keskiarvoa tai sen alapuolella, tilanne muuttuu enemmän viherlipeän kiteytyksen eduksi.

Tavanomaisella tavalla ilmaistu rikastumiskerroin ei ole, kuten kohdassa 3 todettiin, paras peruste arvioida poistovirran laatua kloorin suhteen. Keskeisin poistovirran laadun mitta on se, miten paljon natriumia menetetään jokaista poistettua kloorikiloa kohti. Emäliuoksessa kaliumin osuus alkalimetallivirrassa on suuri, ja natriumhäviö on siten suhteellisesti katsottuna pienempi kuin lentotuhkassa. Natriumhäviösuhde on siten tarkoituksenmukaisempi poistovirran mitta.

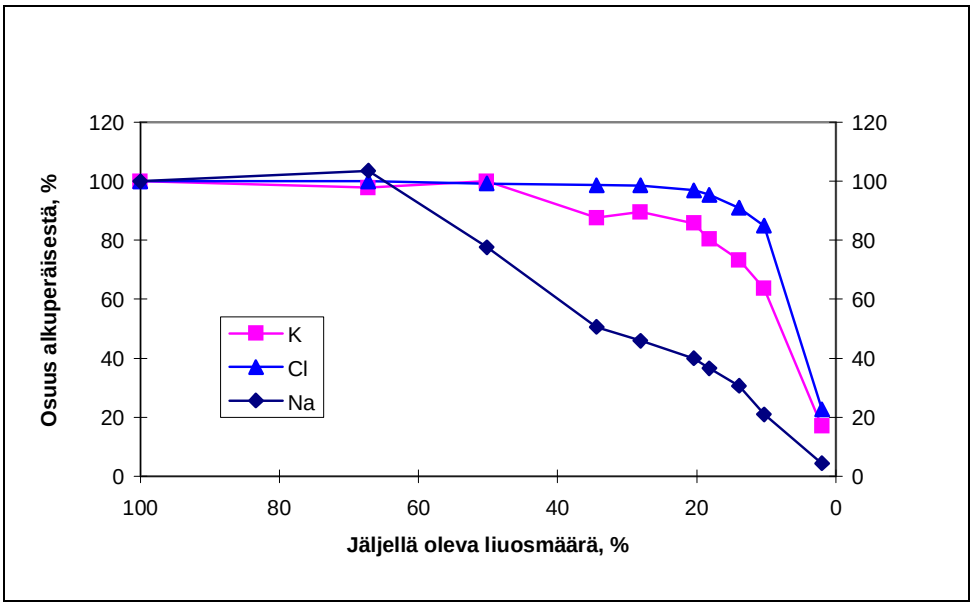
Kun liuosta oli noin 20 % jäljellä, mikä on sopiva kohta keskeyttää sisäiseen alkalituotantoon tähtäävä kiteytys, natriumhäviösuhde oli kaliumin kohdalla lievästi edullisempi kuin jos käytettäisiin lentotuhkaa sellaisenaan poistovirtana. Kloorin kohdalla se oli edelleen epäedullisempi, mutta kun kiteytystä jatkettiin, se parani kuitenkin samalle tasolle kuin lentotuhkassa.

Talukko 4. Suorassa haihdutuskiteytyksessä saavutetut rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhteet.

Liuosmäärä	Rikastumiskerroin		Natriumhäviösuhde	
%	K	Cl	Na/K	Na/Cl
100	1,00	1,00	10,1	91,5
67,2	1,00	1,00	10,7	94,9
50,2	1,36	1,25	7,26	71,5
34,4	1,67	1,88	5,84	46,9
28,1	1,85	2,04	5,19	42,6
20,4	2,02	2,28	4,72	37,7
18,2	2,06	2,45	4,60	35,1
13,9	2,22	2,76	4,23	30,8
10,3	2,73	3,65	3,33	22,6
2	3,36	4,50	2,60	17,5
Sähkösuodin-tuhka	1,59	4,8* 6,08**	6,15	18,5* 34,6**

* laskettu viherlipeän klooritasoa 1 g/l vastaavaksi (säädetty)
** viherlipeän klooritaso 0,42 g/l (alkuperäinen)

Kuvassa 5 on emäliuoksessa jäljellä oleva natriumin, kaliumin ja kloorin osuus kiteytykseen tuodun viherlipeän sisältämästä määrästä.



Kuva 5. Liuososassa jäljellä oleva osuus alkuperäisestä natrium-, kalium- ja kloorimäärästä.

Kun emäliuos viedään jatkoprosessiin, missä keittokemikaalit ja poistettavat aineet lopullisesti pyritään erottamaan toisistaan, koko poistoprosessin hyötysuhde on korkeintaan niin suuri kuin se osuus kaliumista ja kloorista, joka on edelleen jäljellä emäliuoksessa tässä vaiheessa. Siksi

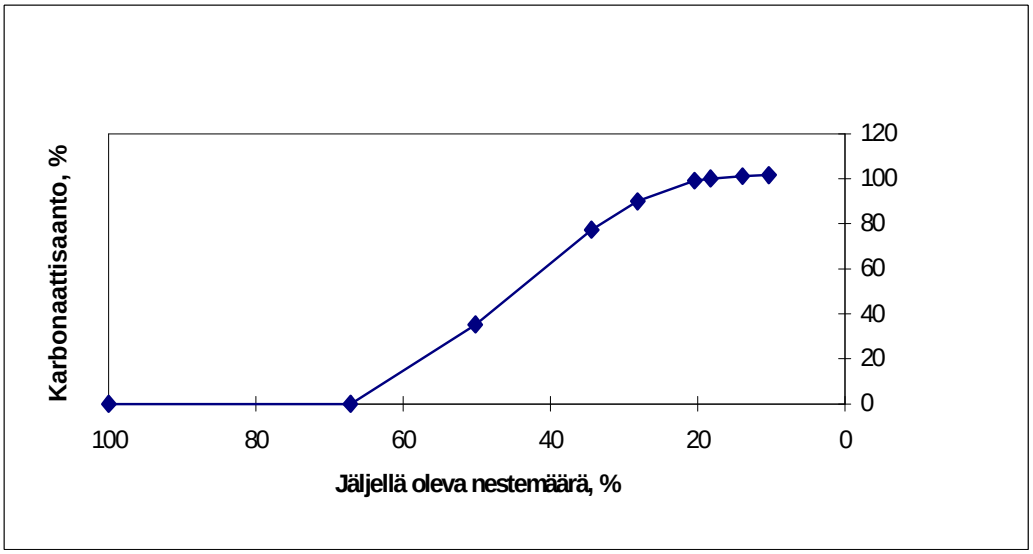
on hyvin tärkeätä valita oikein se kohta, missä kiteytys keskeytetään, ja emäliuos siirretään jatkoprosessiin kaliumin ja kloorin poistoa varten. Jatkoprosessin lähtökohdan on oltava kohtuullinen, jotta prosessi kokonaisuudessaan saavuttaisi riittävän poistotehokkuuden. Hyötysuhde ennen jatkoprosessiin viemistä on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Hyötysuhde, karbonaattisaanto ja natriumin palautus-% suorassa haihdutuskiteytyksessä.

Liuosmäärä	Hyötysuhde %		Karbonaatti-saanto	Na-palautus-%
%	K	Cl	%	%
100	100	100	0	0
67,2	100	100	0	0
50,2	100	99,3	35,2	22,4
34,4	87,7	98,7	77,4	49,4
28,1	89,6	98,6	89,9	54,1
20,4	85,2	97,0	99,2	60,0
18,2	80,4	95,5	100,1	63,4
13,9	73,3	91,0	101,1	69,4
10,3	63,6	84,9	101,6	79,1
2	16,9	22,7	-	95,6

Kaliumista oli jäljellä liuososassa n. 85 %, kun liuoksen määrä oli haihdutettu viidesosaan. Kloorista oli samassa kohdassa jäljellä noin 97 %. Kuvasta 5 käy ilmi, että natriumista oli samanaikaisesti jo erottunut n. 60 %. Jos viherlipeän kiteytys katkaistaan kun nestemäärä on supistunut 20 %:iin, ja liuos viedään jatkokäsittelyprosessiin, saadaan mukaan 85 % kaliumista ja 97 % kloorista. Jos haihdutus lopetetaan kohdassa, jossa liuosta on enää jäjellä 10 %, mukana on edelleen n. 85 % kloorista ja n. 64 % kaliumista. Kaliumin kohdalla hyötysuhde ei ole kriittinen seikka, sillä tehdas tulee toimeen huomattavan paljon suuremman kaliumpitoisuuden kuin klooripitoisuuden kanssa, ilman että siitä seuraa soodakattilan tukkeutumista tai muuta haittaa (6). Kun pitoisuus on suuri, tässä käytetyssä lipeässä 9 g/l, poistoprosessin tehokkuus on myös suuri, ja siksi taseen ylläpitäminen on mahdollista myös alhaisemmalla hyötysuhteella. Voidaan siis suvaita heikohkoa saantoa kaliumin kohdalla. Kloorin kohdalla sen sijaan hyötysuhde on kriittinen, sillä jos se huononee, on vastaavasti otettava suurempi viherlipeämäärä kiteytykseen, jotta sama määrä klooria pystyttäisiin poistamaan. Siksi 85 % pienempää hyötysuhdetta tuskin voida ajatella, varsinkin kun otetaan huomioon että jatkoprosessissakin voi syntyä häviöitä.

Taulukossa on myös karbonaattisaanto ja natriumpalautus-%. Kiintoaineosan analyysien perusteella laskettu karbonaattisaanto on esitetty kuvassa 6. Kuvassa ei ole otettu kantaa siihen, onko karbonaatti natriumkarbonaattia vai kaliumkarbonaattia. Kuten kuvasta käy ilmi, karbonaattisaanto on jo erittäin hyvä, kun lipeää on haihdutettu niin pitkälle, että 20 % nesteestä on jäljellä.



Kuva 6. Karbonaattisaanto jäljellä olevan nestemäärän funktiona.

4.3.4 Rikastamisen rajat haihdutuskiteytyksessä

Eräänä kaliumin rikastumista rajoittavana tekijänä on tuloksista päätellen nestehäviöt kiteytetyn kiintoaineen mukana, joiden kautta osa palaa lipeäkiertoon. Kaliumkarbonaatin saostumista esiintyi, mutta tämä ei estänyt kaliumin rikastumista emäliuokseen kiteytyksen edetessä. Nestehäviöihin on mahdollista vaikuttaa teknisillä ratkaisuilla, kuten kiteiden suihkupesulla ja muilla erotustekniikan keinoilla.

Kloorin kohdalla prosessin hyötysuhde laskee nopeasti haihdutuksen loppuvaiheessa. Kuvasta 3 päätellen tämä johtuu siitä, että kyllästyminen on saavutettu. Häviöt kideainekseen tarttuneen nesteen mukana ovat myös merkittävät. On siksi valittava se kohta, jossa haihdutus lopetetaan, toisaalta hyötysuhteen, toisaalta rikastumiskertoimen perusteella. Jos kiteytys viedään liian pitkälle, rikastumiskerroin tosin paranee, lähes lentotuhkan tasolle, mutta hyötysuhde heikkenee niin paljon, että prosessin poistokapasiteetti laskee liikaa.

Eräänä oletuksena oli, että emäliuoksen viskositeetti nousisi niin paljon kiteytyksen loppuvaiheessa, että suodattaminen kävisi mahdottomaksi, ja että viskositeetti siten asettaisi rajan rikastamiselle. Tämä oletus osoittautui kuitenkin vääräksi. Viskositeetti ei tuottanut lainkaan vaikeuksia. Sen sijaan kiteytymisen herkkä lämpötilariippuvuus aiheutti ilmiöitä, jotka on otettava huomioon prosessin teknisessä toteutuksessa. Haihdutuksen loppuvaiheessa ollaan niin lähellä systeemin eutektista pistettä, että saostuu useita faaseja yhtaikaa, ja kideaineksen määrän ja liuoksen määrän suhde on voimakkaasti riippuvainen lämpötilasta. Tämä merkitsee sitä, että jos lämpötila laskee vain muutamia asteita, ainetta kiteytyy runsaasti. Tämä voi olla teknisestä näkökulmasta varteenotettava seikka, sillä esim. pyörösuotimessa lämpötila voi laskea niin paljon, että liuos jähmettyy suotimeen, ja vaikeuttaa faasien erotusta. Erotuksen suoritustapa on siten tärkeä.

Voidaan todeta, että jos viherlipeän kiteytyksestä saatua emäliuosta käytettäisiin poistovirtana, natrium- ja rikkihäviöt olisivat liian suuret. Lisäksi sitä ei käsittelemättömänä voitaisi hyväksyä jätteeksi suuren sulfidi- ja hydroksidipitoisuuden takia. Jatkokäsittelyprosessin tarve on siten ilmeinen. Viherlipeän kiteytyksellä luodaan kuitenkin hyvä lähtökohta jatkoprosessille, sillä kalium ja kloori voidaan rikastaa kohtuullisen hyvälle tasolle.

4.4 Kiteytys jäähdyttämällä

4.4.1 Yleistä jäähdytyskiteytyksestä

Jäähdytyskiteytyksen yhtenä etuna haihdutuskiteytykseen verrattuna on se, että alhaisissa lämpötiloissa muodostuu kidevedellisiä suoloja, kuten $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ ja $Na_2S \cdot 9H_2O$. Kidevedellisillä suoloilla on tavallisesti hyvin pieni sulamislämpö. Vettä voidaan siten sitoa ja poistaa liuoksesta vähemmällä energiankäytöllä kuin haihdutusta käytettäessä.

Jos jäähdytys viedään riittävän pitkälle, voidaan myös erottaa vesi jäämuodossa. Veden sulamislämpö on paljon pienempi kuin sen höyrystymislämpö, 334 kJ/kg verrattuna 2260 kJ/kg. Sulamislämpö on siten ainoastaan noin 1/7 osa höyrystymislämmöstä. Veden poistaminen voitaisiin siten teoriassa suorittaa hyvin paljon edullisemmin kiteyttämällä ja erottamalla jäätä kuin haihduttamalla. Käytännössä jäähdyttäminen on kuitenkin teknisesti hankalampi toteuttaa, ja laitteiden hyötysuhde on heikompi. Lisäksi kylmyyden talteenotto on hankalampi kuin haihdutuksesta saadun lämmön talteenotto. Kun haihdutus pystytään toteuttamaan monivaiheisena, energiantarve tasoittuu. Jäähdytyskiteytys ehkä ei pysty kilpailemaan haihdutuskiteytyksen kanssa tehtaan sisäisessa alkalintuotannossa, kun lisäksi lämpöä on runsaasti tarjolla sellutehtaassa, kylmyyden tuottamisen ollessa huomattavan paljon vaativampaa. Emäliuoksen jatkokäsittelyssä kaliumin- ja kloorinpoistoa varten käsiteltävät määrät ovat sen sijaan pienempiä, ja energiatalous ei ole yhtä ratkaiseva tekijä. Tässä tapauksessa jäähdytyskiteytys saattaa tarjota etuja.

Käytännössä jäähdytyksen energiatalous on voimakkaasti riippuvainen siitä lämpötilasta, mihin jäähdytetään. Lipeän jäähdyttäminen alueelle 25 - 30 ^{o}C voidaan toteuttaa suhteellisen helposti paisuttamalla. Noin 15 ^{o}C voidaan saavuttaa höyryejektorilla (7). Jos on päästävä vielä alhaisempiin lämpötiloihin, on käytettävä muuntyyppisiä laitteita, ja energiankulutus kasvaa huomattavasti.

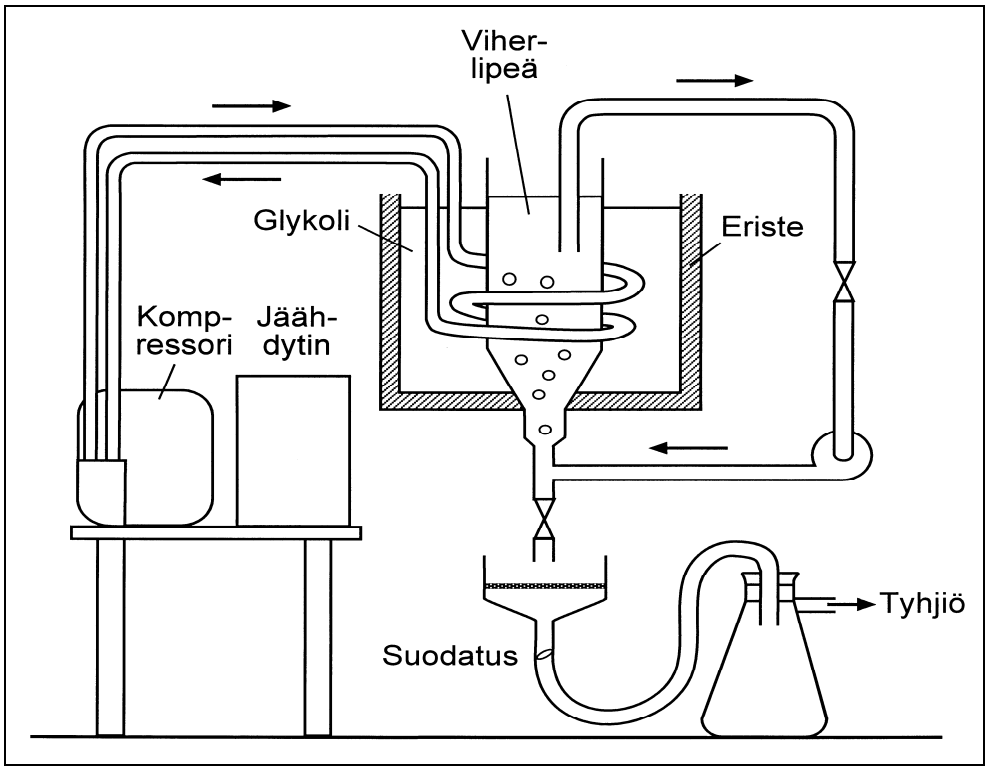
Kiteytyskokeita tehtiin sekä tavanomaisesta viherlipeäväkevyydestä että suuremmasta lähtöväkevyydestä.

4.4.2 Laitteisto

Jäähdytyskiteytystä varten rakennettiin laitteisto, joka on kuvattu kuvassa 7. Laite koostui n. 7,5 litran sylinterimäisestä kiteytyssäiliöstä, sitä ympäröivästä jäähdytysnestettä sisältävästä vaipasta, jäähdytyskierukasta, jäähdytyslaitteesta sekä kiertojärjestelmästä. Viherlipeä kierrätettiin alakautta, ja tältä osin jäljiteltiin tuotantomittakaavan laitteita. Materiaali oli pehmeää polyeteeniä ja PVC:tä. Jäähdytysnesteenä oli n. 30 % glykoli. Laitetta pystyttiin periaatteessa

ajamaan myös jatkuvatoimisena, mutta käytännössä kerrostumanmuodostus esti tämän, ja prosessi ajettiin erätyyppisenä.

Kiteiden erottamiseksi käytettiin tyhjiösuodatusta, mutta kerrostumanmuodostuksen takia erotus tapahtui myös valuttamalla neste ulos, ja irrottamalla seinämiin tarttunut aines. Suodatus tapahtui Buchner-suppilossa, ja tyhjiö saatiin aikaan vesisuihkupumpulla. Suodattimena käytettiin valkonauhapaperia.



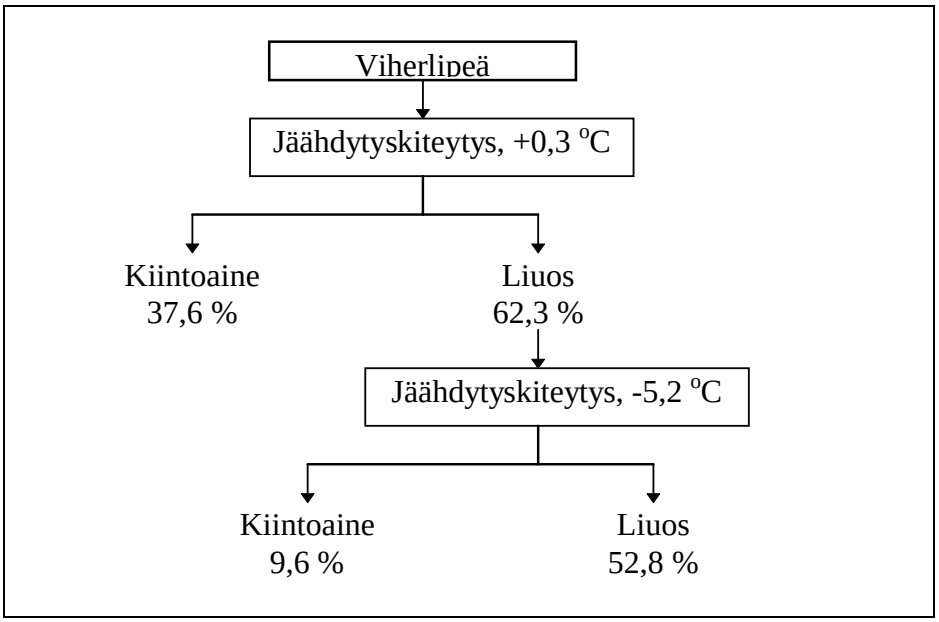
Kuva 7. Jäähdytyskiteytyslaitteisto.

