LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Kemiantekniikan osasto
Puunjalostustekniikan laboratorio

SULFAATTISELLUN VALKAISUUN KÄYTETTÄVIEN KEMIKAALIEN TUOTANTO JA VALMISTUKSEN ENERGIANKULUTUS

Kandidaatintutkielma

Tekijä: Ville Stålhandske

Päiväys: 19.1.2009

Symboliluettelo

ECF	Elementar Chlorine Free (kloorikaasuton)
TCF	Total Chlorine Free (täysin kloorivapaa)

SISÄLLYSLUETTELO

SISÄLLYSLUETTELO 3
1 JOHDANTO 2
2 SULFAATTISELLUN VALMISTUS 3
2.1 Lyhyesti sulfaattisellusta 3
2.2 Sellun valkaisun päätavoitteet 3
2.3 Valkaistun sellun käyttökohteita 4
3 VALKAISUKEMIKAALIT 4
3.1 Valkaisukemikaalien jaottelu 5
4 HAPPI 6
4.1 Hapen valmistus 6
4.2 Hapen valmistus tislaamalla 6
4.3 Hapen valmistus adsorptiolla 8
4.4 Hapenvalmistuksen energiankulutus 9
5 OTSONI 11
5.1 Otsonin valmistuksen historiaa 11
5.2 Otsonin valmistuksen teoriaa 11
5.3 Otsonin valmistus sellutehtaalla 12
5.3.1 Otsonisaattori 14
5.3.2 Otsonin jatkokäsittely 15
5.4 Otsonin valmistuksen energiankulutus 15
6 VETYPEROKSIDI 17
6.1 Vetyperoksidin ominaisuuksia 17
6.2 Vetyperoksidin valmistus 18
6.2.1 Antrakinonimenetelmä 19
6.3 Vetyperoksidin valmistuksen energiankulutus 21
7 KLOORI 22
7.1 Kloorin valmistus 23
7.1.1 Membraanimenetelmä 24
7.1.2 Diafragmamenetelmä 26
7.1.3 Elohopeamenetelmä 26
7.2 Klooritehtaan osaprosessit 28

7.2.1 Natriumhypokloriitin tuotanto klooritehtaan yhteydessä 30
7.3 Klooritehtaan energiankulutus 30
8 KLOORIDIOKSIDI 34
8.1 Historiaa 35
8.2 Natriumkloraatin valmistus 35
8.2.1 Natriumkloraattielektrolyysi 35
8.2.2 Natriumkloraattielektrolyysin energiankulutus 38
8.2.3 Kloraattitehtaan muut osaprosessit 40
9 KLOORIDIOKSIDIN VALMISTUS 42
9.1 Klooridioksidin valmistus integroidussa (R6) tehtaassa 45
9.1.1 Klooridioksidin muodostus suolahappomenetelmässä 46
9.1.2 Integroidun tehtaan muut osaprosessit 46
9.1.3 Integroidun tehtaan energiatarkastelu 48
9.2 R10 metanoliprosessi 49
9.3 R11- vetyperoksidiprosessi 51
9.4 Metanoli- ja vetyperoksidimenetelmien energiatarkastelu 51
9.5 Klooridioksidivalmistusprosessien vertailu 52
10 Yhteenveto 55
LÄHDELUETTELO 57

1 JOHDANTO

Nykyään suurin osa sulfaattimenetelmällä valmistetusta sellusta valkaistaan. Valkaisuun käytetään aina useita eri valkaisukemikaaleja. Valkaisun ensisijaisena tavoitteena on parantaa sellun vaaleutta ja laatua, ja täten nostaa tuotteen jalostusarvoa ja hintaa.

Tässä työssä käydään läpi yleisimpien valkaisukemikaalien perusominaisuudet ja valmistusmenetelmät. Happipohjaisista kemikaaleista esitetään hapen, otsonin ja vetyperoksidin valmistus. Kloorikemikaaleista selvitetään kloorin sekä klooridioksidin valmistusprosessi. Kloorinvalmistuksen yhteydessä perehdytään myös natriumhydroksidin tuotantoon. Lisäksi klooridioksidin valmistuksen tarkastelussa merkittävän huomion saa klooridioksidin tärkein raaka-aine, eli natriumkloraatin valmistus.

Valkaisu on yksi sellunvalmistuksen merkittävimmistä energiankuluttajista. Kloori ja klooridioksidi sekä myös otsoni ovat elektrolyysipohjaisia tuotteita. Elektrolyysi vaatii usein runsaasti sähköenergiaa ja hyötysuhde on usein alhainen suurien tuotantomäärien takia. Tämän takia tässä työssä on perehdytty kemikaalien tuotannon lisäksi erityisesti valkaisukemikaalien valmistuksessa tarvittavan energian, sähkön ja lämmön määrään. Toisin sanoen on selvitetty mihin prosesseihin energiaa tarvitaan ja mitkä ovat energiantarpeen vähentämis- ja hyötysuhteen parantamismahdollisuudet.

Työ on osa Biojalostamo sellutehdas-hanketta. Työn pohjalta on laadittu esitelmä valkaisukemikaalien valmistuksesta ja sähkönkulutuksesta, joka on esitetty hankkeen johtoryhmän kokouksessa Lappeenrannassa 2.12.2008.

2 SULFAATTISELLUN VALMISTUS

2.1 Lyhyesti sulfaattisellusta

Kemiallisen massan, eli sellun, merkittävimpänä valmistusmenetelmänä on ollut 1960-luvun alusta lähtien sulfaattipohjainen sellun keitto. Sulfaattimenetelmässä hakepalat keitetään kemikaaliliuoksessa. Kemikaalien ja lämpötilan vaikutuksesta puun kuidut saadaan irtoamaan toisistaan ja samalla ligniini liukenee keittolipeään. Sulfaattimenetelmällä valmistettavan massa virallinen nimi on sulfaattisellu. Usein kuitenkin sulfaattisellusta puhuttaessa käytetään lyhyemmin sanaa sellu, kuten myös tässä työssä on tehty. [1-2]

Maailmalla sellua valmistetaan vuosittain hieman alle 120 miljoonaa tonnia. Suomen osuus tästä on noin 6 %. Osa valmistetusta sellusta on valkaistu valkaisukemikaaleilla ja osa on valkaisematonta. Suomessa valmistettu sellu valkaistaan miltei poikkeuksetta, mutta muualla maailmassa noin kolmannes tuotetusta sellumäärästä on valkaisematonta. [1-2]

2.2 Sellun valkaisun päätavoitteet

Keiton jälkeen sellu pestään ja valkaistaan. Pesun tarkoituksena on poistaa sellusta kaikki keittolipeä ja liuennut ligniini sekä ylimääräiset epäpuhtaudet. Osa ligniinistä jää kuitenkin keiton jälkeen massan joukkoon. Keitettyyn massaan jäänyt ligniini muodostaa kromoforeja eli väriä aiheuttavia yhdisteitä. Valkaisukemikaaleilla pyritään sekä hajottamaan kromoforisia yhdisteitä, että poistamaan ligniiniä sellun joukosta. Lisäksi massan seasta poistuu myös valkaisuprosessissa epäpuhtauksia, joita siihen on jäänyt pesuvaiheen jälkeen. Ligniinin ja epäpuhtauksien poiston seurauksena massa vaalenee. Kemiallinen massa myös säilyttää vaaleutensa valkaisun jälkeen erinomaisesti. Valkaisu pyritään suorittamaan siten, että massan viskositeetti heikkenisi mahdollisimman vähän. [3]

2.3 Valkaistun sellun käyttökohteita

Valkaistua sellua käytetään useiden eri paperilajien sekä kartonkien raaka-aineena. Hienopapereiden ainoa kuituraaka-aine on sellu. Sanomalehtien yms. puupitoisten paperien raaka-aineena käytetään mekaanisen massa lisäksi valkaistua sellua antamaan paperille vaaleutta ja parantamaan paperin lujuusominaisuuksia. [1-2]

3 VALKAISUKEMIKAALIT

Sellun valkaisuun soveltuvia klooripohjaisia kemikaaleja ovat kloori, natriumhypokloriitti ja klooridioksidi. Kloorittomia kemikaaleja ovat puolestaan happi, otsoni, vetyperoksidi ja peretikkahappo. Peretikkahapon valmistusta ei käsitellä tässä työssä. Lisäksi natriumhydroksidi, joka on toinen aktiivinen kemikaali sellun keitossa, voidaan luokitella valkaisukemikaaliksi. Sen valmistus ja ominaisuudet käsitellään kloorin valmistuksen yhteydessä, sillä kloorin valmistuksessa syntyy myös natriumhydroksidia. [2]

Yksi tapa luokitella ja vertailla kemikaalien tehokkuutta keskenään on aktiivikloori. Se kuvaa kuinka monta elektronia kemikaalikilogrammaa kohti siirtyy. Kyseessä on siis kemikaalin hapetuskyky. Vertailuarvona pidetään puhdasta klooria, jonka aktiivikloorarvo on 1. Työssä käsiteltävien kemikaalien aktiivikloorarvot on esitetty taulukossa 1. [4]

Taulukko 1. Valkaisukemikaalien aktiivikloorarvot. [4]

Kemikaali	**”Aktiivikloori”**
Happi	4,44
Otsoni	4,44
Vetyperoksidi	2,09
Kloori	**1**
Klooridioksidi	2,63

Esimerkiksi klooridioksidin aktiivikloorarvo on 2,63. Se tarkoittaa sitä, että yhdellä kilogramma klooridioksidia on 2,63-kertainen hapetuskyky kloorikiloon verrattuna. Valkaisukemikaalien keskinäiseen valkaisutehokkuuteen ei työssä perehdytä tarkemmin. [4]

3.1 Valkaisukemikaalien jaottelu

Sellun valkaisu tapahtuu lähes poikkeuksetta useampien valkaisukemikaalien seoksella. Valkaisuprosessi on monivaiheinen, ja jokaisessa eri vaiheessa käytetään yleensä yhtä valkaisukemikaalia. Vaiheiden välissä massa pestään ja usein myös säädetään massan pH, lämpötila sekä sakeus sopivaksi seuraavaa valkaisukemikaalia varten.