4.4.3 Jäähdytyskiteytys tavanomaisesta viherlipeäväkevyydestä

Kiteyttäminen normaalista lipeäväkevyydestä on siinä mielessä mielenkiintoinen vaihtoehto, ettei siinä tarvitse millään lailla puuttua normaaliin lipeänvalmistukseen, vaan voidaan yksinkertaisesti ohjata viherlipeän osavirta tähän prosessiin. Tällä tavalla voidaan välttää häiriöiden tuottamista normaaliin tuotantoon. Suuri veden osuus lipeässä aiheuttaa kuitenkin sen, että vaihtoehto on energiatalouden ja saannon kannalta varsin epäedullinen. Veden suuresta osuudesta johtuen natriumkarbonaatti ei kiteydy riittävässä määrin, jotta saanto olisi tyydyttävä. Emäliuoksen konsentroituminen jää heikoksi, jos veden ainoa poistumistie on sen sitoutuminen natriumkarbonaatin kideveteen. Jotta saavutettaisiin suuri konsentrointisuhde, olisi jäähdytettävä niin pitkälle, että vesi voidaan erottaa jäämuodossa, mikä on vuorostaan epätaloudellista. Kiteyttämistä tavanomaisesta lipeäväkevyydestä tutkittiin siksi vain suppeasti.

Jäähdytettäessä veteen liuenneiden suolojen liukoisuus vähenee, ja liuos laimenee kiteytyvien aineiden osalta, mutta samalla muut aineet rikastuvat. Viherlipeän kiteytyksessä kalium ja klooori rikastuvat kokonaisalkalivirtaan nähden, mutta ne konsentroituvat kuitenkin ainoastaan siinä

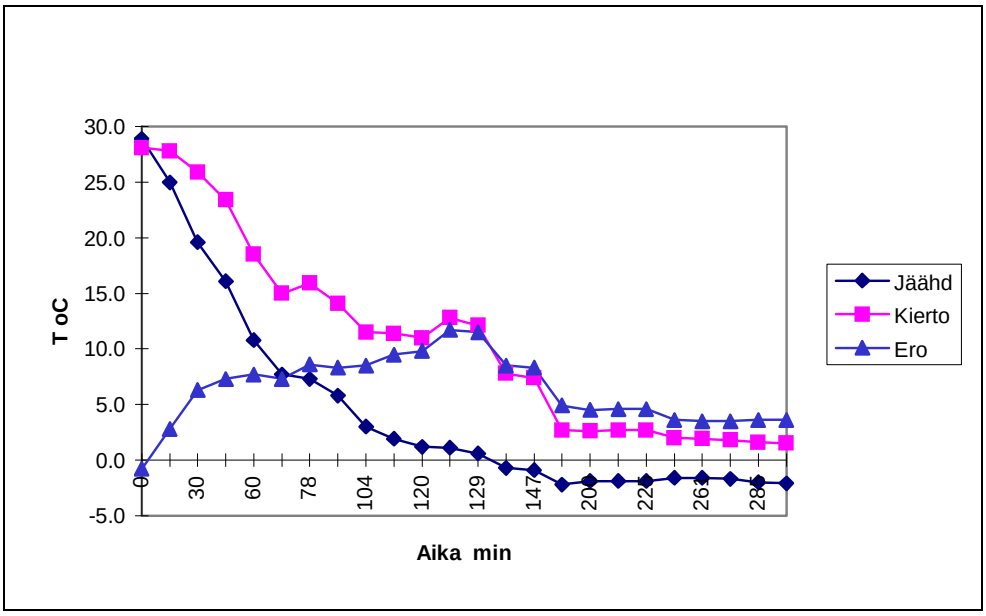
suhteessa, kuin nesteen määrä vähenee kideveden poistumisen kautta. Jäähdytyksellä ei siten saavuteta kovin suurta konsentrointia, vaikka rikastumista saadaankin aikaan, ja liuos jää melko laimeaksi. Kuvassa 8 on vuokaavio suoritetusta kokeesta.



Kuva 8. Vuokaavio kokeesta, jossa tehtiin jäähdytyskiteytys tavanomaisesta lipeäväkevyydestä. Lämpötilat on mitattu viherlipeässä.

Jäähdyttäminen aloitettiin huoneenlämpötilasta, ja seurattiin jäähdytysnesteen ja viherlipeän lämpötilaa. Kuvassa 9 on esimerkki lämpötilojen kehityksestä. Kiteytystä alkoi tapahtua n. 11 °C:n lämpötilassa. Tämä ilmenee kuvasta sisä- ja ulkolämpötilan erotuksen kasvuna.

Alussa hienojakoinen kideaines liikkui nesteen mukana kierrossa, mutta vähitellen alkoi muodostua kerrostumia. Kierrossa olevat kiteet katosivat, ja kiteytynyt aines siirtyi kerrostumiin. Kiertävä lipeä oli tämän jälkeen täysin kirkas, ja kiteytyminen tapahtui kokonaisuudessaan seinämiin. Tämä osoittaa sen, että tavanomainen kiteytysmenetelmä, jossa kiteet kiertävät nesteen mukana, on erittäin vaikea. Tavanomaisen tekniikan käytön onnistumisen mahdollisuudet ovat näiden havaintojen valossa pienet. Kerrostuma liukeni erittäin helposti lämpimään veteen, ja siksi edullisempi kiteytystekniikka vaikuttaa olevan



Kuva 9. Lämpötilojen kehitys kiteytyksen edistyessä.

sellainen, missä käytetään kerrostumanmuodostusta hyväksi, eikä pyritä välttämään sitä. Sakka kerätään kokonaisuudessaan lämpöpinnoille, ja erotetaan faasit valuttamalla neste ulos. Kun neste on lakannut valumasta, sakka liuotetaan lämpimään veteen, ja poistetaan. Koska sakka koostuu pääasiassa natriumkarbonaatista ja vedestä, tämä liuos on valmis rikkivapaa karbonaattiliuos, jota voidaan kaustisoida, ja siten käyttää puhtaan alkalin tuottamiseen. Tekniikan etuna olisi mm. se, että prosessi toimii ilman pyörösuodinta tms. erotuslaitetta, ja siten säästyy laitekustannuksia.

Kerrostumaan erotettu natriumkarbonaatti voidaan puhdistaa antamalla lämpötilan nousta, jolloin jää sulaa, ja vesi valuu pois, samalla vieden epäpuhtauksia mukanaan. Tällä tavalla puhdistetun natriumkarbonaatin analyysitulokset on koottu taulukkoon 6. Kuten taulukosta käy ilmi, tuotettu natriumkarbonaatti oli erittäin puhdas. Kokonaisrikin pitoisuus oli ainoastaan n. 0,6 % kiintoaineessa.

Taulukko 6. Valuttamalla puhdistetun natriumkarbonaatin analyysitulokset.

Komponentti	Pitoisuus g/kg
Na	165
K	1,56
CO3	150
Stot	5,8

Viherlipeä pystyttiin konsentroimaan kunnes liuosta oli jäljellä 52,8 %. Konsentroinnin jatkamista rajoitti lähinnä se seikka, että tämä olisi vaatinut niin alhaisia lämpötiloja, että ne tuskin olisivat realistisia teknisessä mittakaavassa. Jäähdytystä jatkettiin lämpötilaan -5 ^{o}C saakka,

missä jäätä ei vielä ollut havaittavissa. Liuoksen koostumus on esitetty taulukossa 7, ja verrattu alkuperäiseen lipeään.

Taulukko 7. Emäliuoksen koostumus.

Lämpötila	Jäljellä oleva liuosmäärä	Pitoisuus, g/kg			
°C	%	Na	K	Cl	CO_3^{2-}
+25	100	77,8	7,69	0,850	56,3
+0,3	62,3	59,1	9,83	0,887	32,1
-5,2	52,8	55,1	9,58	0,514	27,2

Tuloksista on nähtävissä jonkinasteinen konsentroituminen kaliumin kohdalla, natrium- ja karbonaattipitoisuuksien pienetessä liukoisuuden vähetessä. Kloorin kohdalla sen sijaan on havaittavissa ainoastaan vähäinen pitoisuuden nousu alussa, minkä jälkeen pitoisuus laski jopa alle alkuperäisen pitoisuuden. Tuloksista päätellen hyvin alhainen lämpötila aiheuttaa sen, että kloori sitoutuu kideainekseen, ja poistuu tämän mukana. Jos kloori olisi jäänyt kokonaisuudessaan liuokseen, laskennallinen pitoisuus olisi noussut tasolle 1,61 g/l.

Taulukossa 8 on esitetty rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhteet. Voidaan todeta, että kalium rikastui odotuksien mukaisesti, kun sen sijaan kloorin rikastumiskerroin jopa muuttui pienemmäksi kuin yksi, eli kloorin pitoisuus alkalivirtaan verrattuna oli jopa pienempi kuin alkuperäisessä viherlipeässä. Natriumhäviösuhde oli kaliumin osalta niin hyvä kuin se voi olla ottaen huomioon jäljellä olevan liuosmäärän, mutta kloorin osalta se oli huono.

Taulukko 8. Jäähdytyskiteytyksessä saadut rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhde.

Lämpötila	Jäljellä oleva liuosmäärä	Rikastumiskerroin		Natriumhäviösuhde	
°C	%	K	Cl	Na/K	Na/Cl
+25	100	1	1	10,1	91,5
+0,3	62,3	1,62	1,32	6,01	66,6
-5,2	52,8	1,69	0,82	5,75	107,2

Taulukosta 9 käy ilmi, että hyötysuhde oli kaliumin kohdalla kohtuullinen, mutta kloorin kohdalla heikko. Karbonaattisaanto oli kokeen lopussa huonohko, mutta taso saattaa siitä huolimatta olla riittävä sisäiseen alkalintuotantoon, sillä tämän osaltahan keskeisin kysymys on tuotettu karbonaattimäärä käytettyä energiamäärää kohti, mikä kuitenkin voi olla edullinen. Poistettuun vesimäärään nähden saanto oli parempi kuin haihdutuskiteytyksellä, kuten liukoisuustietojen perusteella luonnollisesti on oltavakin. Kun 62 % liuoksesta oli jäljellä, karbonaattisaanto oli jo n. 65 %, kun haihdutuskiteytyksessä kiteytyminen oli juuri alkanut tässä vaiheessa. Natriumin palautusprosentti oli vastaavasti jäljellä olevaan liuosmäärään nähden huomattavasti edullisempi kuin haihdutuskiteytyksellä. Toisin kuin haihdutuskiteytyksessä jäähdytyksessä tulee kuitenkin vastaan konsentroinnin raja, jonka ohi ei päästä muulla tavalla kuin jäähdyttämällä niin pitkälle, että kiteytyy jäätä. Tämä vaatii taas kohtuuttoman alhaista lämpötilaa.

Taulukko 9. Hyötysuhde, karbonaattisaanto ja Na-palautus-% jäähdytyskiteytyksessä.

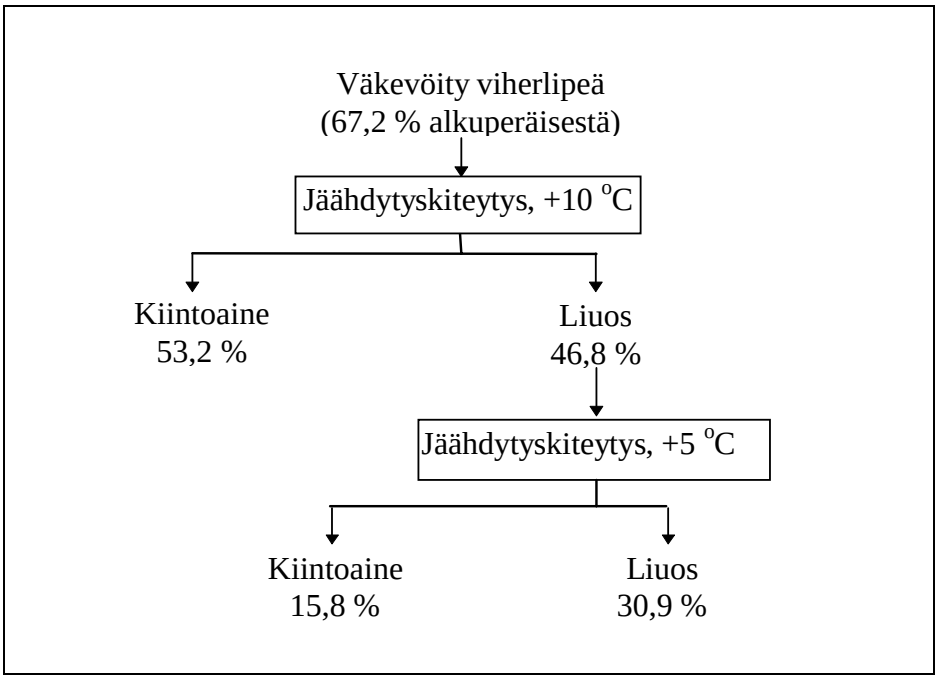
Lämpötila	Jäljellä oleva liuos-määrä	Hyötysuhde		Karbonaatti-saanto	Na-palautus-%
^{o}C	%	K	Cl	%	%
+25	100	100	100	0	0
+0,3	62,3	79,6	65,0	64,5	52,7
-5,2	52,8	65,8	31,9	74,5	62,6

4.4.4 Jäähdytyskiteytys väkevöidystä viherlipeästä

Jos lähtölipeän väkevyys on tavanomaista suurempi, mieluiten lähellä kyllästymispistettä, suurempi osa liuoksen sisältämästä vedestä sitoutuu kideainekseen kidevetenä. Jäljelle jäävä liuosmäärä on siten pienempi, ja liuottaa siten pienemmän karbonaattimäärän, eli karbonaatti saadaan erottumaan täydellisemmin. Veden poistaminen on siten tehokkaampaa ja täydellisempää kuin jos käytetään normaalia väkevyyttä, ja poistettavat aineet pystytään konsentroimaan pienempään nestemäärään. Suurempi väkevyys edellyttää kuitenkin lipeän valmistamista erikseen, mikä on hankalampi toteuttaa käytännössä kuin normaalin lipeän käyttäminen.

Suurempi viherlipeän lähtöväkevyys voidaan saada aikaan esim. käyttämällä X-Filtteriä soodasakan erottamiseen. X-Filter pystyy toimimaan suuremmassa väkevyydessä kuin selkeytin. Toinen vaihtoehto on valmistaa selkeyttämätöntä viherlipeää suureen väkevyyteen, joko tavanomaisessa sulanliuottajassa tai erillisessä siihen tarkoitukseen rakennettussa liuottajassa. Erillisellä liuottajalla olisi se etu, että normaali lipeän tuotanto ei häiriintyisi, esim. tiheysvaihtelujen kautta. Kiteytys tehtäisiin ensin, ja vasta sen jälkeen selkeytys tai suodatus. Väkevyys voitaisiin silloin säätää liukoisuuden rajoille ilman että tarvitsisi ottaa huomioon mahdollista häiriöiden aiheuttamista soodasakan erotusvaiheeseen.

Väkevän lähtölipeän kiteyttämistä tutkittiin haihduttamalla sitä ensin 70 ^{o}C:ssa saostumisen alkamispisteeseen. Kyllästetty lipeä vietiin jäähdytyskiteytyslaiteistoon 35 ^{o}C:n lämpötilassa, joka oli selvästi sen lämpötila-alueen yläpuolella, jossa $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ tai $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ alkavat kiteytyä. Liuos jäähdytettiin ensin +10 ^{o}C:een, jossa ollaan selvästi $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$:n kiteytymisalueella, ja metastabiili alue, jossa muodostuu $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, on selvästi ohitettu. Tässä vaiheessa erotettiin kiintoaine. Jäähdytystä jatkettiin tämän jälkeen +5 ^{o}C:een. Jäähdytystä ei tässä kokeessa viety tätä pidemmälle, kylmemmän alueen ollessa teknisesti vähemmän mielenkiintoinen. Kuvassa 10 on esitetty kokeen vuokaavio.



Kuva 10. Jäähdytyskiteytyksen vuokaavio, väkevöity lähtölipeä.

Kokeesta saadun lipeän analyysitulokset on koottu taulukkoon 10.

Taulukko 10. Väkevöidystä lipeästä kiteytetyn emäliuoksen analyysitulokset. Suluissa alkuperäisestä viherlipeästä lasketut liuosmäärät.

Lämpötila	Jäljellä oleva liuosmäärä, %	Pitoisuus, g/kg			
°C	%	Na	K	Cl	CO_3^{2-}
+35	100 (67,2)	116	11,4	1,26	83,8
+10	46,8 (31,4)	102	15,8	2,47	23,3
+5	30,9 (20,7)	85,1	21,3	3,07	20,0

Kuten normaaliväkevää lipeää kiteytettäessä kerrostumamuodostus oli erittäin vaikeata. Käytännössä tämä esti jatkuvatoimisen ajotavan. Veden poistaminen kidevetenä tapahtui melko täydellisesti. Loppulämpötilassa alle kolmasosa vedestä oli jäljellä liuososassa.

Taulukossa 11 on saavutetut rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhde. Kalium ja kloori rikastuivat lämpötilaan +5 °C jäähdytettäessä samassa määrin kuin haihdutuskiteytyksessä konsentroitaessa liuosmäärään n. 13 %. Normaalista lipeäväkevyydestä laskettuna jäljellä oleva liuosmäärä oli 20,7 %. Kloorin rikastuminen tapahtui tässä kokeessa enemmän odotusten mukaisesti kuin edellisessä kokeessa. Syynä voi olla se, ettei tässä kokeessa jäähdytetty yhtä alhaiseen lämpötilaan.

Taulukko 11. Rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhde jäähdytyskiteytyksessä väkevästä viherlipeästä.

Lämpötila	Jäljellä oleva liuosmäärä	Rikastumiskerroin		Natriumhäviösuhde	
°C	%	K	Cl	Na/K	Na/Cl
+35	100	1	1	10,1	91,5
+10	46,8	1,53	2,16	6,45	41,3
+5	30,9	2,35	3,06	4,00	27,7

Taulukossa 12 on hyötysuhde, karbonaattisaanto ja natriumin palautus-%.

Taulukko 12. Hyötysuhde, karbonaattisaanto ja Na-palautus-% jäähdytyskiteytyksessä väkevästä viherlipeästä.

Lämpötila	Jäljellä oleva liuosmäärä	Hyötysuhde		Karbonaattisaanto	Na-palautus-%
°C	%	K	Cl	%	%
+35	100	100	100	0	0
+10	46,8	64,9	91,7	87,0	58,9
+5	30,9	57,7	75,3	92,6	77,3

Hyötysuhteet säilyivät kohtuullisina sekä kaliumille että kloorille, mutta jäähdyttäminen lämpötilasta +10 °C lämpötilaan +5 °C huononsi hyötysuhdetta melko paljon. Karbonaatti-saanto oli erittäin hyvä, poistamalla runsaat puolet lipeän sisältämästä vedestä n. 87 % karbonaatista erottui. Jäähdyttämällä voidaan siten erottaa valtaosa karbonaatista hyvin pientä energiamäärää käyttäen. Natriumin palautus-% oli suunnilleen sama kuin haihdutettaessa liuosmäärään n. 10 - 11 %.

4.4.5 Rikastamisen rajat jäähdytyskiteytyksellä

Jos kiteytys tehdään normaalista viherlipeäväkevyydestä, rikastumista rajoittaa lähinnä heikko veden poisto, minkä vuoksi natriumkarbonaatti saostuu epätäydellisesti. Täydellisempi veden poistaminen edellyttäisi jäähdyttämistä jäänmuodostuslämpötila-alueelle, mikä on erittäin alhainen. Lisäksi hyvin alhainen lämpötila näyttää aiheuttavan kloorin jäämistä kiinto-aineeseen, jolloin hyötysuhde huononee. Kiteyttäminen väkevästä lähtölipeästä paransi olennaisesti kloorin rikastumista. Karbonaattisaanto oli myös hyvä, joskaan ei yhtä hyvä kuin haihdutuskiteytyksessä. Rikastumista rajoittaa myös tässä tapauksessa vedenpoisto, jos lämpötilaa ei viedä jäänmuodostusalueelle.

Viskositeetti ei aiheuttanut vaikeuksia jäähdytyskiteytyksessä.

5 EMÄLIUOKSEN JATKOKÄSITTELYPROSESSI

5.1 Yleistä jatkoprosessista

Viherlipeän kiteytyksestä saadun liuososan jatkokäsittelyn ensisijainen tarkoitus on erottaa kalium ja kloori natriumista ja rikistä. Pyritään minimoimaan poistovirran mukana tapahtuvat natrium- ja tarvittaessa rikkihäviöt.

Viherlipeää kiteyttämällä voidaan erottaa suuri osa natriumista karbonaattimuodossa, ja siten rikastaa kalium ja kloori emäliuokseen melko pitkälle. Pelkällä kiteytyksellä ei kuitenkaan saavuteta tyydyttävää rikastumista, ja natrium- ja rikkihäviöt olisivat moninverroin liian suuret, jos tätä virtaa käytettäisiin sellaisenaan kyseisten aineiden poistoon. Lisäksi tällainen jäteliuos ei olisi sijoituskelpoinen. Jonkinlainen emäliuoksen jatkokäsittely on siten tarpeellinen. Viherlipeää kiteyttämällä luodaan kuitenkin hyvä lähtökohta jatkokäsittelyprosessille.

Jatkoprosessi voi perustua poistettavien aineiden erottamiseen saostamalla, jolloin ne poistetaan kiinteässä muodossa, tai niiden pitämiseen liuoksessa, jolloin ne poistetaan liuosmuodossa, ja keittokemikaalit vuorostaan erotetaan kiinteinä aineina. Ensimmäistä tapaa voidaan kutsua saostamisperiaatteeksi ja jälkimmäistä liuosperiaatteeksi. Aikaisemmat prosessit ovat perustuneet saostamisperiaatteeseen (8, 9, 10, 11, 12). Koska näillä menetelmillä ei ole saavutettu riittävää erotuskykyä, tässä tutkimuksessa on keskitytty liuosperiaatteeseen, jossa poistettavat aineet pidetään liuoksessa, ja poistettava virta on liuos. Saostamisperiaatteeseen perustuvissa prosesseissa liuoksen natriumpitoisuus pyritään kasvattamaan mahdollisimman suureksi, jolloin natriumkloridi saostuu mahdollisimman täydellisesti massavaikutuksen lain mukaisesti. Myös kaliumpitoisuutta pyritään nostamaan, jotta saostuisi jokin kaliumsuola, mieluiten kaliumkloridi. Liuoksen poistamiseen perustuvissa prosesseissa pyritään päinvastaiseen suuntaan, eli natriumpitoisuus pyritään saamaan mahdollisimman alhaiseksi, jolloin natriumkloridi säilyy mahdollisimman liukoisena, samalla kun poistovirran mukana tapahtuvat natriumhäviöt minimoidaan. Vastaavasti pyritään nostamaan kaliumpitoisuus mahdollisimman suureksi.

Prosesseissa, jotka tähtäävät kaliumin ja kloridin saostamiseen, pyritään saamaan liuokseen sellaisia anioneja, jotka muodostavat erityisen helppoliukoisia suoloja natriumin kanssa, ja siten kohottamaan natriumpitoisuutta. Jos taas prosessi tähtää liuoksen poistamiseen, pyritään saamaan liuokseen sellaisia anioneja, jotka muodostavat mahdollisimman niukkaliukoisia suoloja natriumin kanssa, mutta mahdollisimman liukoisia suoloja kaliumin kanssa. Joissakin tapauksissa lämpötilan merkitys on suuri, esim. hydroksidin kohdalla alhainen lämpötila suosii kaliumin liukoisuutta, kun taas korkea lämpötila suosii natriumin liukoisuutta.

Prosessin, jossa kalium ja kloori poistetaan liuoksena, primäärinen kysymys on miten poistaa hydroksidi ja sulfidi liuoksesta, näiden muodostaessa helppoliukoisia natriumsuoloja. Hydroksidi voidaan helposti muuttaa karbonaatiksi hiilidioksidin avulla. Sulfidi voidaan poistaa joko muuttamalla se rikkivedyksi, joka poistetaan kaasuna, tai hapettamalla se joksikin muuksi rikin muodoksi. Muuttaminen rikkivedyksi voidaan tehdä hiilidioksidilla, jolloin liuokseen jää vastaava määrä karbonaattia tai vetykarbonaattia. Tähän voidaan käyttää ns. Tampellan prosessia, joka kuvataan tarkemmin alla. Tämän vaihtoehdon haittapuolena on, että jo tuotettu alkali neutraloidaan, ja siten menetetään. Rikki sen sijaan säilyy pelkistettynä, ja siten soodakattilassa

aikaansaatu reduktio voidaan säilyttää. Toinen lähestymistapa on sulfidin hapettaminen, lähinnä ilmalla tai hapella. Tällä tavalla rikki voidaan saada sellaiseen muotoon, että se voidaan erottaa kiteyttämällä, kuten sulfaatti tai tiosulfaatti. Tässä tapauksessa soodakattilassa aikaansaatu reduktio menetetään. Alkalisuus periaatteessa säilyy, mutta jos liuosta käytetään kaliumin ja kloorin poistoon, se menetetään kuitenkin poistovirran mukana. Kolmas mahdollisuus olisi haihduttaa tai jäähdyttää lipeää niin pitkälle, että myös natriumsulfidi saostuu. Se voidaan silloin palauttaa sisäisen alkalintuotannon ohi lipeäkiertoon. Tällöin voitaisiin säilyttää ainakin osa reduktiosta, ja samoin myös osa alkalista.

Natrium- ja kaliumsuolojen liukoisuudet ovat hyvin riippuvaisia lämpötilasta, ja liuoksen Na/K-suhde voi vaihdella melko paljon eri lämpötiloissa. Poistettavassa virrassa tämän suhteen on oltava mahdollisimman pieni, ja siksi toisissa tapauksissa kiteyttäminen jäähdyttämällä voi olla edullisempi, toisissa tapauksissa kiteyttäminen haihduttamalla. Jos kiteytys tehdään haihduttamalla, liuos voidaan myös lopuksi jäähdyttää edullisten olojen aikaansaamiseksi. Kokeissa on mahdollisuuksien mukaan tehty sekä jäähdytys- että haihdutuskiteytystä.

5.2 Eri suolojen liukoisuudet

Viherlipeä on monimutkainen ionien systeemi, jossa liuenneet suolat vaikuttavat hyvin paljon toisiinsa. Siten kunkin suolan liukoisuus on hyvin erilainen kuin jos se olisi yksinään liuoksessa. Tästä huolimatta yksittäisten suolojen liukoisuudet antavat osviittaa siitä, mihin suuntaan on pyrittävä, kun aineita pyritään erottamaan toisistaan. Suolojen liukoisuuteen vaikuttaa voimakkaasti myös lämpötila. Lämpötilariippuvuus on hyvin erilainen eri suoloilla, ja tätä seikkaa voidaan käyttää hyväksi erotuksen tehostamiseksi. Taulukkoon 13 on koottu tutkimuksen kannalta tärkeimpien suolojen liukoisuuksia (13).

Liuosperiaatteeseen sopivia ioneja, jotka muodostavat mahdollisimman niukkaliukoisia suoloja natriumin kanssa, ja siten massavaikutuksen lain mukaisesti pitävät natriumkloridin liukoisuuden mahdollisimman suurena, ovat ennen kaikkea vetykarbonaatti, karbonaatti ja sulfaatti. Vetykarbonaatin erityisenä etuna on, että jokaista liuotettua natriumvety-karbonaattimolekyyliä kohti on liuoksessa ainoastaan yksi natriumioni, kun muilla suoloilla on kaksi. Kun liuos poistetaan tehtaasta, menetetään siten vain puolet niin paljon natriumia moolia kohti kuin muilla suoloilla.

Kaliumin kohdalla pyritään liuosperiaatteella mahdollisimman suureen liukoisuuteen samalla kun natriumin liukoisuus on mahdollisimman pieni. Kaliumin pitää siis muodostaa mahdollisimman liukoinen suola sellaisen anionin kanssa, jonka kanssa natrium muodostaa mahdollisimman niukkaliukoisen suolan. Edullisin anioni olisi taulukon mukaan matalassa lämpötilassa karbonaatti.

Taulukossa 13 esitetyt liukoisuudet on määritetty vaihtelevissa lämpötiloissa, eivätkä ne siten ole täysin vertailukelpoisia. Karkeat suuntaviivat ovat kuitenkin nähtävissä.
Taulukosta 13 käy ilmi, että natriumkloridin liukoisuus riippuu vähemmän lämpötilasta kuin muiden suolojen liukoisuudet. Alhaisissa lämpötiloissa se säilyy kohtuullisen suurena, kun taas natriumvetykarbonaatin, -karbonaatin ja -sulfaatin liukoisuudet ovat pieniä. On siten

Taulukko 13. Eri suolojen liukoisuuksia, grammaa per 100 ml vettä (13).

Suola	Matala lämpötila		Korkea lämpötila	
	g/100g H_2O	T °C	g/100g H2O	T °C
Na_2CO_3	7,1	0	45,5	100
$NaHCO_3$	6,9	0	16,4	60
Na_2SO_4	4,76	0	42,7	100
$Na_2S_2O_3$	50		231	100
Na_2SO_3	12,54	0	28,3	80
Na_2S	15,4	10	57,2	90
NaOH	42	0	347	100
NaCl	35,7	0	39,12	100
K_2CO_3	112	20	156	100
$KHCO_3$	22,4		60	60
K_2SO_4	12	25	24,1	100
$K_2S_2O_3.1/3H_2O$	96,1	0	312	90
$K_2SO_3.2H_20$	100		<100	
KOH	107	15	178	100
KCl	23,8	20	56,7	100

ilmeistä, että edullisia olosuhteita kloorin erottamiseksi voitaisiin saada aikaan muuttamalla anionit näiksi ioneiksi hydroksidin, sulfidin tai esim. tiosulfaatin sijaan, ja viemällä lämpötila alaspäin. Kaliumsuolat ovat yleisesti ottaen liukoisempia kuin natriumsuolat, ja jos sekä natrium että kalium ovat yhtaikaa tasapainossa kiinteiden faasien kanssa, olosuhteet ovat edulliset kaliumin erottamiseksi pienin natriumhäviöin. Näitä näkökohtia on pyritty käyttämään hyväksi jatkoprosessia kehitettäessä.

Jatkoprosessia kehitettäessä pidettiin luvun 4 tuloksien perusteella ensisijaisena vaihtoehtona viherlipeän kiteytystä haihduttamalla, kunnes natriumkarbonaatin joukkoon alkoi saostua muita aineita epäpuhtauksina. Tämän jälkeen pyrittiin muuttamaan anionikoostumusta siten, että liukoisia suoloja muodostavat anionit saataisiin pois, ja tilalle saataisiin karbonaatti ja vetykarbonaatti. Keittokemikaalien, erityisesti natriumin, erottamista pyrittiin saamaan mahdollisimman tehokkaaksi alentamalla lämpötilaa, jolloin erotusolosuhteet yllä kuvatulla tavalla olisivat mahdollisimman edullisia. Erityisenä kiinnostuksen kohteena oli Tampellan prosessi, jolla nämä olosuhteet näyttäisivät toteutuvan parhaiten.

5.3 Tampellan prosessi

5.3.1 Tampellan prosessin yleiskuvaus

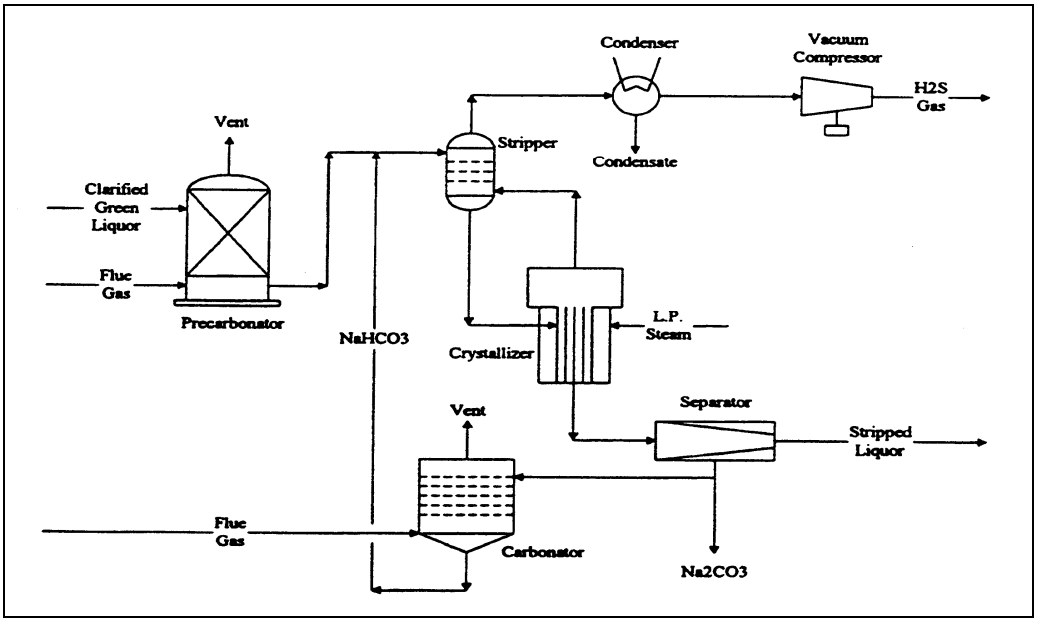
Tampella kehitti 1960-luvulla prosessin, jossa rikkivety erotetaan viherlipeästä alentamalla pH:ta hiilidioksidin avulla, ja strippaamalla muodostunut rikkivety (14). Prosessi perustuu seuraavaan reaktioon:

$$Na_2S + CO_2 + H_2O \rightarrow H_2S + Na_2CO_3$$

Prosessi on kuvattu pääversiossaan kuvassa 11. Teknisessä sovelluksessa reaktio tapahtuu vaiheittain seuraavasti (15):

Esikarbonointi: $2Na_2S + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHS + Na_2CO_3$
Strippaus: $NaHS + NaHCO_3 \rightarrow H_2S + Na_2CO_3$
Karbonointi: $Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3$

Näiden reaktioiden lisäksi hydroksidi neutraloituu, muodostaen vastaavan määrän natrium- tai kaliumkarbonaattia. Lukuisia versioita Tampellan prosessista kehitettiin eri tarkoituksia varten.



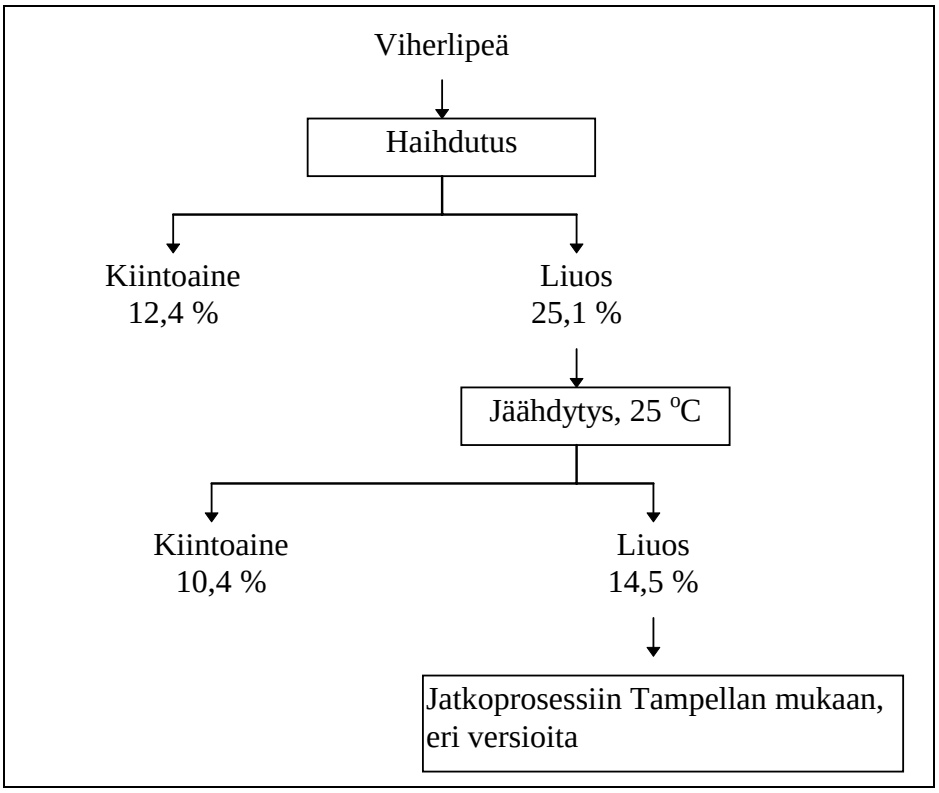
Kuva 11. Tampellan prosessi perusversiossaan (14).

Tampellan prosessi voisi soveltua viherlipeäkiteytyksen emäliuoksen jatkokäsittelyyn siten, että sillä voidaan erottaa sulfidi, samalla kun hydroksidi voidaan muuttaa karbonaatiksi. Rikkivety voidaan ottaa talteen absorboimalla se keitto- tai imeytyslipeään korkeasulfidisen lipeän valmistamiseksi. Siitä voidaan myös tehdä polysulfidia. Rikkivety voidaan myös käyttää rikkihapon tuottamiseen. Lisäksi se tarjoaa mahdollisuuden säätää tehtaan sulfiditeettia, sillä tässä virrassa rikki on erillään natriumista. Koska sekä sulfidi että hydroksidi vaihtuvat karbonaatiksi, prosessilla voidaan myös nostaa natriumkarbonaattisaantoa.

5.3.2 Lähtöliuoksen valmistaminen

Jatkokäsittelyprosessia varten kiteytettiin viherlipeää haihduttamalla 80 ^{o}C:ssa, kunnes jäljellä oleva liuoksen määrä oli n. 25 % alkuperäisestä. Koska Tampellan prosessin alkuvaiheessa

lämpötila on alhainen (20 - 40 ^{o}C), liuos jäähdytettiin 25 ^{o}C:een. Tähän lämpötilaan voidaan teknisessä mittakaavassa helposti päästä paisuttamalla. Tällöin saostui lisää kideainesta. Nestettä oli tämän jälkeen jäljellä 14,5 % alkuperäisestä. Jäähdytys on edullinen keino parantaa karbonaattisaantoa, samalla kun saadaan lämpötila säädetyksi Tampellan prosessia varten. Lähtöliuoksen valmistamisen vuokaavio on esitetty kuvassa 12. Liuoksen analyysitulokset on esitetty taulukossa 14.



Kuva 12. Lähtöliuoksen valmistaminen Tampellan prosessia varten.

Esikarbonointivaihe suoritettiin johtamalla hiilidioksidia liuoksen läpi, kunnes pH oli muuttunut lähtötasosta 13,8 tasolle 9,9. Natriumhydroksidi ja sulfidista muodostuva hydroksidi oli tällöin likimain neutraloitu. pH muuttui vain hyvin hitaasti tämän jälkeen. pH:n nihkeä muuttuminen tällä alueella johtui siitä, että ionipari HCO_3^- - CO_3^{2-} puskuroi liuoksen.

Esikarbonointivaiheessa saostui runsaasti natriumkarbonaattia. Tämä poikkesi Tampellan prosessin normaalista toteutuksesta. Se johtui siitä, että emäliuos oli paljon väkevämpi kuin tavanomainen viherlipeä, joka normaalisti viedään Tampellan prosessin karbonointivaiheeseen. Haihdutuskiteytyksessä natriumhydroksidi ja -sulfidi rikastuvat emäliuokseen, ja saavuttavat suuren pitoisuuden. Esikarbonoinnissa natriumhydroksidi ja sulfidin hydrolyysissä syntyvä hydroksidi karbonoituvat, ja niistä muodostuu natriumkarbonaattia. Syntyvä natriumkarbonaattimäärä on niin suuri, että liukoisuus ylitetään, ja aine saostuu. Tältä osin on käytettävä Tampellan prosessin muunnelmaa, jossa tämä asia ei tuota teknisiä ongelmia.

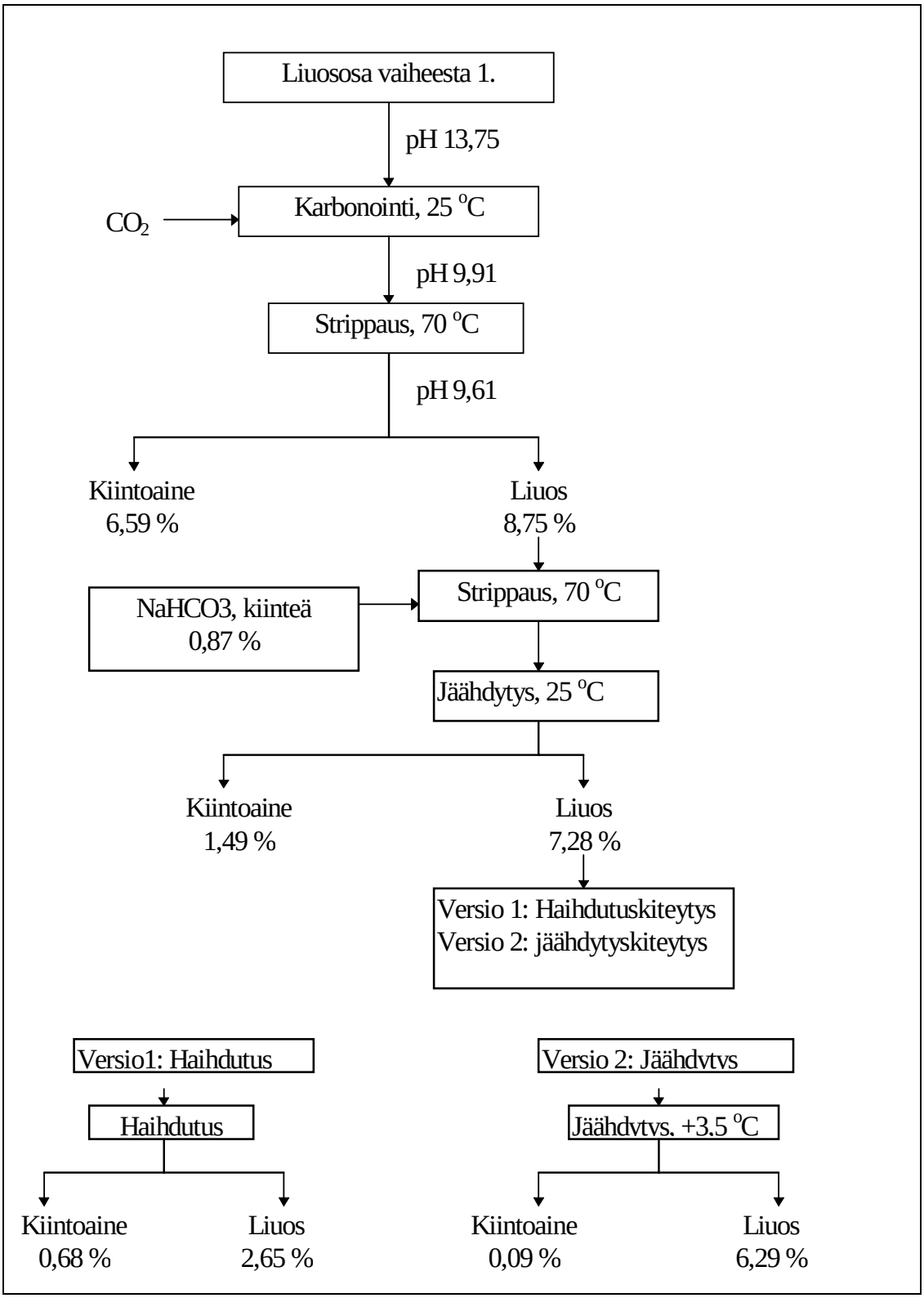
5.3.3 Tampellan prosessi kiinteän natriumkarbonaatin kierrätyksellä

Tampellan prosessissa strippaus tehdään natriumvetykarbonaattiliuoksella tai kiinteällä natriuvetykarbonaatilla. Jos se lisätään liuosmuodossa, syntyy suuri laimennus, sillä aineen liukoisuus on verraten pieni. Kaliumin- ja kloorinpoistoprosessissa tämä on epäedullista, sillä kun liuos myöhemmin viedään kiteytykseen, tämä vesimäärä on haihdutettava. Jotta laimentamista ei tapahtuisi, strippaus tehtiin kokeessa kiinteällä natriumvetykarbonaatilla. Käytetty prosessikaavio on esitetty kuvassa 13.