Valkaisuprosessi jaetaan kemikaalien luonteen suhteen kolmeen eri kategoriaan. Valkaisu voidaan suorittaa täysin ilman alkuainekloori a (Total Chlorine Free, TCF) tai kemikaaleilla, joiden joukossa ei ole vapaata kloorikaasua (Elementar Chlorine Free, ECF). Myös puhtaalla kloorikaasulla suoritettu valkaisu on mahdollista. Ympäristösyistä kloorikaasun käytöstä sellun valkaisussa on Suomessa kokonaan luovuttu. Kuitenkin vielä 1980-luvun lopulle saakka kloorikaasun käyttö oli varsin yleistä. [5-6]

Toinen tapa luokitella valkaisukemikaaleja on niiden valmistustapa. Osa kemikaaleista voidaan valmistaa sellutehtaan ulkopuolella. Tällaiset kemikaalit toimitetaan säännöllisesti valkaisuosastolla sijaitseviin säiliöihin. Monet valkaisukemikaalit ovat kuitenkin heikosti pysyviä yhdisteitä. Siksi niiden kuljetus tehtaalle pidemmän matkan päästä on mahdotonta. Tällaisten kemikaalien valmistuslaitokset onkin sijoitettava sellutehtaan yhteyteen. [5-6]

Valkaisu on yksi sellutehtaan merkittävimmistä vedenkuluttajista ja suurin osa tehtaan jätevedestä on peräisin valkaisuosastolta. Massan valkaisuoperaatio kuluttaa paljon energiaa suhteutettuna koko sellutehtaan energiantarpeeseen. Valkaisuprosessi, eli massan siirto valkaisuvaiheista toiseen ja pesu eri vaiheiden

välillä ei itsessään kuluta merkittävästi energiaa. Sen sijaan monien valkaisukemikaalien valmistamiseen tarvitaan paljon energiaa.

4 HAPPI

Happi, O_2, on erittäin yleisesti käytetty valkaisukemikaali. Happi on vaaraton ympäristölle eikä sen valmistus tai käsittely vaadi erityisturvatoimenpiteitä, toisin kuin esimerkiksi klorituotteet. Nykyään (lähes) kaikki valkaistava sellu käy läpi happivalkaisuvaiheen. Yleensä happivalkaisu on ensimmäinen valkaisuvaihe keiton jälkeen.

4.1 Hapen valmistus

Happi on puhdas alkuaine kuten kloori, mutta happea myös löytyy vapaana alkuaineena luonnosta. Ilma koostuu pääasiassa hapesta ja typestä, N_2. Pelkkää paineistettua ilma ei kuitenkaan voi käyttää valkaisussa. Koska vain happi soveltuu valkaisuun, eri kaasut on eroteltava toisistaan. [5]

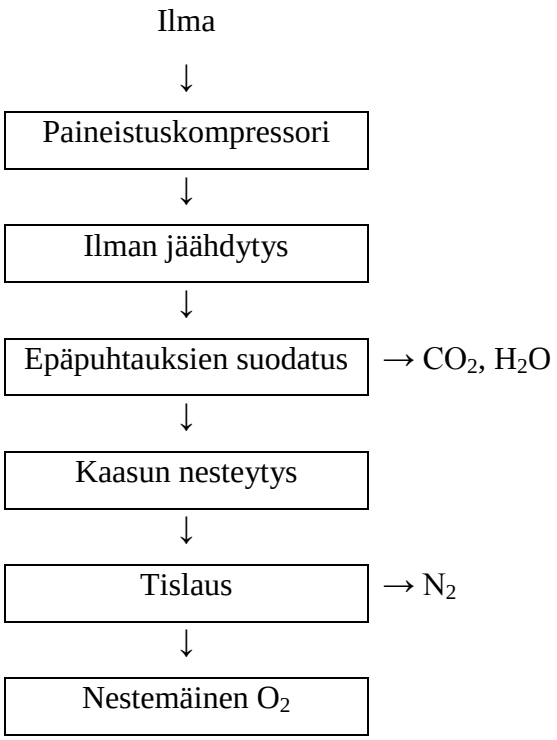
Happea on valmistettu ilmasta 1900-luvun alusta saakka. Vanhempi valmistusmenetelmä on jäähdyttää ja nesteyttää ilmaa, jonka jälkeen happi ja typpi tislataan erilleen. Menetelmästä käytetään usein nimitystä gryogeeninen erotus. 1960-luvulta lähtien käytössä on ollut adsorptioon perustuva erotusmenetelmä. Menetelmässä happea adsorboidaan ilmasta. [7]

4.2 Hapen valmistus tislaamalla

Ilmasta saadaan tarvittaessa eroteltua kaikki ilman eri komponentit erilleen tislaamalla. Usein tislausmenetelmällä ei siis valmisteta pelkkää happea vaan myös typpeä sekä argonia ja muita ilman sisältämiä kaasuja. Pelkästään happea valmistava tislauslaitos sijaitsee sellutehtaan yhteydessä. Tällaisia laitoksia on rakennettu runsaasti viime vuosina, kun happivalkaisun käyttö on lisääntynyt. [8]

Jos tislaamalla valmistetaan ilmasta muitakin kaasuja kuin happea, ei tehdas silloin sijaitse sellutehtaalla. Tällöin tislattu happi voidaan toimittaa sellutehtaalla pullotettuna, joko kaasuna tai nestemäisenä. Kyseinen valmistuslaitos on monimutkaisempi kuin pelkkää happea tuottava valmistusmenetelmä. [8]

Työssä keskitytään valmistusmenetelmään, jossa valmistetaan pelkkää happea sellutehtaan yhteydessä. Tislaamalla valmistetun hapen valmistus perustuu siis ilmassa olevien kaasujen eri kiehumispisteisiin. Hapen kiehumispiste on -183,0 °C ja typen -195,8 °C. Pelkästään happea tuottavan tislauslaitteiston prosessikaavio on esitetty kuvassa 1. [7]



Kuva 1. Hapen valmistuksen prosessikaavio. [5]

Tislausmenetelmä on jatkuvatoiminen prosessi. Käsiteltävää ilmaa imetään suodattimien läpi kompressoriin. Aluksi ilma puristetaan usean kompressorin sarjassa korkeaan paineeseen. Kompressorien välillä lämmennyt ilma jäähdytetään. Loppupaine on laitteistosta riippuen 6-200 bar. Osa ilman sisältämästä kosteudesta poistuu ilmasta jäähdyttämisen yhteydessä. Loput kosteudesta, sekä muut epäpuhtaudet kuten hiilidioksidi poistetaan suodatuksen avulla. Suodattimena käytetään esimerkiksi molekyyliseulaa. Epäpuhtaudet tulee

poistaa hapen ja typen joukosta, sillä esimerkiksi hiilidioksidi jäätyisi jatkokäsittelyssä ja täten haittaisi jäähdytysprosessia. [5, 7-8]

Puhdistuksen jälkeen jäähdytystä jatketaan edelleen kompressorien avulla. Lopulta kaasu johdetaan tislauskolonniin, jossa paineistettu kaasu pääsee laajenemaan. Laajentuessaan kaasu jäähtyy edelleen ja lopulta happi sekä typpi nesteytyvät. Tämän jälkeen nesteestä tislataan eri komponentit erilleen. Happi kiehuu ensimmäisenä pois nesteestä. Kaasu otetaan talteen ja usein tämän jälkeen paineistetaan ja nesteytetään puhtaaksi hapeksi. [7-8]

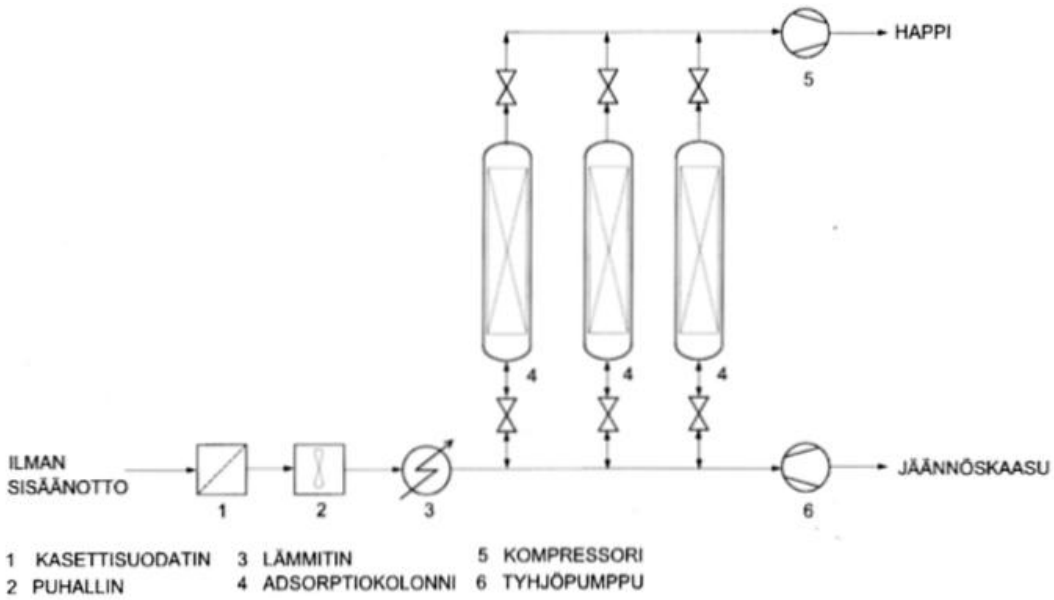
Tislaamalla valmistetut kaasut ovat erittäin puhtaita. Valmistettavan hapen puhtaus voi olla jopa 99,9 %. Tyypillisesti happipitoisuus on 98 tai 99,5 %. [5]

4.3 Hapen valmistus adsorptiolla

Absorptiomenetelmää käytetään, jos ilmasta halutaan erotella vain typpi- ja happikaasut. Menetelmä on yksinkertainen ja soveltuu erinomaisesti käytettäväksi sellutehtaan yhteydessä. [8]

Adsorptiomenetelmässä ilman kaasujen erottelu perustuu molekyyliseulaan. Molekyyliseula koostuu zeoliitti- ja alumiinioksidilevyistä, joita on seulassa vuorotellen. Typpi, hiilidioksidi ja vesi jäävät seulaan, sen sijaan happi ja argon kykenevät virtaamaan seulan läpi. [8]

Adsorptiomenetelmää käyttävän laitoksen prosessikaavio on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Hapen valmistus absorptiomenetelmällä. [8]

Myös absorptiomenetelmässä prosessoitava ilma suodatetaan ensin. Sen jälkeen ilma ohjataan vuorollaan yhteen molekyyliseulaan. Kompressorin avulla happi (ja argon) imetään pois seulasta. Prosessi on panostyyppinen. Yleensä seuloja on rinnan kaksi tai kolme (kuvassa 2 seuloja on kolme), joista vuorollaan yksi on täyttymässä ilmalla. Prosessista on kolme erilaista versiota, joissa eroavaisuutena on yli- ja alipaineen määrä. Ilma voidaan johtaa seulaan joko yli- tai normaalipaineisena. Vastaavasti happi voidaan imeä seulasta normaalipaineessa tai alipaineessa. Jäännöskaasupumppu imee seulan läpäisemättömän kaasun eli typen. Laitteistolla voidaan valmistaa siis myös typpeä, mutta sellutehtaan yhteydessä toimiessaan se on harvinaista. [5, 8]

Absorptio ei ole yhtä selektiivinen kuin tislausprosessi. Lisäksi seula ei estä argonkaasun virtaamista, jota on ilmassa noin 1 %. Näistä syistä johtuen valmistetun hapen puhtaus on parhaimmillaan noin 95,7 %. Käytännössä absorboimalla saadun kaasun happipitoisuus on 93–94 %. [8]

4.4 Hapenvalmistuksen energiankulutus

Hapen valmistus on suhteellisen edullista. Happi on ilmassa jo puhtaana alkuainemuotona, joten kaikki energia kuluu sen erottamiseksi ilman muista komponenteista. Valmistuslaitteistot ovat suhteellisen yksinkertaisia, eikä

käytettäviltä materiaaleilta tarvita erikoiskestävyyksiä, kuten esimerkiksi kloorialkaliteollisuudessa. Valmistusyksikkö voidaan kätevästi sijoittaa sellutehtaalle, koska tilantarve on pieni. Myöskään raaka-aineen osalta ei ole rajoituksia, sillä tavallista ilmaa on saatavissa rajattomasti miltei kaikkialla. [5]

Hapen valmistamisen vaatima energia on yksinomaan sähköä. Sähköä kuluu puhaltimien, pumppujen ja ennen kaikkea kompressorien käyttämiseen.

Taulukossa 2 on vertailtu kolmen eri menetelmän sähkön ominaiskulutusta yhtä happitonnia kohden. Lisäksi taulukkoon on merkitty menetelmällä valmistetun kaasun puhtaus.

Taulukko 2. Eri hapenvalmistusmenetelmien energiankulutusarvoja sellutehtaalla, sekä tuotetun kaasun happipitoisuudet (%). [5]

	Adsorptiomenetelmä	**Tislausmenetelmä**	**Ostettu happi**
Energiankulutus [kWh/t O_2]	265	300	50
Kaasun puhtaus	noin 93–94 %	noin 99 %	noin 99,5 %

Kuten aiemmin on todettu, adsorptiomenetelmällä saadaan valmistettua vain happea, ei muita ilmakaasuja. Lisäksi happikaasun puhtaus on tislausta alhaisempi. Tislausprosessi on monivaiheisempi ja toimii suuremmalla kaasun paineella kuin adsorptiomenetelmä. Lisäksi tislausprosessi on monimutkaisempi, koska prosessissa erotellaan useita eri kaasuja toisistaan. Siksi tislaamalla valmistetun hapen valmistamiseen kuluu enemmän sähköä. [5, 8]

Kolmas vaihtoehto on toimittaa sellutehtaalle valmista happea nesteytettynä pulloissa tai säiliöautolla. Tämä menetelmä on sellutehtaan näkökulmasta tietenkin energiatehokas eikä vaadi laiteinvestointeja. Se ei ole kuitenkaan suoraan vertailukelpoinen kahden muun menetelmän kanssa, sillä sähkön sijaan kuluu rahaa hapen ostamiseen. Taulukossa esitetty sähkönkulutusarvo ostetulle hapelle (50 kWh/t O_2) muodostuu nestemäisen hapen höyrystämisestä sekä erinäisten siirtopumppujen toiminnasta. [5]

5 OTSONI

Otsoni, O_3, on hapen kolmiatominen allotrooppi. Se on myrkyllinen, erittäin reaktiivinen ja voimakas hapetin. Normaalioloissa otsoni esiintyy kaasuna ja se on veteen niukkaliukoinen. Sille on ominaista ärsyttävä pistävä haju jo pienissä pitoisuuksissa. Väriltään otsoni on vaalean sinertävä. [5, 9]

5.1 Otsonin valmistuksen historiaa

Ensimmäiset kokeet otsonin reagoinnista kuitujen kanssa tehtiin 1800-luvun lopulla. 1930–40 –luvuilla havaittiin otsonin reagoivan myös ligniinin kanssa. Kuitenkin ensimmäisen kerran otsonia käytettiin teollisessa mittakaavassa sellun valkaisuun vasta vuonna 1990. Tällöin otsonivalkaisu otettiin käyttöön Lenzingn sellutehtaalla Itävallassa. Nykyään vuosittain valmistetaan noin 8 miljoonaa tonnia otsonin avulla valkaistua sellua. Erityisen suosittua otsonin käyttö on TCF-sellun valkaisukemikaalina. [10]

Otsonin käyttöönottoa valkaisukemikaalina hidasti valmistusprosessin puutteellisuus. Taloudellisesti kannattavien valmistusmenetelmien kehittelyä tehtiin koko 1900-luvun loppupuolen ajan. Vasta viime vuosikymmenten aikana on saatu kehiteltyä prosesseja, joilla otsonin valmistus on saatu kannattavaksi. [10]

5.2 Otsonin valmistuksen teoriaa

Otsonia esiintyy vapaana yhdisteenä vain yläilmakehässä, 10–50 km korkeudella. Otsonia syntyy, kun yksiarvoinen happimolekyyli, O, reagoi kaksiarvoisen hapen, O_2, kanssa. Yksiarvoinen happi puolestaan muodostuu säteilyn tai sähköpurkauksen yhteydessä. [10]

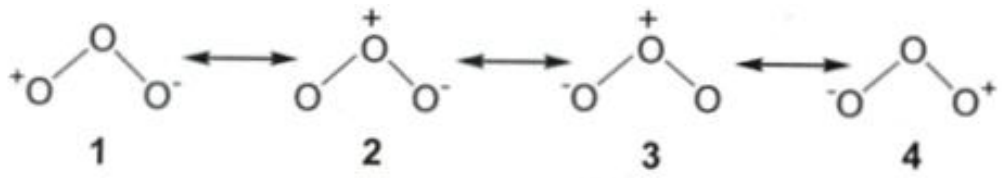
Otsonin muodostus voidaan selittää pelkistetysti kahden erillisen reaktion avulla, jotka ovat kahdenarvoisen happimolekyylin hajoaminen ja happiatomin yhtyminen kaksiarvoiseen happeen:

$$O_2 \leftrightarrow 2\ O \qquad (1)$$

$$O + O_2 \leftrightarrow O_3 \qquad (2)$$

Otsoni on pysymätön yhdiste. Normaalihuoneolosuhteissa kahden vuorokauden aikana noin 50 % otsonista hajoaa tavalliseksi hapeksi, O_2. Pidempiaikainen säilytys on mahdollista matalassa paineessa ja alle -50 °C lämpötilassa. Tällöin kaasun otsonipitoisuus on oltava alle 16 %. Koska otsonin varastointi aiheuttaisi suuria kustannuksia ja olisi otsonin reaktiivisuuden takia vaarallista, ei sitä varastoida pidemmäksi aikaa, vaan käytetään valkaisuun välittömästi valmistuksen jälkeen. Tämän takia valmistuksen on tapahduttava sellutehtaan yhteydessä. [5, 10]

Otsonin hetkellisen pysyvän rakenteen ja reaktiivisen luonteen aikaansaa yhdisteen resonanssimuoto. Resonanssikaavat on esitetty kuvassa 3.