Prosessista tehtyjen analyysien tulokset on koottu taulukkoon 14.

Taulukko 14. Tampellan prosessin mukaisesti käsitellyn lipeän analyysitulokset.

Vaihe	Jäljellä oleva liuos-määrä	Pitoisuudet, g/kg					
	%	Na	K	Cl	CO3	SO4	S_{tot}
Lähtölipeä	100	77,8	7,69	0,850	56,3	1,30	21,8
Haihdutus+jäähdytys	14,5	105,2	42,5	5,17	26,9	6,36	47,1
Esikarbonointi, stripp.	8,75	72,7	44,2	4,81	94,1	6,94	18,3
$NaHCO_3$-strippaus	8,81	82,1	42,9	5,53	97,1	5,24	12,2
Jäähdytys 25 ^oC	7,28	72,5	46,8	5,05	99,1	5,97	-
Versio 1, haihdutus	2,65	85,7	69,6	6,84	127	10,71	17,3
Versio 2, jäähdytys	6,29	73,0	45,6	5,45	100	5,81	12,6



Kuva 13. Tampellan prosessiin perustuvien kokeiden vuokaaviot.

Tuloksien perusteella lasketut rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhde on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15. Tampellan prosessilla saadut kaliumin ja kloorin rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhde.

Vaihe	Rikastumiskerroin		Natriumhäviösuhde	
	K	Cl	Na/K	Na/Cl
Lähtölipeä	1	1	10,1	91,5
Haihdutus, jäähdytys 25°C	3,50	3,85	2,47	20,3
Esikarbonointi, stripp.	4,80	4,72	1,64	15,1
$NaHCO_3$-strippaus	4,28	4,99	1,91	14,8
Jäähdytys 25 °C	5,01	4,88	1,55	14,4
Versio 1:Haihdutus	5,89	5,23	1,23	12,5
Versio 2: jäähdytys	4,89	5,29	1,60	13,4

Natriumvetykarbonaattistrippauksessa kaliumin rikastumiskerroin väheni johtuen siitä, että natriumia lisättiin liuokseen.

Rikastumiskertoimet osoittavat, että Tampellan prosessilla voidaan niitä nostaa merkittävästi siitä tasosta, joka on saavutettavissa pelkällä haihdutuskiteytyksellä. Taulukosta 15 käy ilmi, että jos poistovirtana käytetään liuosta, joka saadaan strippauksesta ja joka on jäähdytetty 25 °C:een, jokaista kiloa kaliumia kohti, joka poistetaan, menetetään 1,55 kg natriumia. Kloorin kohdalla menetetään kuitenkin enemmän, noin 14,4 kg. Tämäkään määrä ei ole kohtuuton, mutta olisi luonnollisesti edullisempaa jos se olisi pienempi.

Prosessin tehostamiseksi edelleen kokeiltiin yllä kuvatuilla kokeilla aikaansaadun liuoksen haihdutus- ja jäähdytyskiteytystä versioiden 1 ja 2 mukaisesti. Haihdutuskiteytyksessä poistettiin vettä, kunnes jäljellä oli enää 2,65 % alkuperäisestä nestemäärästä. Tässä vaiheessa kiteytyi edelleen ainesta. Haihdutuskiteytyksellä kaliumin sekä rikastumiskerroin että natriumhäviösuhde paranivat merkittävästi. Taulukon 15 perusteella voidaan haihdutus-kiteytyksen kohdalla todeta, että jokaista poistettavaa kaliumkiloa kohti poistuu myös 1,23 kiloa natriumia. Määrä ei vaikuta kovinkaan suurelta. Kloorin kohdalla natriummenetys on selvästi suurempi. Jokaista poistettavaa kloorikiloa kohti menetettäisiin toistakymmentä kiloa natriumia. Kloorin rikastumiskerroin parani, joskaan ei yhtä paljon kuin kaliumin.

Jäähdytyskiteytyksessä lämpötila laskettiin +3 °C:een. Veden poisto ei ole jäähdytyksessä yhtä tehokas, ellei lämpötilaa viedä niin alas, että jää kiteytyy, sillä veden ainoa poistotie on sitoutuminen kidevedeksi. Jäljellä oleva liuosmäärä jää siten suuremmaksi kuin haihdutuskiteytyksessä. Liuoksen määrä on kuitenkin tässä vaiheessa jo niin pieni, että jäähdyttäminen jäänmuodostusalueelle ei enää ole epärealistista. Kaliumin rikastumiskerroin väheni jonkin verran, mutta kloorin kohdalla se nousi tähänastisista kokeista parhaimmalle tasolle. Natriumhäviösuhde oli sekä kaliumin että kloorin kohdalla jonkin verran heikompi kuin haihdutuskitetyksellä, kun päinvastaista olisi ollut odotettavissa liukoisuustietojen perusteella.

Natriumhäviösuhde jää sekä haihdutus- että jäähdytyskiteytyksellä erityisesti kloorin kohdalla suuremmaksi kuin mitä liukoisuustietojen perusteella voitaisiin odottaa. Tämä voi johtua siitä, että kyllästystasoa ei ole vielä kloorin kohdalla saavutettu. Toinen mahdollinen syy on se, että liuokseen rikastuu myös tiosulfaattia, joka muodostaa hyvin liukoisen natriumsuolan, minkä

vuoksi natriumpitoisuus säilyy suurena, mikä vuorostaan vähentää natriumkloridin liukoisuutta. Tiosulfaattia on normaalisti viherlipeässä, ja sen suuren liukoisuuden vuoksi se rikastuu kloorin tavoin.

Taulukossa 16 on esitetty prosessin hyötysuhde, karbonaattisaanto ja natriumpalautus-%. Kokeissa saatu hyötysuhde oli kloorin osalta liian alhainen. Erityisesti loppukäsittely haihduttamalla vei hyötysuhteen liian alhaiseksi. Tuloksista ei käy selvästi ilmi, onko kokeissa saavutettu natriumkloridin kyllästymistä, vai johtuvatko kloridihäviöt siitä, että kiintoaineen mukana seuraa nestettä. Joka tapauksessa epätäydellinen erotus on varmuudella vähintään osittainen syy. Hyvin toimivassa prosessissa erotusta olisi tehostettava esim. pesemällä kiteet, ja/tai kierrättämällä kiintoaine takaisin aikaisempaan vaiheeseen. Kiteiden tehokas erottaminen nesteestä on siten mahdollisissa jatkokokeissa keskeinen tutkimuksen aihe.

Taulukko 16. Hyötysuhde, karbonaattisaanto ja Na-palautus-%.

Vaihe	Hyötysuhde		Karbonaat-ti-saanto	Na-palautus-%
	K	Cl	%	%
Lähtölipeä	100	100	0	0
Haihdutus, jäähdytys 25 ^{o}C	80,2	88,2	93,1	80,4
Esikarbonointi, stripp.	50,3	49,5	120	91,8
$NaHCO_3$-strippaus	49,1	57,4	(128)*	90,7
Jäähdytys 25 ^{o}C	45,0	43,9	(144)*	93,1
Versio 1, haihdutus	24,0	21,3	(150)*	97,1
Versio 2, jäähdytys	37,9	41,0	(145)*	94,0

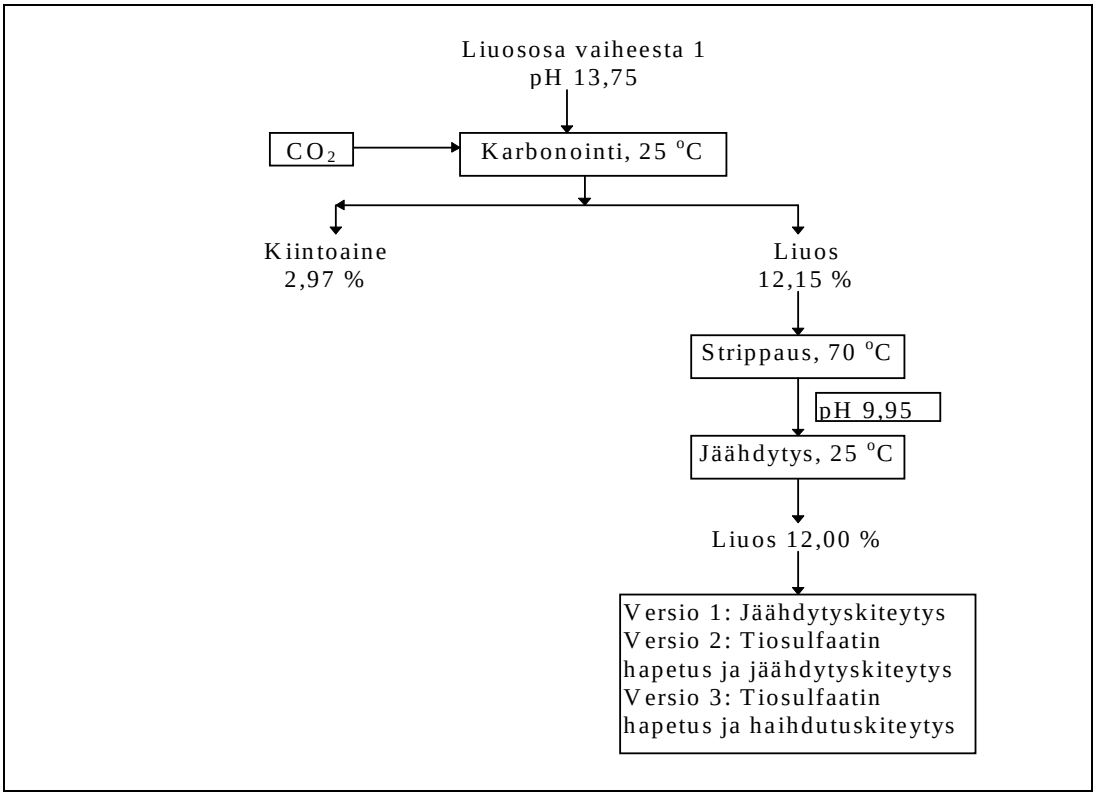
* NaHCO3 lisätty

Karbonaattisaanto ylittää Tampellan prosessissa 100 %:in, johtuen siitä, että viherlipeän hydroksidi ja sulfidi muutetaan karbonaatiksi. Voidaan katsoa, että sisäisen alkalintuotannon kannalta Tampellan prosessi nostaa viherlipeänkiteytysprosessin saantoa.

5.3.4 Tampellan prosessi ilman kiinteän natriumkarbonaatin kierrätystä

Tampellan prosessin perusversiossa kiteytetty natriumkarbonaatti kierrätetään, ja mikä lisää natriumin osuutta alkalimetallivirrassa, jolloin rikastumiskerroin liuoksessa muuttuu huonompaan suuntaan. Kyseessä on vain sisäinen kierto, ja sama määrä natriumkarbonaattia kiteytetään ja erotetaan myöhemmin, jolloin rikastumiskerroin palautuu entiselleen. Karbonaatin kiteytyksessä tavoitellaan kuitenkin rikastumiskertoimen kohoamista, ja tämä hyöty jää tältä osin pois. Lisää karbonaattia kiteytetään tosin pois, mutta natriumin kierrätys aiheuttaa kuitenkin taka-askeleen. Tampellan prosessi on myös olemassa versiona, jossa emäliuos karbonoidaan sellaisenaan, eli natriumvetykarbonaatti valmistetaan liuoksessa muiden suolojen läsnollessa (16). Tässä versiossa taka-askelta ei synny, palautusvirran ollessa samanlainen kuin muu emäliuos rikastumiskertoimien suhteen. Tätä vaihtoehtoa kokeiltiin kuvassa 14 esitetyn vuokaavion mukaisesti. Liuoksen loppukäsittely tapahtui kolmen vaihtoehdon mukaan. Ensimmäisessä versiossa tehtiin suora jäähdytyskiteytys. Toisessa ja kolmannessa versiossa liuos hapetettiin, tar-

koituksena muuttaa tiosulfaatti sulfaatiksi. Yhtenä mahdollisena rikastumista rajoittavana tekijänä pidettiin tiosulfaattia, joka on hyvin liukoinen, ja joka voi ylläpitää suurta natriumpitoisuutta, muiden natriumsuolojen, mm. natriumkloridin, saostuessa ensin. Muuttamalla tiosulfaatti sulfaatiksi pyrittiin saamaan aikaan niukka-liukoisempi suola, joka olisi helpommin erotettavissa kiteyttämällä, jolloin suolojen saostumisjärjestys muuttuisi. Hapetus olisi teollisessa mittakaavassa tehtävä happikaasulla, mutta tässä kokeessa käytettiin käytännön yksinkertaisuuden vuoksi vetyperoksidia, joka hapettaa tiosulfaatin vastaavalla tavalla. Vuokaaviot on esitetty kuvassa 15.



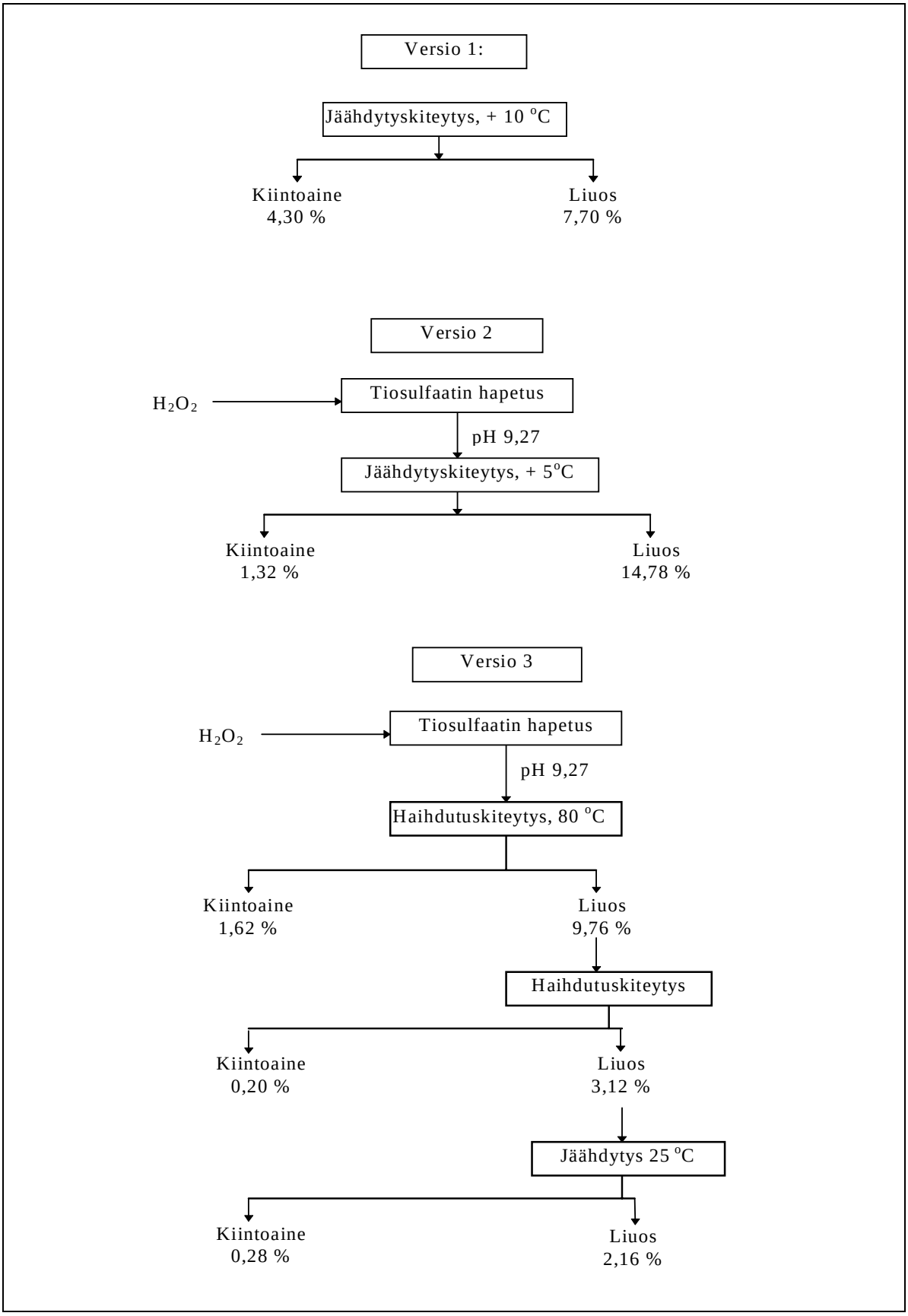
Kuva 14. Kokeet Tampellan prosessilla ilman kiinteän natriumkarbonaatin kierrätystä.

Kokeissa saadut tulokset on koottu taulukkoon 17.

Taulukko 17. Emäliuoksen analyysitulokset.

Vaihe	Jäljellä oleva liuosmäärä	Pitoisuudet, g/kg					
	%	Na	K	Cl	CO3	SO4	S2O3
Lähtölipeä	100	77,8	7,69	0,850	56,3	1,30	-
Haihdutus, jäähdytys 25°C	14,5	105,2	42,5	5,17	26,9	6,36	19,6
Karbonointi, strippaus	12,00	90,9	44,2	5,50	98,8	22,5	54,2
Versio 1, jäähdytyskit.	7,70	69,2	62,3	6,50	78,5	-	69,5
Versio 2, hapetus, jäähd.	14,78	57,3	34,7	3,90	-	76,7	2,1
Versio 3, hapetus, haihd.	9,76	78,3	44,0	5,20	-	105	3,2

"	3,12	93,2	42,0	6,89	-	111	-
" , jäähd 25 °C	2,16	88,5	32,6	6,58	-	97	-



Kuva 15. Emäliuoksen loppukäsittely, eri versiot.

Rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhde on esitetty taulukossa 18. Sekä kaliumin että kloorin rikastumiskerrointa pystyttiin nostamaan tällä ratkaisulla. Parhaimmat tulokset saatiin prosessiversiolla 1, jossa kertoimet nousivat merkittävästi siitä tasosta, mikä oli saavutettavisssa pelkällä viherlipeän kiteytyksellä. Jokaista kaliumkiloa kohden, joka poistetaan, menetetään vain runsas kilo natriumia. Jokaista poistettavaa kloorikiloa kohden menetetään kuitenkin noin 10 kg natriumia.

Taulukko 18. Rikastumiskerroin ja natriumhäviösuhde.

Vaihe	Rikastumiskerroin		Natriumhäviösuhde	
	K	Cl	Na/K	Na/Cl
Lähtölipeä	1	1	10,1	91,5
Haihdutus, jäähdytys 25°C	3,50	3,85	2,47	20,3
Karbonointi, strippaus	4,05	4,56	2,06	16,5
Versio 1, jäähdytyskit.	6,30	5,95	1,11	10,6
Versio 2, hapetus, jäähd.	4,78	4,86	1,65	14,7
Versio 3, hapetus, haihd.	4,52	4,84	1,78	15,0
"	3,82	5,66	2,22	13,5
"	3,25	5,92	2,71	13,4

Prosessin hyötysuhde säilyi parempana kuin kiinteää natriumkarbonaattia kierrätettäessä. Hyötysuhde, karbonaattisaanto ja Na-palautaus-% on esitetty taulukossa 19. Kloorin kohdalla hyötysuhde jäi kuitenkin odotettua alhaisemmalle tasolle. Se olisi siksi kohotettava esim. kiteiden suihkupesulla tai kiteytetyn aineksen kierrätyksellä.