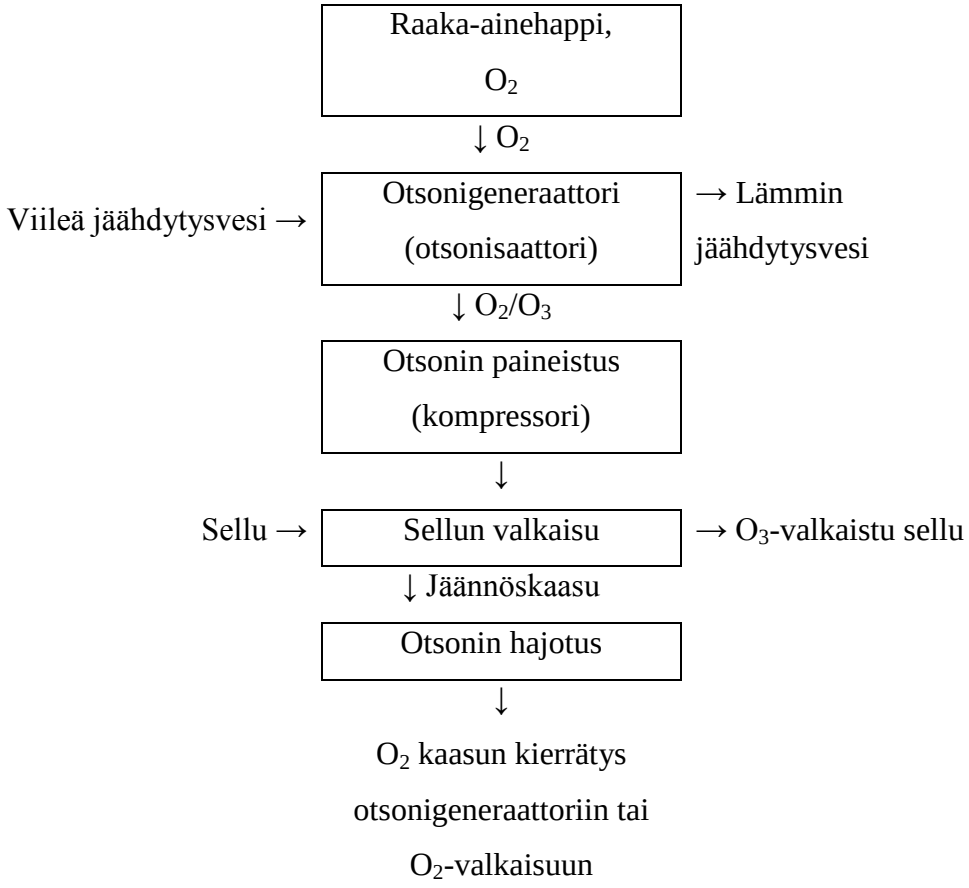
Kuva 3. Otsonin resonanssirakenne. [10]

Otsonia voidaan siis valmistaa säteilytyksen tai sähköpurkauksen avulla. Raaka-aineena voidaan käyttää kuivattua puhdasta ilmaa tai happikaasua. Sellutehtaan yhteydessä otsonia valmistetaan ainoastaan sähköpurkausmenetelmällä ja raaka-aineena käytetään vain happikaasua. Tämä valmistuskonsepti on kaikkein taloudellisin ja energiatehokkain vaihtoehto. [10]

5.3 Otsonin valmistus sellutehtaalla

Otsonin raaka-aineena käytetään sellutehtaalla happikaasua. Usein happikaasu on valmistettu myös sellutehtaalla (luku 4).

Otsonin valmistuksen periaatekaavio on esitetty kuvassa 4.

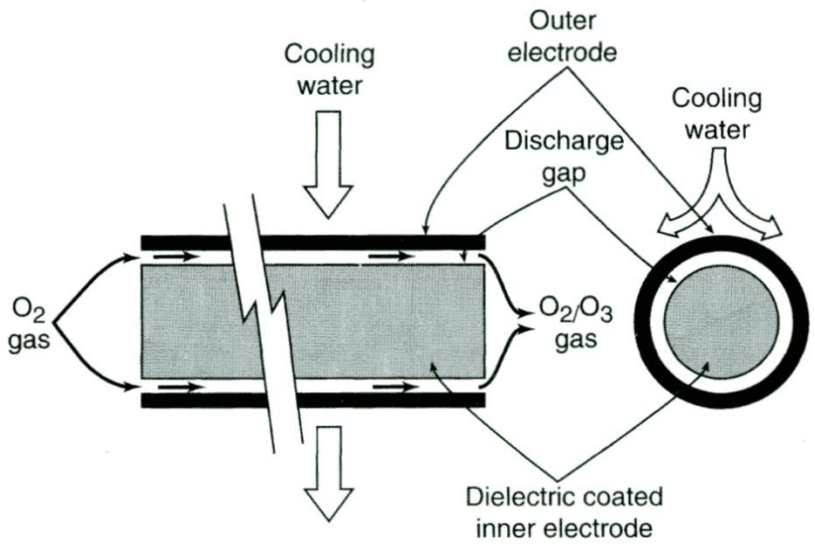


Kuva 4. Otsonin valmistuksen ja otsonivalkaisun prosessikaavio. [5]

Happikaasu johdetaan otsonisaattoriin, jossa varsinainen otsonin muodostus tapahtuu. Tämän jälkeen muodostunut otsoni-happikaasuseos paineistetaan isotermisesti. Tämä seos käytetään sellun valkaisuun. Valkaisun jäännöskaasuun jäänyt otsonijäämä täytyy vielä sen myrkyllisyyden takia hajottaa hapeksi. Tämän jälkeen kaasu johdetaan takaisin ympäristöön tai kierrätetään hapen/otsonin valmistukseen. Varsinainen otsonin muodostuminen tapahtuu otsonisaattorissa. [5]

5.3.1 Otsonisaattori

Otsonisaattorin kuva on esitetty alla.



Kuva 5. Otsonisaattorin rakenne [5].

Otsonisaattoriin johdetaan puhdasta kuivaa happikaasua, josta osa hajoaa yksiarvoisiksi happiatomeiksi (kaava 1). Nämä yksiarvoiset atomit puolestaan muodostavat happikaasun kanssa otsonia. Otsonisaattorissa O_2-molekyylien hajoaminen saadaan aikaiseksi sähköpurkauksen avulla. Tyypillisesti otsonisaattori on vaakatasoon asennettu useista kymmenistä putkista koostuva rakennelma. Jokaisen putken sisällä on kaksi elektrodia, joiden välistä kaasu virtaa. Dielektrodien materiaali on usein lasia tai silikonikumia, koska tällöin saadaan ominaissähkönkulutus kaikkein alhaisimmaksi. Näiden korkeajännite-elektrodien välille kytketään vaihtovirta, jolloin elektronit alkavat värähtelemään jännitekentässä. Tällöin osa happimolekyyleistä hajoaa. Hajonneet happiatomit reagoivat ympärillä olevien happimolekyylien kanssa otsoniksi. Tuloksena saadaan noin 5-15 % otsonia sisältävä happi-otsonikaasuseos. [5]

Otsoninvalmistuksen prosessimuuttujia on useita. Tärkeimmät niistä liittyvät nimenomaan otsonisaattoriin. Valmistuskapasiteettiin ja tehokkuuteen vaikuttavat jännitteen suuruus sekä taajuus. Erityisen tärkeää on jäähdyttää laitteistoa, jotta

otsoni ei hajoaisi. Lämpötilan lisäksi myös paine on tärkeä muuttuja. Otsonin muodostus tapahtuu alipaineessa. [5]

5.3.2 Otsonin jatkokäsittely

Otsonisaattorista ulostuleva kaasu paineistetaan. Tämä tehdään, jotta käsiteltävien kaasujen tilantarve pienenisi. Suurin mahdollinen paine kaasulle, jossa on otsonia 18 vol. %, on 20 bar. Käytännössä kaasu paineistetaan sellutehtaalla kuitenkin huomattavasti alhaisempaan paineeseen, noin 10 bariin. Paineistus tehdään isotermisesti, jotta otsoni ei hajoaisi räjähdyksenomaisesti takaisin O_2-kaasuksi. Otsonin reaktiivisen luonteen vuoksi kaasun käsittelyssä on käytettävä tarkoitukseen sopivia materiaaleja. Tällaisia ovat ruostumaton teräs, alumiini, teflon ja silikoni. [5]

Valkaisuprosessissa parhaimmillaan noin 95 % otsonista hajoaa eli reagoi sellun kanssa. Loppu poistuu valkaisutornin poistokaasun mukana. Tämän happikaasun sisältämä otsoni neutraloidaan, jonka jälkeen happikaasu mahdollisesti kierrätetään. Siitä voidaan valmistaa uudestaan otsonia tai käyttää kaasu hapen valmistukseen. Toinen vaihtoehto on erottaa osa happikaasusta otsonin joukosta ennen kuin kaasu paineistetaan. Tällöin käytetään esimerkiksi silikageeliä, joka absorboi happea otsonin joukosta. Erotettu happikaasu kierrätetään takaisin otsonisaattoriin. Etuna tässä on se, että tällöin saadaan nostettua kaasun otsonipitoisuutta. Lisäksi valkaisuun menevän happikaasun määrä saadaan pienenemään. [5]

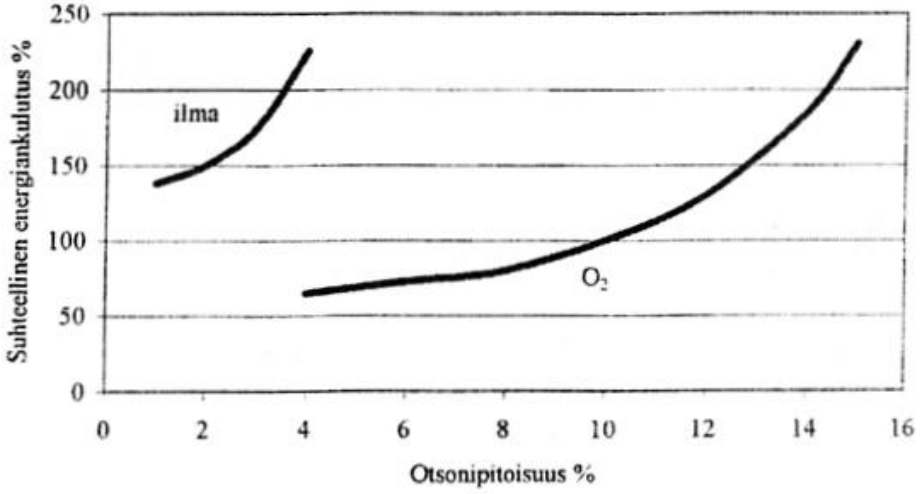
5.4 Otsonin valmistuksen energiankulutus

Otsonin valmistukseen tarvittava energia on yksinomaan sähköenergiaa. Ylivoimaisesti suurin yksittäinen sähkönkuluttaja on otsonisaattorin sähkönpurkauksen aikaansaamiseksi tarvittava energia. Toinen merkittävä sähkönkuluttaja on otsoni-happikaasun paineistamiseen tarvittava kompressori. Myös jäähdytysveden tuottamiseen, kierrättämiseen ja mahdolliseen

jäähdyttämiseen kuluu energiaa. Kompressorin ja jäähdytysveden tarvitsema sähköenergian määrä on kuitenkin pieni verrattuna otsonisaattoriin. [5]

Kirjallisuudessa mainitut sähkönkulutusarvot otsonikiloa kohden vaihtelevat välillä 8-15 kWh. Sähkön ominaiskulutus riippuu muun muassa tuotantoyksikön koosta, laitteiston iästä sekä otsonisaattorin vaihtovirran taajuudesta. Optimaalinen taajuus on välillä 100–1000 Hz. Sähkönkulutukseen vaikuttaa myös kaasun otsonipitoisuus. Mitä suurempi otsonisaattorista tulevan kaasun otsonipitoisuus on, sitä suurempi on suhteellinen energiankulutus. [5, 8, 10]

Kuvassa 6 on esitetty otsoninvalmistuksen suhteellinen energiankulutus tuotetun kaasun otsonipitoisuuden funktiona.



Kuva 6. Tuotetun kaasun otsonipitoisuuden vaikutus suhteelliseen energiankulutukseen. Kuvassa alempi käyrä (O_2) kuvaa puhtaasta hapesta valmistettua otsonia ja ilma-käyrä ilmasta valmistettua otsonia. [9]

Sellutehtailla valmistetun kaasun otsonipitoisuus on noin 10–14 painoprosenttia. Tällöin sähkönkulutus on noin 10–15 kWh/kg O_3. Vanhimmissa, 90-luvulta peräisin olevissa laitoksissa kulutus on suurempaa. Uusimmissa moderneissa tehtaissa kulutus on todennäköisesti jopa hieman alle 10 kWh/kg O_3. [8]

6 VETYPEROKSIDI

Vetyperoksidi, H_2O_2, on vedyn toinen oksidi veden lisäksi. Aine on täysin veteen liukeneva kirkas, väritön yhdiste. Korkeissa pitoisuuksissa yhdisteellä on ominainen pistävä haju. Vetyperoksidissa hapen hapetusluku on -1, joka tekee aineesta reaktiivisen ja voimakkaan hapettimen. Tämän ominaisuuden takia yhdisteen pääkäyttöalue on valkaisuteollisuus. Sillä valkaistaan sekä mekaanista että kemiallista massaa. Sulfaattisellun valkaisussa peroksidia käytetään sekä ECF- että TCF- valkaisussa. Peroksidivalkaisu suoritetaan usein laimeana vesiliuoksena (0,0-5 %) mutta myös keskisakeusvalkaisu on mahdollinen. Valkaisu tapahtuu aina alkalisissa olosuhteissa, usein yhdessä happikaasun kanssa tai omana vaiheenaan. [2, 5]

6.1 Vetyperoksidin ominaisuuksia

Vetyperoksidia ei yleensä valmisteta sellutehtaan yhteydessä. Suomessa toimii kaksi peroksiditehdasta Oulussa ja Kuusankoskella, joista tuote toimitetaan Suomen sellutehtaille vesiliuoksena. Vetyperoksidia toimitetaan käyttökohteeseensa yleensä 70 % -vesiliuoksena, sillä korkeammissa pitoisuuksissa yhdiste hajoaa happikaasuksi ja vesihöyryksi alla olevan kaavan mukaisesti.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 \qquad (3)$$

Hajoamisreaktio on eksoterminen ja aiheuttaa paineennousun suljetussa ympäristössä. Tämän takia peroksidin pitkäaikaista säilyttämistä varten astiassa on varoventtiili ja lisäksi liuokseen käytetään lisäaineita estämään hajoamista. Peroksidi säilyy parhaiten suljetussa astiassa, suojassa valolta sekä lämmöltä. Yhdiste reagoi monien metallien ja muiden yhdisteiden kanssa. H_2O_2 ei reagoi ruostumattoman teräksen eikä alumiinin kanssa. Usein peroksidia käsitelläänkin alumiini- tai ruostumattomissa teräsastioissa, ja pumppujen putkistot on tehty ruostumattomasta teräksestä. [5, 11]

Vetyperoksidi reagoi luonnossa monien orgaanisten aineiden sekä metallien kanssa. Yhdiste ei kuitenkaan ole erityisen vaarallinen ympäristölle sillä valon ja lämmön vaikutuksesta vetyperoksidi hajoaa vähitellen vaarattomiksi yhdisteiksi vedeksi ja hapeksi. [5]

6.2 Vetyperoksidin valmistus

Vallalla olevia vetyperoksidin valmistusmenetelmiä on ollut vuorotellen useita siitä lähtien kun vetyperoksidi löydettiin 1800-luvun alussa. Ensimmäinen suuren mittakaavan valmistusmenetelmä oli elektrolyysipohjainen prosessi, jossa rikkihapon vesiliuosta elektrolysoitiin. Menetelmä otettiin käyttöön 1900-luvun alussa. Myöhemmin peroksidia valmistettiin myös natriummetallista. Natriumin hapetuksen ja vesiliuotuksen seurauksena syntyi vetyperoksidia ja natriumhydroksidia. Edellä mainituista menetelmistä kuitenkin luovuttiin vähitellen, kun BASF kehitti 1930-luvun puolivälissä antrakinoniprosessin (AO-prosessi). [10]

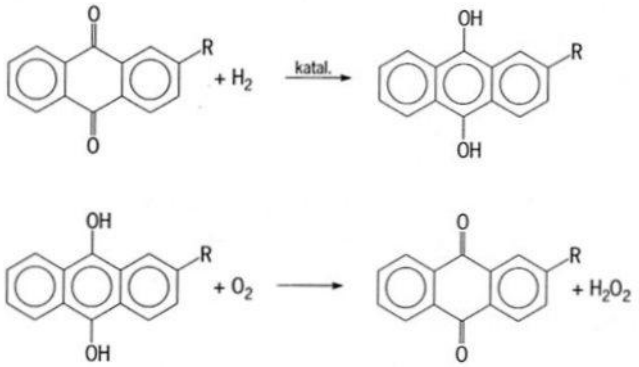
Nykyään miltei kaikki (yli 93 %) vetyperoksidista valmistetaan antrakinonimenetelmällä. Vuonna 2003 maailmalla tuotettiin yhteensä noin 3,3 miljoonaa tonnia H_2O_2:a, ja Suomen tuotantokapasiteetti oli hieman yli 100 000 tonnia. Suomen molemmilla tehtailla peroksidinvalmistus tapahtuu antrakinonin avulla. [5]

Tulevaisuudessa vetyperoksidia voidaan kenties valmistaa mikroreaktoreilla. Menetelmällä saataisiin vety ja happi reagoimaan vesiliuoksessa mikroputkireaktoreissa, jolloin syntyisi laimeaa vetyperoksidi-vesiliuosta. Laitteisto voisi toimia sellutehtaan yhteydessä, jolloin tuotetta ei tarvitsisi väkevöidä eikä kuljettaa paikasta toiseen. Mikroreaktorivalmistusmenetelmä on vielä tutkimusvaiheessa. [12]

6.2.1 Antrakinonimenetelmä

Antrakinonimenetelmä perustuu työliuoksen eli antrakinoyhdisteen vuoroittaiseen hydraukseen ja hapetukseen. Kun hydrattua kinonia hapetetaan, syntyy vetyperoksidia sekä alkuperäinen kinoniyhdiste.

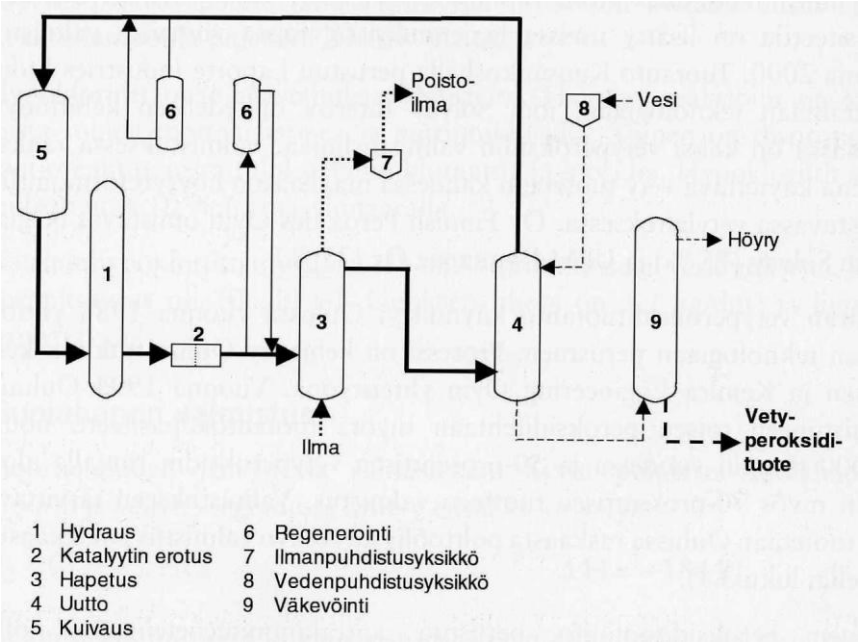
Hydraus- ja hapetusreaktiot on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Antrakinonin reaktiot vetyperoksidin valmistuksessa. Ylärivillä hydrausreaktio ja alhaalla hapetusreaktio, jossa muodostuu vetyperoksidia. [11]

AQ-prosessista on useita eri menetelmiä, jotka eroavat toisistaan reaktori- ja laiteratkaisujen sekä kemikaalivalintojen osalta. Prosessissa kiertävä liuos on esimerkiksi etyyliantrakinonia, amyyliantrakinonia tai tertbutyyliantrakinonia. [10]

Peroksidin valmistuksen prosessikaavio on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Vetyperoksidin valmistusprosessi. [11]

Päävaiheet ovat hydraus, hapetus, uutto ja kuivaus. Valmistus alkaa hydrauksella. Antrakinoni, joka on liuotettu orgaaniseen liuottimeen, hydrataan katalyytin läsnä ollessa. Katalyyttinä toimii palladium, joko metallina tai kantajaan sidottuna. Hydrausreaktio on eksoterminen, jonka yhteydessä liuos lämpenee ja sitä tarvittaessa jäähdytetään. Seuraavassa vaiheessa katalyytti suodatetaan pois liuoksesta ja regeneroidaan uudelleen aktiiviseen muotoon. [11]