Taulukko 19. Hyötysuhde, karbonaattisaanto ja Na-palautus-%

Vaihe	Hyötysuhde %		Karbonaatti-saanto*	Na-palautus
	K	Cl	%	%
Lähtölipeä	100	100	0	0
Haihdutus, jäähdytys 25°C	80,2	88,2	93,1	80,4
Karbonointi,strippaus	68,9	77,7	102	86,0
Versio 1, jäähdytyskit.	62,4	58,9	-	93,2
Versio 2, hapetus, jäähd.	66,6	67,9	-	89,1
Versio 3, hapetus, haihd.	55,8	59,8	-	90,2
"	17,0	25,3	-	96,3
"	9,2	16,7	-	97,5

Versiossa 3, jossa konsentrointi tapahtui haihduttamalla, pH nousi, johtuen siitä, että natriumvetykarbonaatti hajosi hiilidioksidiksi ja natriumkarbonaatiksi. Tämä vie liukoisuussuhteet epä-

edulliseen suuntaan, natriumkarbonaatin ollessa liukoisempi kuin natriumvetykarbonaatti. Tämä lienee syy siihen, että kaliumin ja kloridin rikastumiskertoimet heikkenivät haihdutuksen edetessä. Koska vetykarbonaatti-ioni säilyy jäähdytyskiteytyksessä, tämä menetelmä johtaa parempiin liukoisuussuhteisiin ja suurempiin rikastumiskertoimiin ja pienempiin natriumhäviösuhteisiin. Jäähdytyskiteytys on siten tuloksista päätellen edullisempi tapa erottaa kalium ja kloori Tampellan prosessin jälkeen. Natriumin palautus-% nousee melko korkealle tasolle tätä prosessia käytettäessä.

5.4 Sulfidin hapettaminen tiosulfaatiksi ilmalla

Sen sijaan että sulfidi poistetaan rikkivetynä, se voidaan hapettaa tiosulfaatiksi, ja erottaa sen jälkeen kiteyttämällä. Jos hapetus suoritetaan ilmalla, rikki ei hapetu sulfaatiksi asti, vaan lopputuote on pääasiallisesti tiosulfaattia. Hapettuminen tapahtuu seuraavan reaktion mukaisesti (17):

$$2Na_2S + 2O_2 + H_2O \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH$$

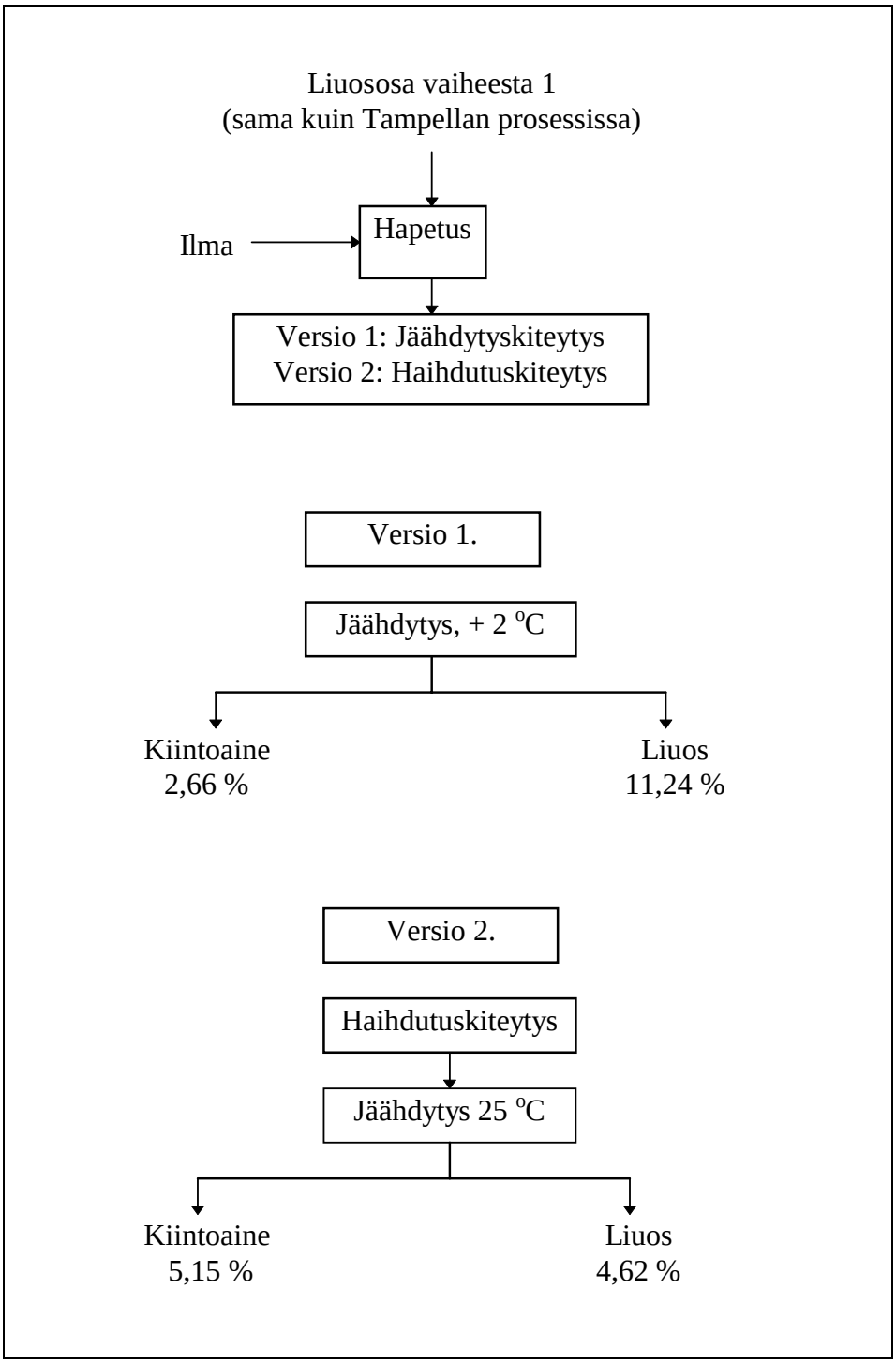
Päinvastoin kuin Tampellan prosessissa, soodakattilassa aikaansaatu rikin reduktio menetetään tässä prosessissa. Alkali sen sijaan säilyy, mutta sitä on tässä tapauksessa vaikea hyödyntää, jos poistoprosessi perustuu liuosperiaatteeseen, jossa liuos on poistettava virta. Reaktion mukaan syntyy uutta natriumhydroksidia, mutta koska sulfidi, joka myös on alkalinen, häviää samanaikaisesti, ei voida varsinaisesti puhua lisäalkalin syntymisestä.

Kohdassa 5.2.2 valmistettua emäliuosta (sama kuin se jota käytettiin Tampellan prosessin kokeissa) hapetettiin johtamalla ilmaa sen läpi 90 ^{o}C:ssa. Tämän jälkeen kokeiltiin sekä jäähdytyskiteytystä että haihdutuskiteytystä. Prosessikaaviot on esitetty kuvassa 16.

Analyysitulokset on koottu taulukkoon 20. Tulokset osoittavat, että vaikka jäähdytyskiteytyksellä saavutettiin kohtuullisen suuri klooripitoisuus, haihdutuskiteytys johti kaikkein suurimpaan pitoisuuteen. Pitoisuus oli 19 kertaa suurmpi kuin alkuperäisessä viherlipeässä, kun haihdutus vietiin niin pitkälle, että liuoksesta oli jäjellä 4,62 %. Tiosulfaattipitoisuus nousi varsin suureksi.

Taulukko 20. Hapetus ilmalla ja jatkokiteytys.

Vaihe	Jäjellä oleva liuosmäärä	Pitoisuudet g/kg			
	%	Na	K	Cl	$S_2O_3^{2-}$
Lähtölipeä	100	77,8	7,69	0,850	-
Haihdutus, jäähdytys 25°C	14,5	105,2	42,5	5,17	19,6
Hapetuksen jälkeen	14,25	106	43,3	5,17	37,9
Jäähdytyskiteytys	11,24	98,3	44,7	5,90	46,7
Haihdutuskiteytys	4,62	122	83,5	16,3	118,3



Kuva 16. Prosessikaavio kokeille, joissa sulfidi hapetettiin ilmalla.

Taulukossa 21 on kokeessa saavutetut rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhteet. Kuten taulukosta käy ilmi, kloorin rikastumiskerroin nousi haihdutuskiteytyksellä vastoin odotuksia erittäin korkealle tasolle. Rikastumiskerroin oli paras tähänastisissa kokeissa. Natrium-häviösuhde oli vastaavasti kaikkein edullisin. Jäähdytyskiteytyksellä saavutettiin kohtuullinen kloorin rikastumiskerroin, mutta se jäi kuitenkin huonommaksi kuin Tampellan prosessilla saavutettu. Kaliumin rikastumiskerroin jäi huonommaksi kuin Tampellan prosessilla, samoin kuin natriumhä-

viösuhde. Kaliumin kohdalla tämä ei kuitenkaan ole kriittinen seikka, sillä jos poistetaan tarvittava kloorimäärä, samalla poistuu myös tarpeeksi kaliumia.

Taulukko 21. Rikastumiskertoimet ja natriumhäviösuhteet.

Vaihe	Rikastumiskerroin		Natriumhäviösuhde	
	K	Cl	K	Cl
Lähtölipeä	1	1	10,1	91,5
Haihdutus, jäähdytys 25°C	3,50	3,85	2,47	20,3
Hapetuksen jälkeen	3,52	3,80	2,46	20,6
Versio 1, jäähdytys	3,84	4,58	2,20	16,7
Versio 2, haihdutus	5,22	9,20	1,46	7,5

Hyötysuhde kasvoi kloorin kohdalla erityisen edulliseksi haihdutuskiteytyksessä. Tuloksien mukaan kideosaan ei olisi jäänyt klooria lainkaan, vaan kaikki olisi rikastunut liuokseen. Kaliumin hyötysuhde jäi huonommaksi, mutta kuten aikaisemmin on mainittu, tällä ei ole merkitystä. Jäähdytyskiteytyksellä kaliumin hyötysuhde oli myös hyvä. Natriumin palautus oli parempi haihdutuskiteytyksellä kuin jäähdytyskiteytyksellä.

Vastoin odotuksia prosessi, jossa sulfidi hapetetaan ilmalla, nousi kaikkein tehokkaimmaksi kloorin poistoprosessiksi. Prosessin haittapuolena Tampellan prosessiin verrattuna on kuitenkin, että rikkivedyn käyttömahdollisuudet jäävät pois.

Taulukko 22. Hyötysuhde, karbonaattisaanto ja natriumin palautusprosentti.

Vaihe	Hyötysuhde		Karbonaatti-saanto	Na-palautus
	K	Cl	%	%
Lähtölipeä	100	100	0	0
Haihdutus, jäähdytys 25°C	80,2	88,2	93,1	80,4
Hapetuksen jälkeen	81,7	88,2	-	80,2
Versio 1, jäähdytys	65,3	78,0	-	85,8
Versio 2, haihdutus	50,2	88,4	-	92,8

5.5 Jatkoprosessivaihtoehtojen vertailu

Eräänä jatkoprosessivaihtoehtona voidaan pitää sitä, missä haihdutusta vain jatketaan sen jälkeen, kun kiteytys sisäistä alkalintuotantoa varten on keskeytetty. Jatketussa kiteytyksessä saostuu natriumsulfidia, joka näin voidaan viedä takaisin lipeäkiertoon, ja hyödyntää eri tavoin. Kiteytynyt sulfidi saadaan talteen, ja näin voidaan osittain säilyttää soodakattilassa aikaansaatu rikin reduktio. Natriumhydroksidi ei tuhoudu, vaan säilyy liuoksessa, mutta kun liuosta käytetään poistovirtana, se menetetään kuitenkin. Tässä vaihtoehdossa rikastumiskertoimet jäävät verraten alhaisiksi ja natriumhäviösuhteet suuriksi. Jäljellä olevan liuosmäärän lähestyessä loppumistaan, rikastumiskertoimet kasvavat kohtuullisiksi, mutta prosessin hyötysuhde laskee no-

peasti liian alhaiselle tasolle. Lisäksi prosessista ei synny sijoituskelpoista jätettä. Liuos on varsin alkalinen ja sulfidipitoinen, ja siksi jonkinlainen jatkokäsittely on joka tapauksessa välttämätön.

Tampellan prosessia käytettäessä menetetään viherlipeän alkali, sillä se neutraloituu hiilidioksidin vaikutuksesta. Rikin reduktio sen sijaan säilyy, eli rikki pysyy sulfidimuodossa. Rikkivetykaasu on vapaa alkalimetalleista ja muista ioneista, ja sitä voidaan siten hyödyntää useisiin eri hyötytarkoituksiin, kuten korkeasulfidisen lipeän valmistukseen, rikkihapon tuotantoon. Oheishyödyt ovat siten tällä prosessilla suuret. Lisäksi prosessi nostaa viherlipeän kiteytyksen karbonaattisaantoa. Liuoksen hydroksidi ja sulfidi vaihtuvat karbonaatiksi, jota siten saadaan enemmän kuin mitä alkuperäinen viherlipeä sisälsi. Sen hyödyntäminen edellyttää kuitenkin riittävää puhtautta.

Kokeilluista Tampellan prosessin variaatioista vaihtoehto, jossa ei käytetty kiinteän kiteytetyn natriumkarbonaatin kierrätystä, oli edullisempi. Natriumkarbonaattikiteiden kierrätyksestä seuraa, että alkalimetallivirran natriumin osuus kasvaa, mikä vaikuttaa heikentävästi rikastumiskertoimiin ja natriumhäviösuhteisiin. Jos emäliuos karbonoidaan sellaisenaan natriumvetykarbonaatin tuottamiseksi, ja kierrätetään strippaukseen, natriumin osuus alkalimetallivirrassa ei kasva, ja tätä kielteistä vaikutusta ei synny. Tällä tavalla saavutetut rikastumiskertoimet olivat myös paremmat.

Sulfidin hapettamisprosessissa soodakattilassa aikaansaatu reduktio menetetään. Samalla Tampellan prosessin hyödyt, eli rikkivedyn käyttömahdollisuudet, jäävät pois. Alkalisuus säilyy itse prosessissa, ja jopa kasvaa sitä kautta, että sulfidi vaihtuu hydroksidiksi. Hyöty jää kuitenkin saamatta, kun liuosta käytetään poistovirtana. Lisäksi jäteliuos ei ole sellaisenaan sijoituskelpoinen, vaan hydroksidi on poistettava ensin. Jos tämä tehdään karbonoimalla hiilidioksidilla, saadaan kuitenkin uutta karbonaattia, ja karbonaattisaanto kasvaa vastaavasti kuin Tampellan prosessilla. Päätarkoitustaan varten, s.o. kloorinpoisto, prosessi oli kuitenkin paras kaikista kokeilluista vaihtoehdoista.

Eri päävaihtoehtojen loppukäsittelyiksi kokeiltiin jäähdytyskiteytystä ja haihdutuskiteytystä. Jäähdytyskiteytyksen pitäisi liukoisuustietojen perusteella antaa parempi kloorin rikastumiskerroin kuin haihdutuskiteytys. Näin ei kuitenkaan tuloksien perusteella aina tapahtunut. Monissa kokeissa haihdutuskiteytyksellä saavutettiin parempi kerroin kuin jäähdytyskiteytyksellä. Erityisen selvästi näin tapahtui sulfidin hapettamisprosessissa. Tulokset viittaavat siihen, että matalassa lämpötilassa tapahtuva kiteytys tuottaa kidemuotoja, jotka sitovat kloridia suuremmassa määrin kuin korkeassa lämpötilassa muodostuneet kiteet, joko sulkeumina tai kiderakenteeseen sitoutuneina epäpuhtauksina. Liian pitkälle viety haihdutus johti kuitenkin nopeasti hyötysuhteen laskemiseen. Jäähdytyskiteytyksessä vettä poistuu liuoksessa ainoastaan vähäisessä määrin, ja liuostilavuus jää siten suuremmaksi.

6 KITEYTYKSEEN JOHDETTAVAN VIRRAN SUURUUDEN ARVIOINTI

Kierroiltaan suljetussa sellutehtaassa päivittäin kaliumin- ja kloorinpoistoprosessissa käsiteltävän lipeän määrän on oltava niin suuri, että sen sisältämä kaliumin ja kloorin määrä on vähintään yhtä suuri kuin päivittäinen nettosisäänotto, johon on vielä lisättävä se määrä, joka tarvi-

taan kompensoimaan sitä, ettei prosessin hyötysuhde ole 100 %. Tämä lipeämäärä riippuu aineiden pitoisuuksista. Pitoisuuksien kasvaessa poistoprosessien tehokkuus kasvaa, ja käsiteltävät määrät pienenevät. Matalien pitoisuustasojen ylläpitäminen tulee kalliimmaksi käsiteltävien ainemäärien kasvaessa. Keskeinen kysymys on siten, miten alhainen taso halutaan ylläpitää. Kirjallisuudessa on löydettävissä tietoja haitallisesta tai hyväksyttävästä klooritasosta. Cantonin tehtaassa saavutettiin lentotuhkan käsittelyyn perustuvalla CRP-prosessilla klooritaso n. 2,5 g/l valkolipeässä kun 80 % valkaisun alkupään suodoksista kierrätettiin. Tätä pidettiin hyväksyttävänä tasona (18). Tranin mukaan soodakattilan tukkeutuminen on vähäistä, jos klooripitoisuus on alle 0,5 paino-% mustalipeän kuiva-aineesta, mikä vastaa n. 2,2 g/l viherlipeässä (2). Jotta viherlipeän kiteytykseen perustuva prosessi olisi tyydyttävä, olisi saavutettava vähintään tämä taso, ja mieluiten vielä alhaisempi. Tässä työssä otettiin tavoitteeksi taso 1,0 g/l viherlipeässä.

Kaliumin päälähteenä on puu. Se on noin 100 kertaa merkittävämpi kuin seuraava lähde (3). Määrä on Warnquistin mukaan n. 1,2 kg/ADt, (19) ja Ulmgren et al. mukaan 0,3 - 0,8 kg/ADt. Eräiden tietojen mukaan hakkeen kaliumpitoisuus on 400 - 600 mg/kg (20), mikä vastaa n. 0,8 - 1,2 kg/ADt. Keitaanniemen mukaan tehdashakkeen kaliumpitoisuus on 465 mg/kg (mäntyhake) ja 616 mg/kg (koivuhake), mikä vastaa n. 0,93 kg/ADt ja 1,23 kg/ADt. Poistotarve on karkeasti ottaen sama kuin hakkeen mukana tuleva määrä. Käsiteltävä lipeämäärä on siten kohtuullisen helposti arvioitavissa. Kloorin kohdalla arviointi on vaikeampaa. Tiedot sekä kloorin tulovirroista että menovirroista ovat epävarmempia. Hakkeen klooripitoisuudesta raportoiduissa tiedoissa on vaihtelua, ja pitoisuudet riippuvat puulajista, kasvualustasta ja mahdollisesta uitosta merivedessä. Lisäksi ostokemikaaleissa on klooria epäpuhtautena, ja pitoisuuksissa on vaihtelua. Ulosmenovirrat, erityisesti savukaasut, ovat vaikeasti mitattavia täsmällisesti ja edustavasti. Kloorin pitoisuus savukaasuissa riippuu sulfiditeetista ja soodakattilan kuormituksesta. Kierroiltaan suljetussa ECF-tehtaassa dominoiva tulovirta on kierrätettävät valkaisusuodokset, joiden pitoisuuksia ei voida ennakoida tarkasti.

Taulukossa 23 on esitetty arvio kloorin kertymisestä kierroiltaan suljettuun tehtaaseen kahdessa tapauksessa: TCF-tehdas ja ECFz-tehdas, jossa käytetään klooridioksidiniukkaa valkaisua. Klooridioksidiniukkaa ECFz-valkaisua on viime aikoina tutkittu siinä tarkoituksessa, että kloorin tulo kierroiltaan suljettuun tehtaaseen voitaisiin minimoida, ilman että massan laatu heikkenee (21, 22). Tuloksien mukaan klooridioksidin käyttöä voidaan vähentää jopa tasolle 5 - 12 kg/ADt aktiiviklooriksi laskettuna ilman että ECF-valkaisun etuja TCF-valkaisuun verrattuna merkittävästi menetetään. Klooriksi laskettuna määrä vastaa 1,9 - 4,6 kg/ADt. Taulukossa esitetty arvio perustuu sisäiseen alkalintuotantoon, jossa ostonatriumhydroksidin osuus on niin pieni, ettei se aiheuta merkittävää klooritulovirtaa epäpuhtauden muodossa. Tavanomaisen ECF-tehtaan kloorinkäyttö on niin suurta, ettei sen sulkemista ole ajateltavissa ilman kloorinpoistoa valkaisuvesistä ennen näiden kierrättämistä tehtaaseen. Siksi sitä ei ole otettu mukaan tarkasteluun.