Katalyyttivapaa, hydrattu työliuos johdetaan seuraavaksi hapetusvaiheeseen. Reaktoriin johdetaan joko ilmaa tai puhdasta happea, jolloin tapahtuu vetyperoksidin muodostuminen. Myös hapetusreaktio on eksoterminen reaktio, joten erillistä lämmitystä ei tarvita. Vetyperoksidi uutetaan seoksesta puhtaaseen veteen. Työliuoksen antrakinoni ei käytännössä liukene lainkaan veteen. Uuton jälkeen työliuos johdetaan vedenkuivaukseen, jossa mahdollisesti mukaan jäänyt vähäinen vesimäärä poistetaan. Kuivauksen jälkeen antrakinoni menee takaisin hydrausvaiheeseen. [11-12]

Uuttamalla saadun peroksidin väkevyys on yleensä 35–42%. Tämä raakaperoksidi puhdistetaan ja lopuksi väkevöidään alipainetislauksella. Väkevöinti suoritetaan

yleensä 50–70%:ksi H_2O_2-vesiliuokseksi. Valmis tuote stabiloidaan happamaksi fosforihapolla. Lisäksi käytetään pieni annostus kelaattia. [10]

6.3 Vetyperoksidin valmistuksen energiankulutus

Tarkasteltaessa vetyperoksidiprosessin sähkönkulutusta, on syytä tarkastella sähkön sijaan energiankulutusta. Sähköä kuluu työliuoksen siirtoon vaiheesta toiseen ja suodatin- sekä ilmapumppujen toimintaan. Lisäksi energiaa kuluu peroksidin väkevöimiseen. Eniten energiaa kuluu kuitenkin vetykaasun valmistukseen. Vetyraaka-aine on myös kallein yksittäinen osatekijä vetyperoksidin tuotannossa. Yleensä vetykaasun lähteenä käytetään jotakin fossiilista polttoainetta kuten maakaasua tai polttoöljyä. Myös vedyn valmistaminen elektrolyyttisesti vedestä on mahdollista, muttei yhtä energiatehokasta. Fossiilisen polttoaineen reformointiprosessiin tarvitaan lämpöenergiaa. Vesihöyryn avulla saadaan aikaan korkea paine ja lämpötila, jolloin öljyn ja ilman reaktiossa syntyy vedyn lisäksi nokea ja metaania. Energiankulutusta on arvioitu sillä perusteella, kuinka paljon reformoinnissa tarvitaan lämpöä ja kuluu vedyn lähteenä olevaa öljyä. Tällöin on otettu huomioon myös se, miten paljon polttoaineen lämpöarvo alenee kun öljy muuttuu metaaniksi. [12-13]

Peroksidiprosessin hapetusvaiheessa käytetään useimmiten ilmaa hapen sijaan. Tällöin laskelmiin ei tarvitse ottaa huomioon hapen valmistukseen kulunutta energiamäärää. Kun prosessissa käytetään ilmaa, tarvitaan suurempi hapetusreaktori, jotta hapetus tapahtuisi täydellisesti. Puhdasta happea käyttämällä voitaisiin suuren reaktoriastian sijaan käyttää putkireaktoria. Tällöin laite-, materiaali- ja pumppauskustannukset pienenisivät, mutta energia kuluisi hapen valmistukseen. [12]

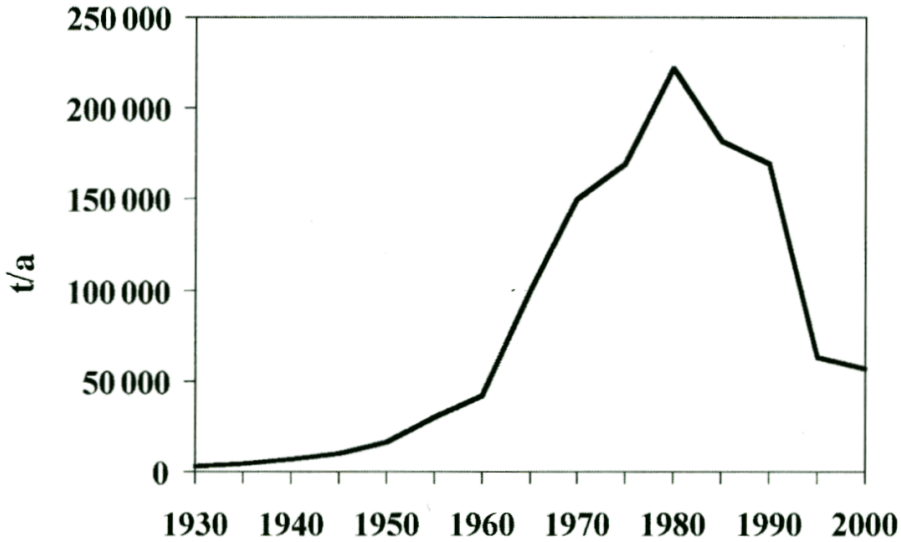
Haastatteluiden [12, 14] ja kirjallisuuslähteen [5] perusteella arvioidaan, että vetyperoksidin valmistuksen sähkönkulutus on noin 3,5 kWh/kg H_2O_2.

7 KLOORI

Kloori, Cl_2, on hypokloriittien ohella vanhin tunnettu valkaisukemikaali. Klooria on valmistettu Suomessa jo liki sadan vuoden ajan. Normaalihuoneoloissa kloori esiintyy kaasumaisessa olomuodossa. Paineistettuna kloori saadaan kuitenkin nesteytymään. Kloori on erittäin myrkyllinen aine. Se on kellertävää ja pistävänhajuista, joka ärsyttää ihoa ja hengitysteitä jo alle 20 ppm pitoisuudessa. [11, 15]

Kloorin käyttö valkaisukemikaalina oli yleistä Suomessa koko 1900-luvun aina viime vuosikymmenen alkuun saakka. Ennen happivalkaisun kehittämistä kloorivalkaisu oli usein ensimmäinen valkaisuvaihe keiton jälkeen. Kloorinvalmistuksen ympäristöhaitat, elohopeapäästöt ja valkaisulaitosten jätevesipäästöt, pakottivat selluteollisuuden ympäristöjärjestöjen painostamana luopumaan kloorin käytöstä valkaisukemikaalina. [15]

Kuvassa 9 on esitetty kloorin valmistusmäärä Suomessa vuosina 1930–2000.



Kuva 9. Kloorin vuosituotanto Suomessa aikavälillä 1930–2000. [11]

Nykyään Suomessa ei valmisteta klooria sellun valkaisua varten. Klooria tehdään Suomessa kahdella paikkakunnalla Joutsenossa ja Oulussa. Tuotettu kloori menee vedenpuhdistukseen, muovien valmistukseen ja muuhun kemianteollisuuteen. [11]

7.1 Kloorin valmistus

Kloorin valmistus tapahtuu teollisessa mittakaavassa aina elektrolyyttisesti. Kloorinvalmistuksen raaka-aineet ovat luonnossa yleisiä ja suhteellisen edullisia. Natriumkloridia saadaan merivedestä ja kallioperästä. Lisäksi tarvitaan puhdasta vettä. Elektrolyysissä natriumkloridin, NaCl, eli ruokasuolan vesiliuosta elektrolysoidaan sähkövirran avulla. Reaktiossa syntyy kloorikaasun lisäksi vetyä, H_2, ja natriumhydroksidia, NaOH. Kloorinvalmistuksen kokonaisreaktio on esitetty alla kaavassa (4).

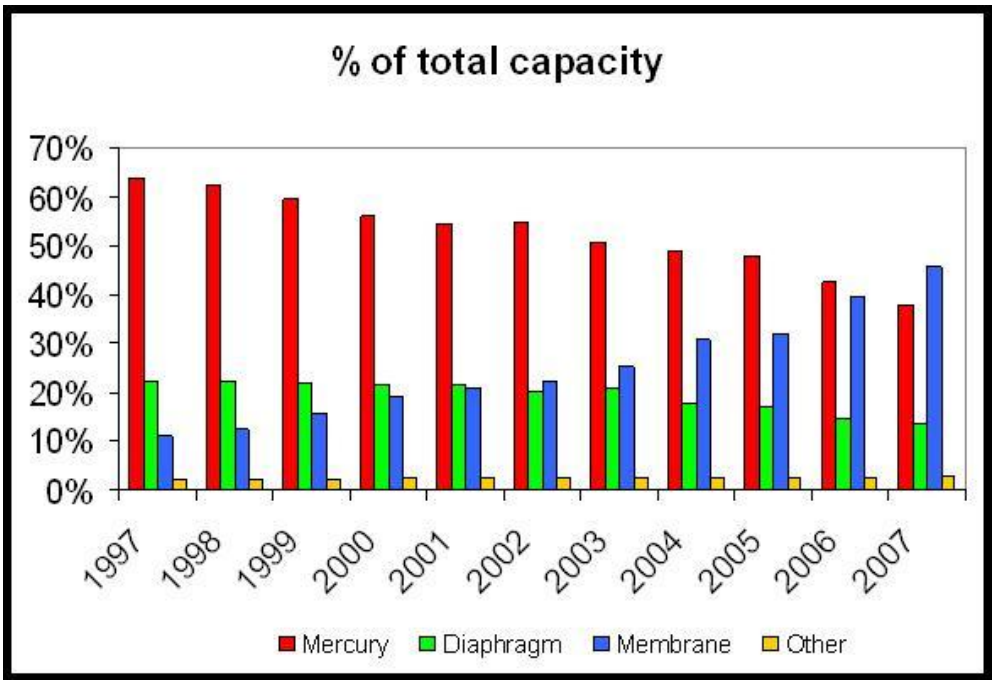
$$NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2} Cl_2 + \frac{1}{2} H_2 \qquad (4)$$

Reaktion välivaiheet riippuvat käytettävästä valmistusmenetelmästä.

Kun natriumkloridin vesiliuokseen johdetaan tasavirtaa, vapautuu anodilla kloorikaasua ja katodilla vetykaasua. Samalla elektrolysoitavan liuoksen natrium- ja hydroksidi-ionien konsentraatiot kasvavat. Tällöin muodostuu valmistusprosessin kolmas tuote eli natriumhydroksidi, joka on kaupalliselta nimeltään joko natronlipeä tai lyhyesti lipeä. [5, 11]

Kloori- ja vetykaasu on pidettävä erillään valmistuksen yhteydessä, sillä sekoittuessaan ne muodostaisivat räjähtävän seoksen. Tämän takia positiivinen anoditila ja negatiivinen katoditila tulee pitää erillään. Kloorin valmistusmenetelmiä on kolme kappaletta ja ne ovat saaneet nimensä sen mukaan, kuinka anodi- ja katoditilat ovat eristetty toisistaan. Nämä kolme menetelmää ovat nimeltään elohopeamenetelmä, diafragmamenetelmä sekä membraanimenetelmä. Diafragmamenetelmässä anodi- ja katoditila on erotettu diafragmalla ja membraanimenetelmässä vastaavasti ioninvaihtomembraanilla. Elohopeamenetelmässä katodina toimii elohopealiuos. Tällöin vedyn sijaan saadaan natrium pelkistymään, mutta se liukenee välittömästi amalgaamiksi. Amalgaami johdetaan erilliseen lipeäkennoon, jossa amalgaami saadaan lopulta hajoamaan vedyksi ja lipeäksi. [5, 11]

Kuvassa 10 on esitetty kloorin valmistuksen jakautuminen eri tekniikoiden kesken Euroopassa.



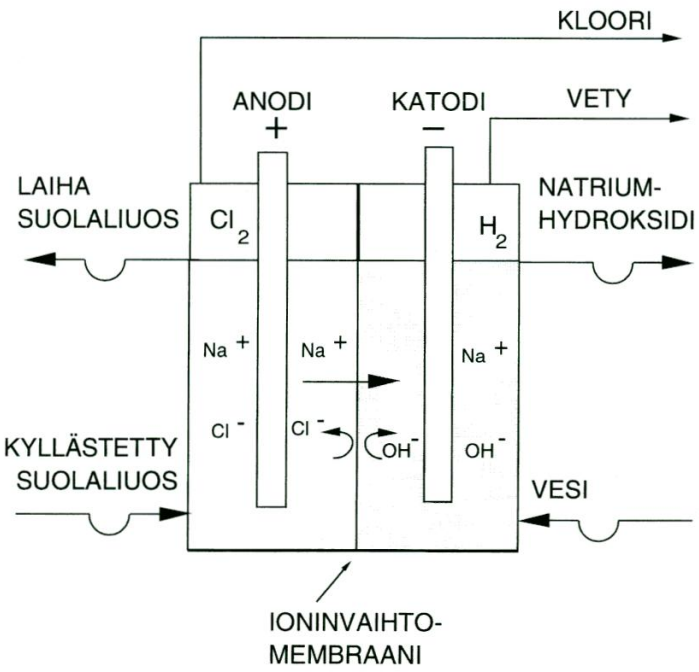
Kuva 10. Kloorin valmistusosuudet (%) eri kennotekniikoilla Euroopassa. Elohopeakenno (Mercury) on taulukossa punaisella, diafragmakenno (Diaphram) vihreällä ja membraanikennno (Memrane) sinisellä palkilla. Muut valmistusmenetelmät (Others), joka koostuu lähinnä vetykloridin elektrolyysimenetelmästä, on keltaisella palkilla. [16]

Seuraavaksi tutustutaan kolmeen eri elektrolyysikennotyyppiin, joilla klooria voidaan valmistaa. Tämän jälkeen tarkastellaan erikseen klooritehtaan muita kuin elektrolyysiin kuuluvia osaprosesseja.

7.1.1 Membraanimenetelmä

Membraanimenetelmä on uusin ja nykyaikaisin sekä tänä päivänä jo kaikkein yleisin tapa valmistaa klooria ja lipeää. Vuonna 2007 noin 46 % Euroopassa tuotetusta kloorista valmistettiin membranikennojen avulla [17]. Suomen toinen klooritehdas Joutsenossa käyttää membraanikennoja.

Kloorinmuodostus tapahtuu siis elektrolyysikennossa. Membraanikennon rakenne on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. Membraanikenno kloorin valmistuksessa. [11]

Katoditilaan syötetään laihaa lipeäliuosta. Katodilevyllä vety pelkistyy, eli vapautuu vetykaasua, joka johdetaan pois kennosta. Vedyn muodostuessa vetyionin määrä katodipuolella vähenee. Vetyionit korvaa ioninvaihtomembraanin läpi anodipuolelta virtaavat natrium- ja vetyionit. Kloridi- ja hydroksidi-ionit eivät mahdu virtaamaan membraanin läpi. [5]

Membraani muodostuu kolmikerroksisesta filmistä. Kerrokset ovat perfluorosulfonaatti, perfluorokarboksylaatti ja teflon. Teflonkangas toimii lujiteaineena. [5]

Samalla kun katoditilan natriumionien määrä lisääntyy, katodipuolen liuoksen natriumhydroksidipitoisuus kasvaa ja liuos väkevöityy. Väkevöitynyt, noin 20–30 % lipeäliuos johdetaan pois kennon yläosasta. [5, 11]

Samaan aikaan anodipuolelle syötetään natriumkloridiliuosta. Anodilla kloori-ionit hapettuvat, eli muodostuu kloorikaasua, joka johdetaan pois kennosta kaasun puhdistusta varten. Lisäksi natrium- ja vetyionit virtaavat membraanin läpi, joten anodiliuos laimenee. Laiha liuos johdetaan pois kennosta. [5]

Katodin materiaali on membraani- ja diafragmakennoissa yleensä jalometallioksidilla päällystettyä titaania. Katodi on usein nikkeliä. [11]

Membraanimenetelmän edut muihin valmistusmenetelmiin nähden ovat alhaisempi energiankulutus ja erittäin pienet ympäristöhaitat. Haittana on lipeäliuoksen alhainen väkevyys verrattuna elohopeamenetelmään. Lisäksi membraanit ovat myös suhteellisen lyhytikäisiä, noin 4-5 vuotta. Membraanien kunnon säilymiseksi syötettävän natriumkloridiliuoksen tulee olla erittäin puhdasta. Varsinkin kaksiarvoiset kationit lyhentävät käyttöikää. [11]

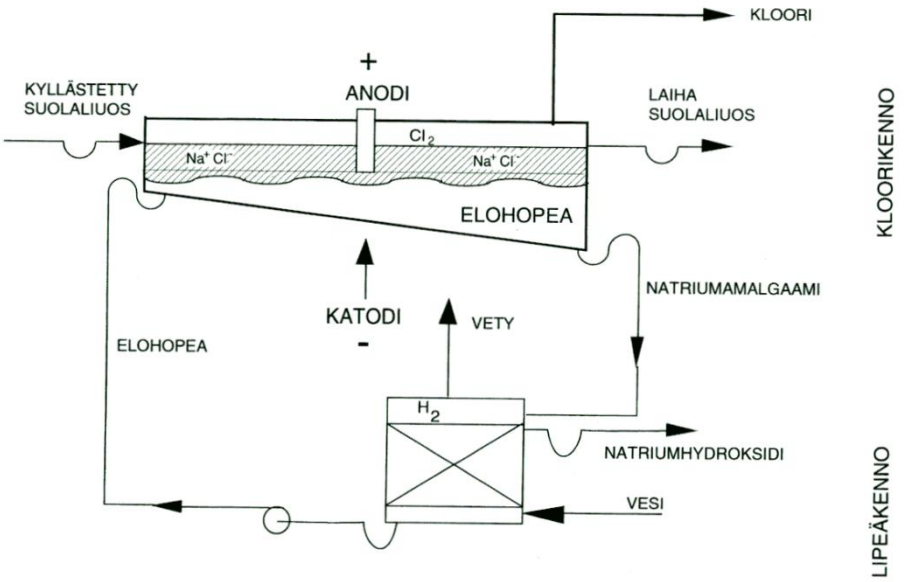
7.1.2 Diafragmamenetelmä

Diafragmamenetelmä on hyvin samankaltainen kuin membraanimenetelmä. Se kehitettiin aikoinaan korvaamaan elohopeamenetelmää. Anodi- ja katoditilan erottaa diafragmakennoissa asbestilevy. Muutoin toimintaperiaate on samankaltainen.

Vuonna 2007 noin 14 % Euroopassa valmistetusta kloorista oli tehty diafragmakennoilla [17]. Diafragmakennojen käyttö maailmalla on vähentynyt membraanitekniikan tultua alalle. Asbestin käyttö kennoissa aiheuttaa ongelmia muun muassa huolto- ja korjaustöiden yhteydessä. Asbestin tiedetään aiheuttavan muun muassa keuhkoahtaumatautia sekä keuhkosyöpää, joten jo asbestin vaarallisuuden takia diafragmatekniikasta pyritään pääsemään eroon. Myös diafragmatekniikalla valmistetun lipeän väkevyys on vain noin 15 %, joten lipeän väkevöintiin kuluu runsaasti höyryä. [5, 15, 18]

7.1.3 Elohopeamenetelmä

Elohopeamenetelmä on vanhin kolmesta kloorinvalmistusmenetelmästä. Suomessa Oulun tehdas käyttää elohopeakennoja. Nimensä mukaisesti menetelmässä käytetään elohopealiuosta kloori- ja vetykaasujen erottamiseksi toisistaan.