Kaksi edullisinta tässä tutkimuksessa esille saatua prosessivaihtoehtoa olivat Tampellan prosessi ilman kiinteän natriumkarbonaatin kierrätystä, jossa viimeisenä vaiheena on jäähdytyskiteytys, ja sulfidin hapettaminen tiosulfaatiksi ilmalla viimeisen vaiheen ollessa haihdutuskiteytys. Näiden prosessien poistotehokkuus kaliumpitoisuustasolla 9 g/l jaklooripitoi-suustasolla 1 g/l viherlipeässä on esitetty taulukossa 24.

Taulukko 23. Arvio kloorin kertymisestä kierroiltaan suljettuun sellutehtaaseen. TCF-valkaisu ja klooridioksidiniukka ECFz-valkaisu.

		TCF-tehdas	ECFz-tehdas
		kg/ADt	kg/ADt
Tulovirrat	Hake	0,7 (1	0,7 (1
	Valkaisuveden kierrätys	-	1,9 - 4,6
Menovirrat	Savukaasut, hiukkaset	0,23(2	0,23(2
	Massa	0,02(3	n. 0,1(3
Kertymä		0,45	2,3 - 5,0

1) Warnquist (19) Ulmgren et al mukaan määrä on 0,3 - 0,8 kg/ADt.
2) Ahlström, M. Kottila (1978) (5)
3) KCL, julkaisemattomia analyysituloksia.

Vertailemalla poistotehokkuutta kertymiseen tai poistotarpeeseen, voidaan arvioida minkä suuruista lipeämäärää olisi käsiteltävä kalium- ja klooritaseen hallitsemiseksi. On kuitenkin otettava huomioon, että suurella todennäköisyydellä voidaan saavuttaa parempi hyötysuhde, kuin mitä tämän työn puitteissa on saavutettu. Tähänastiset työt ovat tähdänneet eri prosessivaihtoehtojen soveltuvuuden kartoittamiseen, ja mahdollisuuksia parempaan optimointiin on selvästi olemassa. Kloorin kohdalla esim. voidaan todennäköisesti parantaa hyötysuhdetta pesemällä erotettu kideaines, tai kierrättämällä viimeisten kiteytysvaiheiden kiintoaine aikaisempaan vaiheeseen.

Taulukko 24. Kahden parhaimman prosessivaihtoehdon kaliumin ja kloorin poistotehokkuus, kiloa per kuutiometri kiteytykseen vietyä viherlipeää, tasolla K 9 g/l ja Cl 1,0 g/l.

Prosessi	Kalium kg K/m^3 v.l.	Kloori kg Cl/m^3 v.l.
Tampella+jäähdytyskiteytys	5,62	0,59
Sulfidin hapetus+haihdutuskiteytys	4,52	0,88

Käsiteltävää lipeämäärää arvioitaessa on otettava huomioon, kumpi prosessi vaatii suuremman määrän, sisäinen alkalintuotanto vai kaliumin ja kloorin poisto. Toivottavin tapaus olisi se, että kiteytyslaitteisto voitaisiin mitoittaa sisäisen alkalintuotannon mukaan. Silloin kaliumin ja kloorin poisto ei aiheuttaisi itse kiteytyksen osalta lisäinvestointeja tai käyttökustannuksia. Tästä seuraa kuitenkin, että sisäinen alkalintuotanto määräisi sen klooritason, joka olisi mahdollinen saavuttaa.

Ryhamin mukaan (23) tarvittava natriumhydroksidin määrä olisi 30 kg NaOH/ADt. Välttilän ja Pekkalan mukaan (24, 25) sisäisesti tuotetun alkalin määrän tarve olisi 64 kg/ADt. Jos viherlipeän kiteytykseen viedään luvussa 4 kuvattu lipeä, jonka karbonaattipitoisuus on 56,3 g/kg, mikä vastaa 116,9 g/l natriumkarbonaattia, ja kiteytyksen saanto on kohdan 4 mukaan n. 95

%, sisäiseen alkalituotantoon tarvittava viherlipeän määrä olisi 90 % kaustisiteetillä 0,848 m^3/ADt (64 kg NaOH vastaa 84,79 kg Na_2CO_3).

Taulukossa 25 on esitetty kaliumtaseen hallitsemiseksi käsiteltävät viherlipeämäärät kahdella parhaimmalla prosessivaihtoehdolla havupuulla ja lehtipuulla. Kaliumille määrä on laskettu erikseen havu- ja lehtipuulle (mänty ja koivu). Kloorille määrä on laskettu TCF- ja klooridioksidiniukkaa ECF-valkaisua käyttävälle tehtaalle. Kaliumin kertymisen laskenta-perusteeksi on otettu 0,9 kg/ADt havupuulle ja 1,2 kg/ADt lehtipuulle.

Taulukosta käy ilmi, että kaliumin poisto voitaisiin toteuttaa melko pientä viherlipeämäärää käsittelemällä. Kaliumin poisto vaatii pienempää lipeämäärää kuin sisäinen alkalintuotanto, ja olisi siten helposti toteutettavissa tämän ohella. Jos prosessi mitoitetaan sisäisen alkalin tuotannon mukaan, se johtaisi kaliumpitoisuuden vähenemiseen lipeäkierrossa.

Taulukko 25. Kaliumtaseen hallitsemiseksi käsiteltävät viherlipeämäärät kahdella parhaimmalla prosessivaihtoehdolla havupuulla ja lehtipuulla.

Raaka-aine	Kaliumin poistotarve	Teor. vähimmäis-lipeämäärä	Tampella + jäähdytyskiteytys Hyötysuhde 62,4 %	Hapetus ilmalla+ haihdutuskiteytys Hyötysuhde 50,2 %
	kg/ADt	m^3/ADt	m^3/ADt	m^3/ADt
Havupuu	0,9	0,099	0,160	0,198
Lehtipuu	1,2	0,133	0,213	0,264

Taulukko 26. Klooritaseen hallitsemiseksi käsiteltävät viherlipeämäärät kahdella parhaimmalla prosessivaihtoehdolla TCF-tehtaalle ja klooridioksidiniukkaa ECFz-valkaisua käyttävälle tehtaalle.

Valkaisu	Kloorin poistotarve	Teor. vähimmäis-lipeämäärä	Tampella + jäähdytyskiteytys Hyötysuhde 58,9 %	Hapetus ilmalla+ haihdutuskiteytys Hyötysuhde 88,4 %
	kg/ADt	m^3/ADt	m^3/ADt	m^3/ADt
TCF	0,45	0,450	0,763	0,508
ECFz	2,3 - 5,0	2,3 - 5,0	3,9 - 8,5	2,6 - 5,7

Kloorinpoisto vaatisi TCF-tehtaassa jo kohtalaisen suurta viherlipeämäärän käsittelemistä, jos pitoisuus lipeässä halutaan pitää tasolla 1 g/l. Määrä olisi kuitenkin pienempi kuin sisäisen alkalintuotannon vaatima määrä. Hyvä klooritaso voitaisiin siten ylläpitää mitoittamalla prosessi sisäisen alkalintuotannon mukaan. ECFz-tehtaassa, vaikka käytetään klooridioksidi-niukkaa valkaisua, käsiteltävä lipeämäärä kasvaa kohtuuttoman suureksi. Tason 1 g/l ylläpitäminen viherlipeässä vaatisi parhaimmassakin tapauksessa että yli puolet lipeävirrasta käsitteltäisiin. Huonoimmassa tapauksessa ei edes koko lipeävirran käsitteleminen riittäisi.

ECFz-tehtaassa klooripitoisuuden olisi siten noustava, jotta prosessi saavuttaisi riittävän poistotehokkuuden. Taulukossa 27 on esitetty prosessien poistokapasiteetti käsiteltyä lipeä-määrää kohti, kun klooripitoisuuden annetaan nousta eri tasoille.

Taulukosta käy ilmi, että jos lipeän klooripitoisuuden annetaan nousta tasolle 4 g/l, Tampellan prosessiin perustuva menetelmä voisi juuri ja juuri parhaimmassa tapauksessa riittää klooridioksidiniukkaa valkaisua käyttävän ECF-tehtaan klooritaseen ylläpitämiseen käsittelemällä 1 m^3 lipeää/ADt. Käsittelemällä 2 m^3 lipeää/ADt poistotehokkuus riittäisi jo melko hyvin. Tällainen klooritaso on kuitenkin jo niin suuri, että soodakattilan tukkeutumisen varaa on ilmeinen. Sulfidin hapettamiseen perustuva prosessi voisi parhaimmassa tapauksessa riittää jos pitoisuuden annetaan nousta tasolle 3 g/l. Klooripitoisuuden nousu vaikuttaisi todennäköisesti myös muiden poistoteiden tehostumiseen, joten poistotarve ei välttämättä nouse aivan samassa suhteessa kuin kloorin sisääntulovirta tehtaaseen kasvaa.

Taulukko 27. Prosessien kloorinpoistotehokkuus klooripitoisuuden noustessa.

Klooritaso viherlipeässä	Teoreettisesti maksimaalinen poisto	Tampella + jäähdytyskiteytys Hyötysuhde 58,9 %	Hapetus ilmalla+ haihdutuskiteytys Hyötysuhde 88,4 %
g/l	kg Cl/m^3 lipeää	kg Cl/m^3 lipeää	kg Cl/m^3 lipeää
1	1,00	0,59	0,88
2	2,00	1,18	1,77
3	3,00	1,77	2,65
4	4,00	2,36	3,54

On otettava huomioon, että molemmat prosessivaihtoehdot nostavat natriumkarbonaattisaantoa. Siten sisäisen alkalitarpeen tyydyttämiseen voidaan tarvita pienempää viherlipeämäärää. Tämä kuitenkin edellyttää, että kaliumin- ja kloorinpoistoprosessista saatu karbonaatti on riittävän puhdasta sisäistä alkalintuotantoa varten. Tehdyissä kokeissa puhtaus ei ole vaikuttanut riittävältä, mutta on todennäköistä, että puhtautta voidaan parantaa pesemällä tai kierrättämällä kideaines.

7 JÄTTEIDEN LAATU JA SIJOITUSMAHDOLLISUUDET

Tehtaasta poistettava kalium- ja kloorijäte ei saa sisältää sellaisia haitallisia aineita kuin esim. sulfidi tai hydroksidi, riippumatta siitä, onko sijoituspaikka jätevesi, kaatopaikka tai lannoite. Se ei myöskään saa sisältää hajuhaittoja aiheuttavia aineita, kuten erilaiset rikkiyhdisteet. Lisäksi on jätteen sijoituksessa otettava huomioon sijoituspaikan kyky ottaa vastaan jätettä ilman että siitä aiheutuu häiriöitä. Kloori esimerkiksi voidaan hyvin sijoittaa meriveteen, mutta sisävesistöihin sijoitettavaksi se ei sovellu. Kalium vuorostaan sopii hyvin lannoitteeksi, mutta kloori on ainakin suurina määrinä haitallinen lannoitteissa.

Kuorikattilan tuhkan palauttamista metsään on tutkittu jo kauan, mm. erässä VTT:n projektissa vuosina 1993 - 1998 (26). Tuhka rakeistetaan levittämistä varten. Se on hyvin kaliumpitoi-

nen, ja lipeäkierrosta poistettu kalium soveltuisi todennäköisesti hyvin lisättäväksi tähän. Kalium on lannoitteessa arvoaine, ja se toisi lisäarvoa tuhkalannoitteeseen. Sen kierrätys takaisin metsään toteutuisi silloin luonnollisella tavalla. Lisäksi syntyisi uusi tulonlähde tehtaalle, joskin se ei ole kovinkaan suuri. Kloori soveltuisi ECFz-tehtaan tapauksessa raaka-aineeksi klooridioksidin valmistukseen, jolloin myös sen kierto toteutuisi. TCF-tehtaan kohdalla kloori on sijoitettava jonnekin muualle. Luonnollinen sijoituspaikka olisi meri, jos sille ei löydy käyttöä raaka-aineeksi johonkin tarkoitukseen.

Viherlipeän kiteytykseen perustuvassa kaliumin ja kloorin poistoprosessissa jätteeseen jää vääjäämättä sulfidia tai muita rikkiyhdisteitä, jollei prosessiin sisälly jotakin hapettavaa vaihetta. Hapettavalla käsittelyllä voidaan kuitenkin muuttaa sulfidi, polysulfidi, tiosulfaatti, sulfiitti ja mahdolliset esim. sulan liuotukseen käytettyjen prosessivesien mukana tulleet orgaaniset rikkiyhdisteet sulfaatiksi, joka ei jätteessä ole haitallinen. Sen lisäksi että natriumin erottamista kaliumista ja kloorista voidaan tehostaa muuttamalla rikki sulfaatiksi, hapettaminen on siten perusteltu myös jätteen sijoituskelpoisuuden kannalta. Siten Tampellan prosessin jälkeen on tarkoituksenmukaista sijoittaa happea käyttävä hapetusvaihe.

Tampellan prosessin eräänä etuna on myös hydroksidin neutralointi. Viherlipeän kiteytyksestä tulevassa emäliuoksessa on runsaasti hydroksidia, joka on peräisin laihavalkolipeästä ja sulasta. Jotta jäteliuos olisi sijoituskelpoinen, tämä hydroksidi on neutraloitava, ja se tapahtuu tehokkaasti ja ilman kemikaalikustannuksia Tampellan prosessissa.

8 PROSESSIEN VERTAILU LENTOTUHKAN KÄSITTELYYN

Joukko kaliumin ja kloorin poistoprosesseja on kehitetty, jotka perustuvat lentotuhkan käsittelyyn eri tavoin. Lentotuhka liuotetaan veteen tai kierrätettyyn emäliuokseen, ja käsitellään sen jälkeen kiteyttämällä, ionivaihdolla, elektrolyysillä, sähködialyysillä tai neste-nesteuutolla. Teollisessa käytössä tai valmiit siihen tarjolla olevat prosessit perustuvat pääasiassa kiteytykseen tai ionivaihtoon. Tällaisia ovat MacMillan Bloedel Salt Removal Process (SRP), Champion International Corporationin Chloride Removal Process (CRP), Ahlstromin Ash Recrystallization Process (ARC), Eka Chemicalsin Precipitator Dust Recovery process (PDR), jotka ovat kiteytysprosesseja, ja Eco-tec:in Precipitator Dust Purification-prosessi (PDP), joka on ionivaihtoprosessi. SRP-prosessi toimii suurissa klooripitoisuuksissa, n. 24 g/l klooria valkolipeässä, ja sitä on pidetty kalliina ja vaikeasti ohjattavana (27). CRP-prosessi on ollut käytössä Champion International Corporationissa Cantonissa, North Carolina, vuodesta 1996. Tehdas tuottaa ECF-sellua, ja kloorikuorma olisi siten hyvin suuri jos kaikki vedet kierrätettäisiin, mutta sulkemisasteen ilmoitetaan olevan n. 80 %, ja prosessi toimii vain toisella tehtaan kahdesta kuitulinjasta (18). ARC-prosessia on koeajettu tehdasmittakaavassa, ja se on siten melko käyttövalmis, mutta pitkäaikainen käyttökokemus tässä vaiheessa puuttuu (5). Eka Chemicalsin prosessia ei liene teollisesti käytetty. Kaikki prosessit PDP-prosessia lukuunottamatta perustuvat kuitenkin hyvin suoraviivaiseen haihdutuskiteytykseen ja kiteiden erottamiseen, jotka ovat sinänsä hyvin tunnettua teknologiaa, eikä sen toteuttamisessa liene mitään suuria vaikeuksia. PDP-prosessia on kehitetty Papricanin myötävaikutuksella, ja sitä on testattu pilot-mittakaavassa. Siinä käytetty ionivaihtotekniikka on sinänsä vanha, mutta sovellus lentotuhkan käsittelyyn on uusi (28).

Lentotuhkaan perustuvien prosessien poistotehoa rajoittaa lähinnä se, että tuhkaa ei muodostu enempää kuin noin 120 kg/ADt. Kun klooritaso lipeäkierrossa on alhainen, kuten esim. tämän tutkimuksen tavoitetaso 1 g/l viherlipeässä, pitoisuus on myös alhainen lentotuhkassa, rikastumisesta huolimatta. Rikastumiskerroin voi kuitenkin olla melko suuri. Se oli tässä työssä käytetyssä materiaalissa harvinaisen suuri, 6,08. Pitoisuus lentotuhkassa oli 8,1 g/kg, alkuperäisen pitoisuuden ollessa viherlipeässä 0,42 g/l. Kiertojen sulkeminen olisi kuitenkin johtanut pitoisuuden nousuun. Kirjallisuustietojen perusteella (5) voidaan arvioida miten suuri rikastumiskerroin olisi ollut samassa tehtaassa ja samoissa ajo-oloissa, jos klooripitoisuus viherlipeässä olisi noussut tavoitetasolle 1 g/l. Kerroin olisi silloin ollut 4,8. Tämä vastaa klooripitoisuutta 15,2 g/kg lentotuhkassa. Jos koko lentotuhkavirta käsiteltäisiin (120 kg/ADt), klooria voisi teoriassa poistaa maksimaalisesti 1,82 kg/ADt (hyötysuhde 100 %). Jos klooritaso lipeässä kasvaa, sen pitoisuus lentotuhkassa myös kasvaa, mutta ei kuitenkaan suorassa suhteessa. Kloorin rikastumiskerroin on suurimmillaan kun klooripitoisuus lipeässä on alhainen, ja heikkenee pitoisuuden kasvaessa (5). Viherlipeän kiteytykseen perustuvassa prosessissa maksimaalista kloorimäärää, joka on mahdollista poistaa, rajoittaa samalla tavalla lipeän klooripitoisuus. Jos kiteytykseen johdettavan viherlipeän klooripitoisuus on 1 g/l, ja sellutonnia kohti käsitellään esim. 1 m^3 lipeää, voidaan poistaa korkeintaan 1 kg klooria /ADt. Viherlipeän kiteytyksessä voidaan kuitenkin vapaasti vaihdella kiteytykseen otettavaa määrää. Sitä rajoittavat energia- ja laitekustannukset, jotka kasvavat suuriksi, jos määrää kasvatetaan. Jos koko lipeämäärä vietäisiin kiteytykseen, maksimaalinen kloorimäärä, jota voitaisiin poistaa pitoisuustasolla 1 g/l, olisi noin 4 kg /ADt. Jos hyvin suurta osaa lipeävirrasta halutaan käsitellä, olisi edullisempaa käyttää sulan uuttoon perustuvaa prosessia, kuten esim. Ebara-prosessia (29). Tässä prosessissa sula liuotetaan vain osittain, jolloin natriumkarbonaatti voidaan erottaa paljon pienemmällä veden haihdutuksella kuin viherlipeää kiteyttämällä. Tämä merkitsee kuitenkin melko suurta muutosta kemikaalien talteenottoprosessiin, ja kynnys tällaisen prosessin käyttöönottoon on korkeampi.

Lentotuhkan liuottamiseen on käytettävä karkeasti noin 3 osaa vettä yhtä lentotuhkaosaa kohti (30, 27, 28). Koko lentotuhkavirran käsitteleminen vaatii näin ollen n. 360 l/ADt vesimäärän, joka mainittujen prosessien mukaan on haihdutettava (Huom. myös PDP-ionivaihtoprosessissa lentotuhkan liuottamiseen käytetty vesi on haihdutettava!). Viherlipeän kiteytykseen perustuvassa prosessissa haihdutettava vesimäärä olisi huomattavan paljon suurempi. ks. taulukko 28. Huomattavaa on kuitenkin, että tähän sisältyy sisäinen natriumhydroksidin tuotanto, samoin kuin eri tarkoituksiin käytettävän rikkivedyn tuotanto. Toisin sanoen, viherlipeän kiteytykseen perustuvassa prosessissa on käytettävä enemmän energiaa, mutta samalla saadaan myös enemmän vastinetta energiankäytölle. Kun lentotuhkan käsittelyssä saadaan hyötynä pelkästään kloorin ja kaliumin poisto, viherlipeän käsittelyllä saadaan kloorin ja kaliumin poiston lisäksi myös tehtaan tarvitsema natriumhydroksidi, ja lisäksi korkeasulfidisen lipeän tai polysulfidilipeän tarjoamat edut. Lisäksi saadaan mahdollisuus tuottaa myös valkaisun tarvitsema rikkihappo tehtaan sisäisesti. Voidaan myös tarkastella asiaa siten, että kloorin ja kaliumin poistoprosessi on sisäisen alkalintuotannon jatke, ja kiteytyksestä saatu emäliuos on prosessin lähtökohta. Tässä tapauksessa lähtöaineena on liuos, joka rikastumisen suhteen on lähellä lentotuhkaa.

Ionivaihtoteknikkaan perustuvalla PDP-prosessilla voidaan poistaa klooria, muttei merkittävissä määrin kaliumia. Kloori kiinnittyy hartsiin natriumkloridimuodossa, ja poistuu eluentin mukana, mutta kaliumista vain hyvin pieni osa poistuu (27). PDP-prosessi ei siten yksin riitä kierroiltaan suljetun tehtaan alkalisuolataseiden ylläpitämiseen, vaan se on yhdistettävä jonkin toisen prosessin kanssa. Voidaan ajatella, että se yhdistettäisiin viherlipeän kiteytykseen, joka

vuorostaan on erityisen tehokas kaliumin poistamisessa. Yhdistetty prosessi vaatisi suhteellisen suuria investointeja, mutta sen kloorinpoistokapasiteetti riittäisi myös klooridioksidiniukkaa ECF-valkaisua käyttävän tehtaan kloori- ja kaliumtaseen hallitsemiseen.

Taulukossa 28 on eri prosessien tunnusarvoja. Prosessien vertailua vaikeuttaa se, ettei tietoja ole löydettävissä samasta valkolipeän klooritasosta. Klooritason muuttuessa lipeäkierrossa myös lentotuhkan klooripitoisuus muuttuu. Arvoja ei myöskään voida laskea samaa klooritasoa vastaaviksi, sillä lentotuhkan klooripitoisuus on riippuvainen myös muista tekijöistä, kuten soodakattilan ajo-olot ja sulfiditeetti. Rikastumiskertoimet vaihtelevat melko laajasti (5). Luotettavaa ja tarkkaa vertailua ei siten pystytä tekemään kirjallisuustietojen perusteella. Taulukossa 28 prosesseja on verrattu siten, että kirjallisuudessa ilmoitettujen tehokkuusarvojen perusteella (CRP, ARC, PDR) (5, 28, 31, 32, 33, 18) on laskettu eri periaatteisiin perustuvien prosessien suoritusarvoja sille tehtaalle, jonka lipeää on käytetty tässä työssä, klooripitoisuuden ollessa tasolla 1 g/l viherlipeässä. Lentotuhkan klooripitoisuus on laskettu lipeän tätä klooritasoa vastaavaksi. Tällä tavalla eri prosesseja on laskennallisesti voitu verrata keskenään samoissa ajo-oloissa.

Lentotuhkan liuottaminen ja kiteyttäminen on hyvin samankaltainen eri prosessiversioina. Taulukossa olevat arvot perustuvat siihen, että koko lentotuhkamäärä käsitellään. Viherlipeän kiteytyksen kohdalla on laskettu lipeämäärän käsittelyä, joka vastaa 64 kg NaOH:n tuottamista.

Taulukko 28. Eri periaatteisiin perustuvien kloorinpoistoprosessien vertailu, kun klooripitoisuus viherlipeässä on 1 g/l. Lentotuhkakäsittelyn maks. teor. poistokapasiteetti 1,82 kg/ADt.

Prosessi	Käsitelty liuosmäärä l/ADt	Poistokapasiteetti kg/ADt	Haihdutettava vesimäärä kg/ADt	Muu hyöty tai haitta
Lentotuhkan liuotus ja kiteytys	n. 480	1,64	n. 360	-
Lentotuhkan liuotus ja ionivaihto	n. 480	1,68 - 1,79	307	Ei kaliuminpoistoa
Viherlipeän kiteytys Tampella	848	0,499	640	Sisäinen alkalintuotanto NaOH 64 kg/ADt + H_2S (H2SO4, polysulfidi y.m)
Viherlipeän kiteytys Sulfidin hapetus	848	0,750	640	Sisäinen alkalintuotanto NaOH 64 kg/ADt

Voidaan todeta, että lentotuhkan käsittely jää edelleen tehokkaammaksi kloorinpoistoprosessiksi. Kyseisellä lipeäkoostumuksella kierroiltaan suljetun TCF-tehtaan klooritaseen ylläpitämiseksi riittäisi jos käsiteltäisiin vain noin 1/3 lentotuhkavirrasta. Haihdutettavan veden määrä olisi silloin ainoastaan 120 l/ADt. Viherlipeän klooripitoisuus pysyisi silloin tasolla 1 g/l. Viherlipeän kiteytyksellä pystytään kuitenkin myös tasa-painottamaan TCF-tehtaan kloorin kertymistä, ja pitämään klooripitoisuus viherlipeässä tasolla 1 g/l. Haihdutettavan veden määrä on huomattavan paljon suurempi, mutta samalla saadaan myös tehtaan tarvitsema natri-

umhydroksidi tuotettua tehtaan sisäisesti, ja ennen kaikkea, pystytään ylläpitämään tehtaan natriumtase. Jos käytetään jatkoprosessina versiota, joka perustuu Tampellan prosessiin, saadaan myös rikkivedyn tuomat edut, kuten mahdollisuus tuottaa rikkihappoa tehtaan sisäisesti, valmistaa korkeasulfidista imeytyslipeää tai polysulfidia, tai säätää tehtaan sulfiditeettia. Jos käytetään sulfidin hapetukseen perustuvaa vaihtoehtoa, rikkivedyn tuomat edut jäävät pois, mutta sisäinen alkalintuotanto voidaan toteuttaa.

Lentotuhkan liuottaminen ja käsitteleminen ionivaihdolla poistaisi kloorin kaikkein tehokkaimmin, kuitenkin ero saman liuoksen kiteyttämiseen ei olisi kovin suuri.

Klooridioksidiniukan ECFz-tehtaan klooritasetta ei pystytä ylläpitämään lentotuhkan käsittelyllä eikä viherlipeän kiteytyksellä ilman että annetaan klooripitoisuuden nousta tasosta 1 g/l. Jos klooripitoisuuden annetaan nousta, lentotuhkan käsittely saavuttaa melko pian riittävän poistokyvyn. On kuitenkin huomattava, että kloorin rikastuminen lentotuhkaan heikkenee lipeän klooripitoisuuden noustessa (5).

Prosesseissa syntyvä natriumhäviö on esitetty taulukossa 29. Lentotuhkan liuotuksen ja kiteytyskäsittelyn Na-palautusprosentti on epäedullisin, mutta natriumhäviö jää kuitenkin

Taulukko 29. Eri prosessivaihtoehtojen aiheuttama natriumhäviö.

Prosessi	Na-palautus %	Na-häviö kg/ADt	Na-häviösuhde Na/K	Na-häviösuhde Na/Cl
Lentotuhkan liuotus ja kiteytys	80	6,7	2,67(1	6,3(1
Lentotuhkan liuotus ja ionivaihto	95 - 99	1,7 - 0,3	10,1	1,3
Viherlipeän kiteytys Tampella	93,2	5,28	1,11	10,6
Viherlipeän kiteytys Sulfidin hapetus	92,8	5,59	1,46	7,5

1) PDR-prosessi

kohtuulliseksi siksi, että käsiteltävä ainemäärä on pienempi kuin viherlipeän kiteytyksessä, kloorin ollessa paremmin rikastunut prosessin lähtömateriaalissa. Ionivaihtoon perustuva lentotuhkan käsittelyprosessi on natriumhäviöiden suhteen ylivoimainen, ja massatonnia kohden lasketut häviöt ovat erittäin pienet. Kun otetaan huomioon, että TCF-tehtaan kloorin tasapainottamiseen tarvitsisi käsitellä ainoastaan alle kolmasosa lentotuhkasta, natriumhäviöt jäisivät erittäin pieniksi. Huono kaliuminpoisto olisi tämän vaihtoehdon heikkous, sillä kaliuminpoistokyky on lähes olematon. Viherlipeän kiteytyksellä saadaan jonkin verran suurempi natriumin palautus-% kuin lentotuhkan käsittelyllä, ionivaihtokäsittelyä lukuun-ottamatta, ja tämän ansiosta natriumhäviöt tasoittuvat melko pitkälle lentotuhkakäsittelyyn nähden. Lentotuhkavirran osittainen käsittely veisi tilanteen jossain määrin lentotuhkaprosessin eduksi.

Natriumhäviösuhde on energian käytön ohella ehkä tärkein prosessin arviointikriteeri, sillä se kertoo suoraan miten paljon natriumia menetetään poistettua kloori- tai kaliumkiloa kohti.

Voidaan todeta, että viherlipeän kiteytys sulfidin hapetuksella saavutti lähes saman tason kuin lentotuhkan liuotus- ja kiteytyskäsittely. Tampellan prosessilla häviö jäi lievästi suuremmaksi. On kuitenkin otettava huomioon, että viherlipeän kiteytysprosesseissa on vielä runsaasti parannusmahdollisuuksia. Esitetyt luvut edustavat vain ensimmäisten alustavien kokeiden tuloksia.

Kaliumin osalta viherlipeän käsittelyllä saavutettiin parhaimmat natriumhäviösuhteet. Viherlipeän kiteytys on tästä päätellen tehokkain kaliuminpoistoprosessi.

Lentotuhkan käsittelyyn perustuvissa prosesseissa natriumsulfaatti on palautettava lipeäkiertoon, ja tämä tehdään mainituissa prosesseissa viemällä liuos tai kiinteä kideaines mustalipeähaihduttamoon. On kiinnitettävä erityistä huomiota siihen, miten ja missä kohdassa tämä tehdään. Jos natriumsulfaatti on mukana, kun mustalipeän kuiva-ainepitoisuus nousee tasolle, missä alkaa saostua burkeiittia, syntyvä burkeiitin määrä kasvaa, ja tästä voi seurata kerrostumamuodostuksen lisääntymistä mustalipeähaihduttamon lämpöpinnoille.

Kaliuminpoisto tapahtuu sekä lentotuhkan käsittelyllä että viherlipeän käsittelyllä niin tehokkaasti, että sitä tapahtuu riittävästi kloorinpoiston ohella, ionivaihtotekniikkaa lukuunottamatta. Molemmat prosessit johtaisivat kaliumpitoisuuden laskuun lipeäkierrossa, jos prosessi mitoitetaan kloorinpoistotarpeen mukaan. Kaliumtasolla 9 g/l viherlipeän kiteytysprosessin hyötysuhdeluvut eivät kuvaa suorituskykyä täysin oikein, sillä kiteytetyn natriumkarbonaatin sekaan saostuu kaliumkarbonaattia. Tätä kautta kalium palaa lipeäkiertoon. Tästä seuraa että hyötysuhdeluvut ovat suhteellisen alhaisia. Prosessin käyttö johtaisi kuitenkin kaliumpitoisuuden vähenemiseen, jolloin kaliumkarbonaatin saostuminen natriumkarbonaatin joukkoon vähenisi. Tästä seuraisi, että hyötysuhde vähitellen nousisi. Poistuva kaliummäärä ei kuitenkaan kasvaisi, vaan vähenisi sen jälkeen kun saostuminen lakkaisi. Kaliumpitoisuus lipeäkierrossa asettuisi vähitellen tasolle, joka vastaisi sen tulovirtaa tehtaaseen.

Taulukossa 30 on yhteenvetona arvio prosessien hyvistä ja huonoista puolista. Investointikustannuksia on tämän työn puitteissa voitu arvioida vain hyvin pinnallisesti. Ionivaihtoprosessia lukuunottamatta prosessit vaativat kiteytyslaitteistoa, ja ovat siten siltä osin samansuuntaisia. Viherlipeän kiteytysprosessit käsittelisivät suurempaa liuosmäärää, ja olisivat siten suurempia, mutta niillä tuotettaisiin samanaikaisesti lipeää tehtaan sisäisesti. Tampellan prosessiin kuuluu strippaus- ja karbonointilaitteisto, joista syntyy lisäkustannuksia lentotuhkan käsittelyyn verrattuna. Sulfidin hapettaminen vaatii valkolipeän hapetuksen tapaista reaktoria, josta vastaavasti muodostuu kustannuksia. Ionivaihtoprosessi lienee halvin, koska se ei edellytä kiteytyslaitteistoa, ja ionivaihtolaitteisto on melko pieni ja yksinkertainen. Prosessista saatava hyöty on kuitenkin myös pienin mm. kaliuminpoiston puuttuessa. Prosessi edellyttää myös lentotuhkaliuoksen suodatusta ennen ionivaihtimia. Tämän prosessin teollinen kypsyysaste on myös puutteellinen.

Taulukko 30. Arvio lentotuhkan käsittelyyn ja viherlipeän kiteytykseen perustuvien prosessien hyvistä ja huonoista puolista.

Tekijä	Lentotuhka Liuotus+kit.	Lentotuhka Liuotus+ioniv.	Viherlip. kit. ja Tampella	Viherlip. kit. ja sulf. hap.
Ivestointikustannukset	+	++	-	-
Energiantarve	+	+	-	-

Kloorinpoistokapasiteetti	+	+	-	-
Kaliuminpoistokapasiteetti	+	--	++	++
Sisäinen alkalintuotanto	-	-	+	+
Korkeasulf. lipeän tuotanto	-	-	+	-
Polysulfidin tuotanto	-	-	+	-
Sis. rikkihapon tuotantomahdoll.	-	-	+	-
Sulfiditeetin säätömahdollisuus	-	-	+	-
Natriumin palautus	+	++	+	+
Teollinen käyttökypsyys	+ (1	-	+(2	+(3

1) Championin tehdas (18)
2) Tampellan laitteisto (sulfiittitehtaat, cross-recoverysovellukset)
3) Valkolipeän hapetuslaitteisto

9 PROSESSIEN INTEGROINTI TEHTAASEEN

Sisäisen alkalintuotannon ja kaliumin- ja kloorinpoistoprosessien vaatima laitteisto koostuu ensisijaisesti kiteytyslaitteistosta kiintoaineen erotusvarustuksineen, ja jatkoprosessin edellyttämästä Tampella-laitteistosta tai hapetuslaitteistosta. Jatkoprosessiin liittyy vastaavasti kiintoaineen erotuslaitteisto. Olemassa olevien prosessikonseptien mukaan viherlipeän kiteytyksen erotuslaitteisto on rumpusuodin (34), mutta vastaavissa prosesseissa on myös käytetty selkeytystä ja linkousta (35). Jatkoprosessissa sakka on ominaisuuksiltaan erilainen, ja se voi asettaa erilaisia vaatimuksia erotustekniikkaan. Lämpötilaväli, missä kiteytyminen tapahtuu, on joissakin tapauksissa pienempi, ja lämpötilatoleranssit ovat siten pienempiä. Tämä saattaa tehdä rumpusuodattimen epätarkoituksenmukaiseksi. Linkous saattaa olla edullisempi ratkaisu. Parhaimman vaihtoehdon selvittäminen on osa prosessien teknistä toteutusta. Sisäinen alkalintuotanto vaatii myös erillisen kaustistamon, sillä olemassa olevan kaustisointilinjan käyttö aiheuttaisi normaalin valkolipeän ja puhtaan natriumhydroksidi-liuoksen sekoittumista vaihtojen yhteydessä. Tästä seuraisi rikkiyhdisteiden kulkeutumista lipeään, jossa ne ovat haitaksi.

Kehitettyjen prosessien eräänä etuna on se seikka, että ne koostuvat osista, jotka sinänsä ovat tunnettua ja olemassa olevaa tekniikkaa. Niiden toimivuuden voidaan siten olettaa olevan melko hyvä. Viherlipeän haihdutuskiteytys on pääpiirteissään perinteistä haihdutustekniikkaa, johon metsäteollisuudessa on totuttu. Jäähdyttäminen paisuttamalla on myös vanhaa tekniikkaa. Tampellan prosessia on käytetty monissa tehtaissa jo kauan, ja se on siten kypsä ja teknisesti toimiva. Prosessi, jossa emäliuoksen sisältämä sulfidi hapetetaan ilmalla tiosulfaatiksi, lienee mahdollista toteuttaa valkolipeän hapetuslaitteistossa, joka on käytössä monessa tehtaassa, ja siten kuuluu tavalliseen varustukseen. Tampellan prosessiin perustuvassa vaihtoehdossa emäliuos jäähdytetään loppuvaiheessa lämpötila-alueelle, johon ei päästä paisuttamalla, ja joka siten vaatii jotakin muuta jäähdytyskeinoa. Tämä ei ole metsäteollisuudessa perinteistä tekniikkaa. Liuoksen määrä on kuitenkin tässä vaiheessa kohtuullisen pieni (kokeissa 12 % kiteytykseen otetusta viherlipeämäärästä), ja lämpötila kohtuullinen, n. + 10 ^{o}C.

Viherlipeän kiteytyslaitteisto on sisäisen alkalintuotannon mukaisesti mitoitettuna sinänsä melko kookas. Käsiteltävä lipeämäärä olisi 0,85 m^3/ADt, eli 1000 sellutonnia päivässä tuottavalla tehtaalla 850 m^3/d, eli n. 35 m^3/h. Tässä työssä tehtyjen kokeiden mukaisesti tapahtuvassa ki-

teytyksessä varsinaiseen kaliumin- ja kloorinpoistoprosessiin eli jatkoprosessiin vietävä määrä olisi 123 m^3/d. Ulostuleva virta olisi Tampellan prosessiin perustuvan vaihtoehdon mukaan 65 m^3/d. Sulfidin hapettamiseen perustuvassa vaihtoehdossa käsiteltävät määrät olisivat samat, mutta loppuvaiheen haihdutuksen ansiosta ulostuleva virta olisi vain 39 m^3/d. Jos jäte halutaan ulos kiinteässä muodossa, myös ulostuleva virta on haihdutettava, jolloin prosessien väliset erot tasoittuvat. Esitetyt luvut ovat suuntaa antavia, sillä ennen kuin prosessit ovat valmiita käytettäviksi, eri kiteytysvaiheiden lopetuskohdat on selvitettävä tarkemmin. Lisäksi on selvitettävä prosessien tehostamismahdollisuuksia viimeisiä liuos- tai kiintoainefraktioita kierrättämällä.

Prosessien tuomat sivuvaikutukset kemikaalien talteenottojärjestelmään ovat ensisijaisesti kuormituksellisia. Sisäinen alkalintuotanto tuo mukanaan lisäkuormituksen meesauuniin. Ostonatriumhydroksidia vastaava lipeämäärä on tuotettava normaalin keitto-natriumhydroksidin lisäksi, ja vastaava meesamäärä on siten poltettava. Tampellan prosessissa heikkovalkolipeän ja sulan tuoma hydroksidi neutraloituu, ja se menetetetään. Tästä seuraa että vastaava lipeämäärä on tuotettava uudestaan, tuoden mukanaan vielä pienen lisäkuormituksen meesauunille. Vesikiertoja suljettaessa natriumia ja muita epäorgaanisia aineita viedään suuremmassa määrin soodakattilaan, mikä voi muuttaa epäorgaanisen/orgaanisen aineen suhdetta jossain määrin. Samalla tuodaan kuitenkin myös orgaanista ainetta, mikä osittain tasapainottaa suhdetta. Soodakattilaan syntyy kuitenkin lisäkuormitusta.

Prosessien tuomat häiriövaikutukset normaaliin lipeäkiertoon ovat todennäköisesti pienet, jos lähdetään normaalista selkeytetystä viherlipeästä. Silloin ne toimivat erillään normaalista järjestelmästä, jolloin ei synny häiriöitä selkeytykseen tai suodatukseen. Jos sen sijaan lähdetään väkevöidystä lipeästä, mikä on energiataloudellisesti edullista sekä haihdutus- että jäähdytyskiteytyksessä, osa viherlipeävirrasta on valmistettava erikseen, ja silloin häiriöiden välttäminen edellyttää erityisiä toimenpiteitä. Seurauksena voi olla esim. tiheysvaihteluja päävirrassa, jotka voivat häiritä selkeytystä.

Toisin kuin lentotuhkan käsittely useimmissa muodoissaan, viherlipeän kiteytykseen perustuva prosessi ei lisää mustalipeän sulfaattipitoisuutta. Sulfaattipitoisuuden nousu lisää burkeiitin saostumista, ja altistaa siten haihduttamon likaantumiselle.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Viherlipeän kiteytykseen perustuva kaliumin ja kloorin poisto kytkeytyy tiiviisti tehtaan sisäiseen alkalintuotantoon. Sisäisessä alkalintuotannossa syntyy sivutuotteena prosessivirta, emäliuos tai ns. korkeasulfidinen lipeä, johon kalium ja kloori rikastuvat. Tätä liuosta voidaan käyttää lähtömateriaalina kaliumin ja kloorin poistamiselle.

Kiteytys voidaan suorittaa haihduttamalla tai jäähdyttämällä, mutta tuloksien mukaan kloorin rikastuminen jää heikommaksi jäähdytyskiteytyksellä. Jäähdytyksessä syntyvä kideaines, jossa natriumkarbonaatti esiintyy dekahydraattina, sitoo kloridia enemmän kuin haihdutuksessa syntyvä kideaines, jossa natriumkarbonaatti esiintyy monohydraattina. Tutkimuksessa pidettiin haihdutuskiteytystä ensisijaisena vaihtoehtona.

Sisäisen alkalintuotannon kannalta olennaisia seikkoja ovat karbonaatin saanto ja sen puhtaus. Tuotetun lipeän on oltava niin puhdasta, ettei se aiheuta ylimääräistä valkaisukemikaalien kulutusta, kun sitä käytetään valkaisimossa. Erityisesti sellaisia rikin muotoja, jotka voivat hapettua, ei saa esiintyä. Siksi viherlipeän kiteytystä ei voi viedä niin pitkälle, että karbonaatin joukkoon alkaa saostua rikkiyhdisteitä, kuten esim. natriumsulfidi. Rikkiyhdisteet asettavat siten rajan sille, miten pitkälle kiteytys on sisäisen alkalintuotannon kannalta mielekästä viedä. Tuloksien mukaan kiteytys on edullista keskeyttää kun 20 - 25 % liuoksesta on jäljellä. Tässä kohdassa syntynyt emäliuos muodostaa siten lähtökohdan kaliumin ja kloorin poistoprosessille. Kokeissa rikastuminen oli tässä vaiheessa kaliumin kohdalla parempi kuin lentotuhkassa, kloorin kohdalla se ei kuitenkaan vielä saavuttanut lentotuhkan tasoa. Kun kiteytys on sisäisen alkalintuotannon kannalta viety loppuun, voidaan kuitenkin jatkaa kiteytystä kaliumin ja kloorin edelleen rikastamiseksi. Syntyvä kideaines voidaan palauttaa suoraan lipeäkiertoon sisäisen alkalintuotannon ohi. Rikastumiskertoimet kasvoivat kiteytystä jatkettaessa, ja kun liuosta oli jäljellä n. 10 %, ne olivat kaliumilla 2,73 ja kloorilla 3,65. Kaliumin kohdalla rikastumiskerroin on merkittävästi parempi kuin lentotuhkassa, kloorin kohdalla se vastaa lentotuhkan keskitasoa, joskaan se ei ollut yhtä hyvä kuin tutkitun tehtaan lentotuhkassa. Rikastumista voidaan edelleen parantaa jatkamalla kiteytystä edelleen, mutta raja, joka prosessin käytännön toteutuksessa tulee vastaan, muodostuu siitä, että hyötysuhde alkaa laskea kideaineksen mukana tapahtuvien kalium- ja kloorihäviöiden takia. Kun liuosta on jäljellä n. 10 %, prosessin hyötysuhde laskee tasolle 85 %, mutta kiteytystä jatkettaessa se laskee jyrkästi, ja prosessi menettää tehokkuutensa.

Poistovirran soveltuvuuden mittana voidaan käyttää natriumhäviösuhdetta, joka kuvaa virran laatua paremmin kuin rikastumiskerroin. Kun n. 10 % liuoksesta oli jäljellä, natriumhäviösuhde oli kaliumin kohdalla n. puolet vastaavasta lentotuhkan arvosta, ja kloorin kohdalla samaa tasoa. Jos emäliuosta käytettäisiin sellaisenaan poistovirtana, natriumhäviö jokaista poistettua kaliumkiloa kohti olisi siten vain puolet siitä, mitä se olisi lentotuhkaa käytettäessä. Kloorin kohdalla se olisi noin samansuuruinen.

Tutkimuksessa kokeiltiin mahdollisia vaihtoehtoja viherlipeän kiteytyksen emäliuoksen jatkokäsittelemiseksi. Mahdollisuuksia pyrittiin kartoittamaan laajasti, ja erottamaan lupaavimmat vaihtoehdot. Ensisijaisena vaihtoehtona oli Tampellan prosessi eri variaatioina. Toisena vaihtoehtona oli emäliuoksen hapettaminen ilmalla. Löydettiin joukko keinoja, jotka selvästi paransivat rikastumista pelkkään viherlipeän kiteytykseen verrattuna. Myös natriumhäviösuhdetta pystyttiin parantamaan olennaisesti. Prosesseja ei kuitenkaan voida pitää valmiiksi kehitettyinä, vaan niitä voidaan vielä optimoida. Saavutettuja rikastumiskertoimia, natriumhäviösuhteita ja hyötysuhteita ei voida pitää lopullisina, vaan niitä voidaan suurella todennäköisyydellä parantaa merkittävästi erilaisilla lisäkeinoilla, kuten viimeisten kiteytysvaiheiden kierrätyksillä, tai erotetun kiintoaineen suihkupesulla. Lisäksi kiteytys-vaiheiden katkaisukohdat voidaan optimoida.

Vaihtoehdot, joissa saavutettiin parhaimmat rikastumiskertoimet yhdistettynä pieneen natriumhäviösuhteeseen ja hyvään hyötysuhteeseen, olivat Tampellan prosessin variaatio, jossa lopullinen erotus tapahtui jäähdytyskiteytyksellä, ja sulfidin ilmahapetukseen perustuva prosessi, jossa viimeinen vaihe oli haihdutuskiteytys. Kloorin osalta viimeksi mainittu oli selvästi tehokkain. Prosessien ansiot eroavat lähinnä siinä, mitä muita hyötyjä niistä on saatavissa. Tampellan prosessilla saadaan rikkivetyvirta, jota voidaan käyttää polysulfidin valmistukseen, korkeasulfidisen imeytyslipeän valmistukseen tai rikkihapon sisäiseen tuotantoon. Rikkivetyvirran tuomat

hyötymahdollisuudet jäävät pois sulfidin hapetukseen perustuvassa prosessissa. Molemmilla prosesseilla voidaan kohentaa natriumkarbonaatti-saantoa normaaliin viherlipeän kiteytykseen verrattuna, ja siten saada enemmän sisäisesti tuotettua natriumhydroksidia. Molemmat prosessit aiheuttavat lisäkuormitusta meesauunille. Yhteenvetokaavio tehdyistä kokeista on liitteenä 1.

Tutkimuksessa tehtiin myös arvio siitä, miten suuri viherlipeämäärä on otettava käsiteltäväksi kalium- ja klooritaseen hallitsemiseksi tehtaalla. Kahta parasta vaihtoehtoa tarkasteltiin tarkemmin. Todettiin, että toivomuksena olisi, että prosessi voitaisiin mitoittaa sisäisen alkalintuotannon mukaan, jolloin lisäinvestointeja ei tarvitsisi tehdä kaliumin ja kloorin poistoa varten itse viherlipeän kiteytyksen osalta. Kaliumin ja kloorin poisto olisi jatkeena sisäiselle alkalintuotannolle. Todettiin, että TCF-tehtaan kalium- ja klooritase voitaisiin helposti hallita jopa käsittelemällä pienempää viherlipeämäärää kuin mitä sisäinen alkalintarve edellyttää. Sen sijaan klooridioksidiniukkaa valkaisua käyttävän ECF-tehtaan klooritasetta voitaisiin juuri ja juuri hallita käsittelemällä suurta viherlipeämäärää, ja antamalla klooritason nousta tasolle 2 - 4 g/l viherlipeässä. Sulfidin hapetusprosessi olisi tässä tapauksessa edullisempi, sillä sen tuoma lisäteho voisi tuoda kloorinpoistokapasiteetin yli kriittisen rajan. ECFz-tehtaan tapauksessa edullinen ratkaisu saattaisi olla sen yhdistäminen ionivaihtotekniikan kanssa. Ionivaihtotekniikalla pystytään poistamaan klooria valkaisuvesistä tai lentotuhkaliuoksesta, muttei kaliumia, joten nämä prosessit täydentäisivät toisiaan, viherlipeäkiteytyksen ollessa erityisen tehokas kaliumille. ECFz-tehtaan kohdalla on pidettävä mielessä myös se mahdollisuus, että klooripitoisimmat valkaisuvedet haihdutetaan ennen kierrätystä kloorikuorman vähentämiseksi.

Keittokemikaalien menetykset, ennen kaikkea natriumhäviöt, olisivat kohtuulliset, ja ainakin TCF-tehtaassa hyväksyttävällä tasolla. ECFz-tehtaassa lisääntynyt kloorinpoistotarve aiheuttaisi kuitenkin suuremmat natriumhäviöt. Sisäisesti tuotetun alkalitarpeen suuruus vaikuttaisi myös natriumhäviöihin. Koska prosesseissa on edelleen paljon optimointimahdollisuuksia, natriumhäviöitä voidaan mitä todennäköisimmin pienentää tässä työssä saavutetusta tasosta.

Viherlipeän kiteytykseen perustuvia prosesseja verrattiin myös lentotuhkan käsittelyn kanssa. Vertailu voidaan tehdä joko siten, että lasketaan pelkästään jatkokäsittelyprosessi, tai siten että lasketaan koko prosessi sisäinen alkalintuotanto mukaanlukien. Jälkimmäinen tapaus antaa kuvan kokonaisratkaisusta. Vertailun tuloksena voidaan todeta, että viherlipeän kiteytys kokonaisratkaisuna katsottuna vaatii enemmän energiaa, sillä suurempi vesimäärä on haihdutettava. Samalla saadaan enemmän vastinetta, sillä samanaikaisesti kun poistetaan kalium ja kloori saadaan tehtaan tarvitsema natriumhydroksidi tuotettuna sen omista prosessivirroista. Lisäksi, jos käytetään Tampellan prosessia, saadaan rikkivetyä, josta voidaan tehdä polysulfidia, korkeasulfidista imeytyslipeää tai rikkihappoa tehtaan sisäisesti. Nämä hyödyt jäävät saamatta lentotuhkan käsittelyprosesseissa.

Kaliumin ja kloorin poistoprosessi voidaan myös nähdä keinona kohentaa sisäisen alkalintuotantoprosessin saantoa. Tämä edellyttää kuitenkin, että kiteytetty natriumkarbonaatti saadaan riittävän puhtaaksi.

Tutkimuksessa tarkasteltiin myös prosessista syntyvän jätteen sijoitusmahdollisuuksia. Kaliumin todettiin sopivan lannoitteeseen, jota voidaan valmistaa kuorikattilan tuhkaa rakeistamalla. Kaliumin kierrätys takaisin metsään toteutuu silloin luonnollisella tavalla. Lisäksi syntyy

uusi tulonlähde tehtaalle, joskaan se ei ole kovin suuri. Kloori soveltuu ECFz-tehtaan tapauksessa raaka-aineeksi klooridioksidin valmistukseen, jolloin myös sen kierto toteutuu. TCF-tehtaan kohdalla kloori on sijoitettava jonnekin muualle. Luonnollinen kloorin sijoituspaikka olisi meri, jos sille ei löydy käyttöä raaka-aineeksi johonkin tarkoitukseen.

2 VIITTEET

1 *Sirén, K.* Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä. Kirjallisuuskatsaus. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Raportti 5/98 (1998).

2 *Tran, H., Barham, D., Reeve, D.W.* Chloride and potassium in the kraft chemical recovery cycle, Pulp & Paper Canada 91 (1990):5, 55 - 58, 61 - 62.

3 *Jordan, J.M.* Cluster Rule impact on recovery boiler operations: Chloride and potassium concentrations in the kraft liquor cycle, Tappi Journal 79(1996)12, 108 - 116.

4 *Nevalainen, A.* Green liquor crystallization: a method to manage Na/S balance. Technical seminar, Ahlstrom Machinery Group, Concepción, Chile, Dec. 4 - 6, 1996.

5 *Kottila, M.* Ahlstrom Machinery Oy, Soodakattilapäivä 1998, Suomen Soodakattilayhdistys ry, Oct. 14. 1998.

6 *Tran, H.* Kraft recovery boiler plugging and prevention, Kraft Recovery Operations, TAPPI Short Course Notes, 181 - 190, 1991.

7 *Nevalainen, A.* NaOH:n regenerointi viherlipeästä. Chemrec kaustisointipäivä, Nov. 4, 1993, Savonlinna.

8 *Lukes, J.A.* Can. Pat. Appl. 928008 6/1973

9 *Lukes, J.A.* Removal of sodium chloride from pulp mill operations. US Pat. 3,909,344 (1975).

10 *Reeve, D.W.* Removal of dissolved salts from sulphide liquors. US Pat. 3,986,923 (1976)

11 *Henricsson, K., Kiiskilä, E., Virkola, N.-E.* Studies on green liquor cooling crystallization and its application to NaCl removal from the pulping chemical recovery cycle. Paperi ja Puu 57 (1975):10, 643 - 652.

12 *Rimpi, P.* Tapa ottaa talteen kemikaaleja kloridipitoisesta viherlipeästä - Sätt att återvinna kemikalier från kloridhaltig grönlut. FI Pat. 67732 (1985).

13 *Weast, R.C., Astle, M.J.* CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, USA (1979).

14 *Herschmiller, D.W.* Kraft cooking with split sulphidity - a way to break the yield barrier? Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium, Febr. 17 - 18, 1998, Atlanta, GA, 59 - 68.

15 *Kiminki, K.R.T, Keskinen, L.K.* Menetelmä alkalin kiteyttämiseksi sellun valmistuksesta saadusta sulateliuoksesta karbonaattina. FI Pat. 37470 (1969).

16 *Rimpi, P.K.* Sätt att återvinna kemikalier från kloridhaltig grönlut. SE Pat 462718 (1990).

17 *Nevalainen, A.* Valkaisun tarvitseman valkolipeän eri valmistusmenetemiä. Sellutehtaan avainkysymykset. Ahlstrom Machinery, September 14-15, 1994, Savonlinna.

18 *Caron, J.R., Delaney; G.* Initial learnings from the BFR demonstration. Minimum Effluent Mills Symposium, October 23 - 24, 1997, San Francisco, CA, 73 - 78.

19 *Warnqvist, B.* Handling alkali and sulfur balances in closed cycle bleached kraft pulp mills - options, technology and costs. Minimum Effluent Mills Symposium, Jan. 22 - 24, 1996, Atlanta, GA, 33-37.

20 *Axegård, P., Ulmgren, P.* Större kunskaper om hantering av kemin vid sulfatmassabruk, Miljö & Utveckling 10(1998):3, 22-24.

21 *Rantanen, T., Toikkanen, L., Turunen, P.* Julkaisematon seloste (tekeillä).

22 *Ranua, M., Panula-Ontto, S., Toikkanen, L., Rautonen, R., Korpi, A.* Julkaisematon seloste (1998).

23 *Ryham, R., Lindberg, H.* Chemical recovery technology for future fiber production. 80th annual meeting, Technical section, CPPA, February 3-4, 1994, Montreal, Canada, B179-B190.

24 *Pekkala, O., Välttilä, O.* Julkaisematon seloste (1997).

25 *Välttilä, O.* Suullinen tiedonanto, 1998.

26 *Isännäinen, S.* VTT, Sihti 2-projekti "Tuhkan ja metsäteollisuuden muiden jätejakeiden prosessointi lannoitekäyttöön soveltuvaksi", suullinen tiedonanto (1998).

27 *Jemaa, N., Thompson, R., Brown, C., Paleologou, M., Richardson, B. Sheedy, M.* Chloride removal from the kraft recovery boiler ESP dust using the precipitator dust purification (PDP) system, Int. Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1-4, 1998, vol. 1, pp 141-156.

28 Eco-Tec Pulp and Paper, esite, Oct. 1998.

29 *Teder, A.* Japansk metod förädlar sodahussmälta. Nordisk Cellulosa (1984):2, 12-14.

30 *Kottila, M.* Ahlstrom Machinery Oy, suullinen tiedonanto (1998).

31 *Ferguson, K. H.* Champion moves toward closure with BFR startup at Canton, N.C., Pulp&Paper Insight Series, Advances in Bleaching Technology Miller Freeman Books, San Francisco 1997.

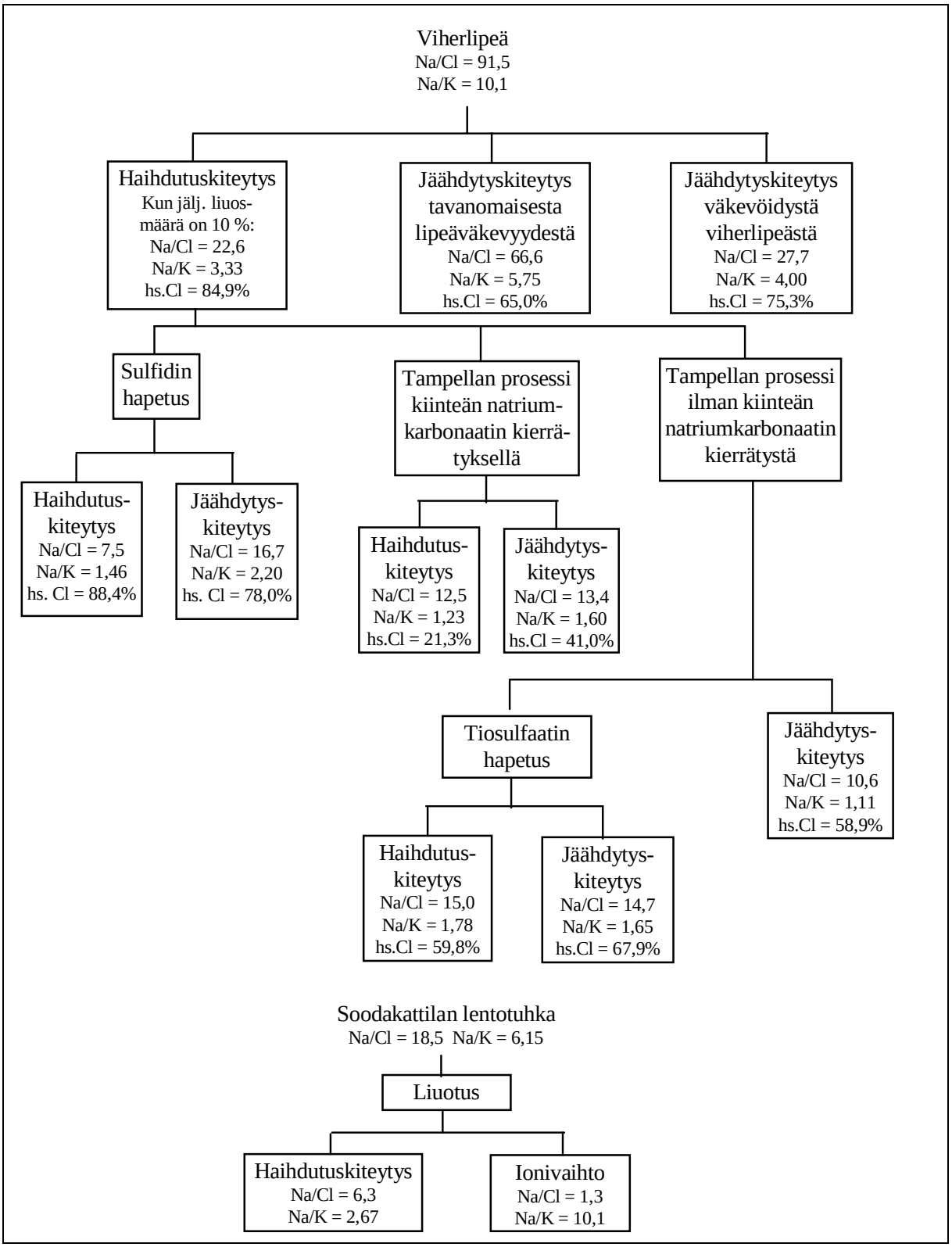
32 *Ferguson, K. H., Finchem, K. J.* Effluent minimization technologies move pulp mills closer to closure, Pulp & Paper Technical Insight Series, Advancing in Bleaching Technology, Miller Freeman Books, San Francisco 1997.

33 *Minday, A. M.* An overview of various strategies for balancing saltcake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill, Minimum Effluent Mills Symposium, TAPPI, San Francisco, oct. 23 - 24, 1997.

34 *Puumalainen, R.* Viherlipeän kiteytys, Ahlstrom, Tämän päivän haasteet sellutehtaalla, Uusikaupunki, Sept. 11 - 12 1996.

35 *Pryke, D.C., Reeve, D.W. Lukes, J.A., Donovan, D.A., Valiquette, G., Yemchuc, E.M.* Chemical recovery in the closed cycle mill. Part II: The salt recovery process, Pulp & Paper Canada 84 (1983):2, T46-T49.

LIITE 1. Yhteenveto tehdyistä kokeista ja keskeisimmät tulokset. Tärkeimmät prosessien arviointikriteerit ovat natriumhäviösuhteet (montako kiloa natriumia menetetään jokaista poistettua kalium- tai kloorikiloa kohti) ja kloorin hyötysuhde (miten suuri osuus poistoprosessiin tuodusta kloorimäärästä on edelleen tallessa poistovirrassa). Vertailuksi on myös lentotuhkan käsittelyyn perustuvien prosessien natriumhäviösuhteet. Prosesseissa pyritään minimoimaan natriumhäviö ja pitämään hyötysuhde mahdollisimman suurena.



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

1/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestarip≅iv≅ 1998, 22.1.1998 Tampere, esitelm≅t
60V01308-V070-001

2/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta, Vuosikertomus 1997
60V01295-V070-001

3/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1998, 26.3.1998 Tampere, P yt≅kirja
60V01309-V080-001

4/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Automaatio- ja turvaj≅rjestelmien s≅hk nsy t t
Insin rity
60V00930-V070-004

5/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Sirén, K, Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä
Kirjallisuuskatsaus, 17.7.1998
16A0913-8, 00-A221-16A/E1

6/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1998, 14.10.1998 Vantaa, esitelmät
16A0913-9, 00-A221-16A/E2

7/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Projektien LIEKKI 2- Y60 (+ LIEKKI 2- 524)
Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden käyttäytyminen talteenottoprosesseissa
Loppuraportti, Åbo Akademi
Maritta Kymäläinen, Mikael Forssén, Mikko Hupa, 1.11.1998 Turku
16A0913-16, 00-A221-16A/E3

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

1/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestarip≅iv≅ 1999, 20.-21.1.1999 Joensuu, esitelm≅t
16A0913-21, 00-A221-16A/E4

2/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta. Vuosikertomus 1998.
16A0913-26, 00-A221-16A/E5

3/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1999, 25.3.1999 Lappeenranta, Pöytäkirja
16A0913-31, 00-A221-16A/E6

4/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Niemelä, K/ Jyväskylän yliopisto, Alén, R
Puun delignifioinnin eri vaiheissa muodostuvat liukoiset ja haihtuvat yhdisteet
Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys, 2.5.1999
16A0913-36, 00-A221-16A/E7

5/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Sirén, K, Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä
15.4.1999
16A0913-38, 00-A221-16A/E8