Kuva 12. Elohopeamenetelmän kloorikenno ja lipeäkenno. [11]

Elohopeakenno poikkeaa joiltain osin kahdesta aiemmin esitetystä valmistusmenetelmästä. Valmistus tapahtuu kahdessa eri kennossa, kloori- ja lipeäkennossa. Elohopeakennoissa anodi on alumiinioksidilla päällystettyä titaania, aivan kuten muissakin menetelmissä. Katodina on sen sijaan elohopea. Anodilla vapautuu kloorikaasua, joka johdetaan pois kennosta. Katodille pelkistyy vedyn sijasta natrium. Natrium kuitenkin reagoi välittömästi elohopean kanssa muodostaen amalgaamia. Kloorikennossa tapahtuva summareaktio on esitetty kaavassa 5.

$$NaCl + nHg \rightarrow \tfrac{1}{2}Cl_2 + NaHg_n \qquad (5)$$

Amalgaamiliuos johdetaan kloorikennosta pois erilliseen lipeäkennoon, jossa tapahtuu lipeän ja vedyn muodostuminen:

$$NaHg_n + H_2O \rightarrow NaOH + n\,Hg + \tfrac{1}{2}H_2 \qquad (6)$$

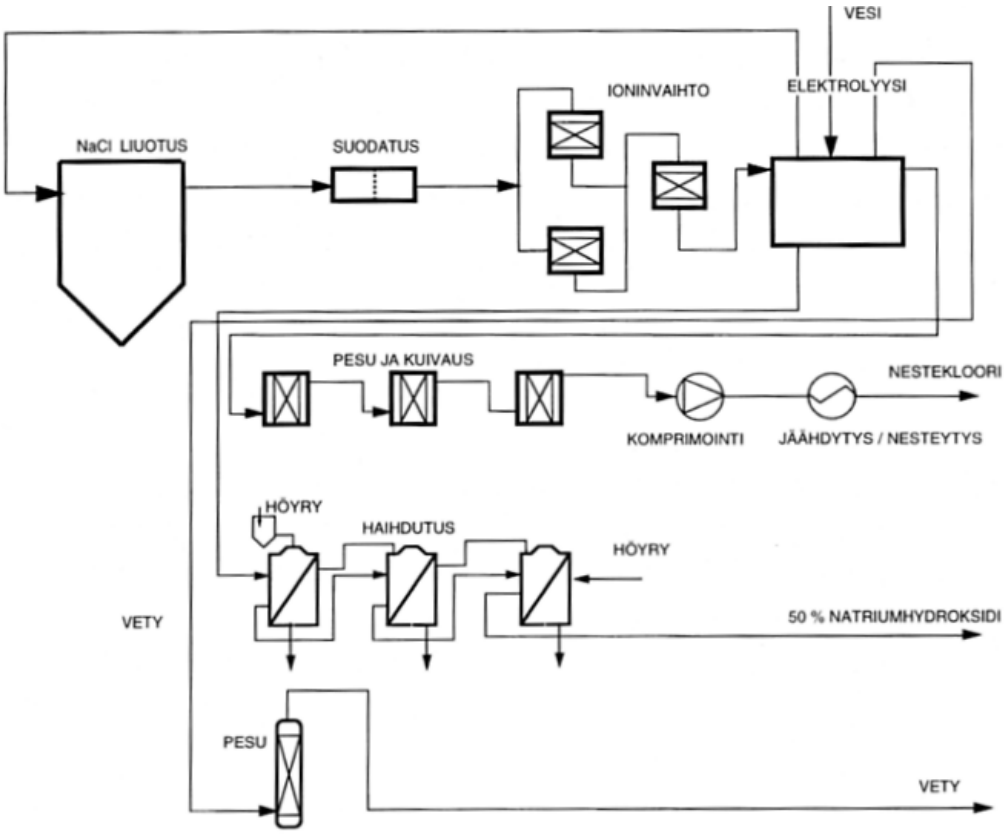
Summareaktiona elohopeamenetelmässä muodostuu klooria, vetyä ja lipeää samoin kuin muissakin valmistusmenetelmissä.

Elohopeamenetelmän ainoa etu on se, että lipeäkennossa saatava lipeä on erittäin vahvaa, noin 50 – prosenttista. Elohopeamenetelmästä ollaan Euroopassa

luopumassa kokonaan vuoteen 2020 mennessä. Syynä on nimenomaan valmistuksen yhteydessä tuotteisiin ja ympäristöön pääsevät elohopeapäästöt. Elohopeamenetelmä kuluttaa myös enemmän sähköenergiaa tuotetonnia kohti kuin membraanimenetelmä. Elohopeamenetelmä on ollut käytännössä koko 1900-luvun suosituin kloorinvalmistusmenetelmä. Elohopean käytöstä luopuminen onkin tapahtunut varsin hitaasti, sillä vuonna 2007 noin 38 % Euroopassa tuotetusta kloorista valmistettiin elohopeakennoilla. [5, 17-18]

7.2 Klooritehtaan osaprosessit

Kloorin ja lipeän valmistukseen tehtaalla sisältyy tietenkin monia muita osaprosesseja kuin itse elektrolyysivaihe. Tarkastellaan lähemmin klooritehdasta, joka käyttää membraanitekniikkaa. Tehtaan osaprosessit on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Kloorin ja lipeän valmistus membraanimenetelmällä. [11]

Tehtaalla toimitetaan raaka-aineena käytettävää natriumkloridia usein kiinteässä muodossa. Aluksi suola liuotetaan veteen ja puhdistetaan suodattimella ja

ioninvaihtimessa. Tällöin epäpuhtaudet saadaan poistetuksi seoksesta mahdollisimman hyvin. Membraanit ovat erityisen herkkiä epäpuhtauksille, varsinkin kaksiarvoisille kationeille, jotka lyhentävät membraanien käyttöikää. Lisäksi epäpuhtaudet häiritsevät elektrolyysireaktioita kennoilla. Se usein heikentää kokonaishyötysuhdetta. [5, 11]

Kennoilla muodostuvat kloori- ja vetykaasu johdetaan omia putkia pitkin jatkokäsittelyyn. Kloori on erittäin syövyttävä aine ja siksi sen käsittelyssä on käytettävä tarkoin valittuja metalleja ja muita yhdisteitä. Elektrolyyttiliuoksen ja kennojen lämpötila on noin 80–90 °C, koska korkea lämpötila parantaa virtahyötysuhdetta. Lämmön seurauksena liuoksesta haihtuu vettä ja kloorikaasu on kosteaa. Kosteaa kloorikaasua kestävät vain harvat metallit. Tällaisia on esimerkiksi titaani. [5, 11]

Kennoilta tuleva kloori jäähdytetään, puhdistetaan ja kuivataan. Kuiva kloorikaasu paineistetaan ja jälleen jäähdytetään. Kloorin paine nostetaan noin 5 bar:in, jolloin noin + 20 °C:n kloori nesteytyy. Paineistettu ja nesteytetty kloori pumpataan terässäiliöön, joka voidaan kuljettaa kloorin loppukäyttöpaikalle. Yleensä klooria kuljetetaan rautateitse noin 40 t säiliövaunuilla. Sellutehtaalla kloori käytetään suoraan junavaunusta tai pumpataan pienempään välisäiliöön. [5, 11, 15]

Lipeä puolestaan väkevöidään, mikäli lipeää ei käytetä klooritehtaan läheisyydessä. Membraanimenetelmällä saadaan erittäin puhdasta lipeää, mutta natriumhydroksidipitoisuus on vain 20–30 %. Yleensä lipeä kuljetetaan 50 % liuoksena tai hiutaleina noin 90 % kuiva-ainepitoisuudessa. Tämän takia lipeä väkevöidään, yleensä kolmivaihehaihduttimissa, noin 50 %:ksi lipeäliuokseksi. Haihduttamon lämmönlähteenä käytetään höyryä. [5, 11]

Kolmas tuote eli vety käytetään usein tehtaalla. Kennosta tullessaan vetykaasu ensiksi pestään lipeällä ja jäähdytetään. Vedystä ja kloorista voidaan valmistaa suolahappoa, HCl, tai vety poltetaan lämmöksi ja sähköksi voimalaitoksella. Teoriassa kaikki klooritehtaalla syntynyt kloori ja vety voitaisiin ”polttaa” suolahapoksi, sillä klooria ja vetyä syntyy elektrolyysissä samat ainemäärät. Jos

kuitenkin kloorille on muuta käyttöä, vety poltetaan energiaksi tai toimitetaan muun kemianteollisuuden käyttöön. [5, 11, 14]

7.2.1 Natriumhypokloriitin tuotanto klooritehtaan yhteydessä

Kun klooria puhdistetaan, syntyy aina jonkin verran klooripitoista ”jätekaasua”. Tälle kaasulle tulee keksiä jotakin käyttöä. Useimmiten siitä valmistetaan hypokloriittia. Jätekaasu johdetaan natriumhypokloriitin, NaOCl, valmistusosastolle. Klooripitoinen kaasu reagoi natriumhydroksidin kanssa, jolloin syntyy natriumhypokloriittia (kaava 7).

$$Cl_2 + 2\ NaOH \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O \qquad (7)$$

Reaktio on yksinkertainen ja se tapahtuu täytekappaleilla täytetyssä korkeassa kolonnissa. Kolonnin pohjalta syötetään kloorikaasu ja ylhäältä virtaa lipeä-hypokloriittiliuos. Lipeäliuos kiertää kolonnissa, kunnes kaikki lipeä on reagoinut kloorin kanssa. Virtaavaa liuosta jäähdytetään lämmönvaihtimessa ennen kolonniin pumppausta. Täytekappaleiden pinnalla tapahtuu yllä mainittu reaktio. Muodostunut hypokloriittiliuos on 10–15-prosenttista. Tuote voidaan myydä, jos epäpuhtauksia ei ole tuotteessa liikaa. Myös natriumhypokloriitti toimii sellun valkaisukemikaalina, mutta se on myös käytännöllinen desinfiointiaine. [5, 11, 14]

Pelkän natriumhypokloriitin käytöstä yhdessä valkaisuvaiheessa on luovuttu. Jätekaasusta valmistettua hypokloriittia saatetaan käyttää sellun valkaisussa, muttei omana vaiheena vaan esimerkiksi klooridioksidin seassa. Hypokloriittien tuotantoon ja valmistuksen energiankulutukseen ei työssä perehdytä tarkemmin.

7.3 Klooritehtaan energiankulutus

Kloorinvalmistuksen merkittävin energiankuluttaja on elektrolyysi. Elektrolyysin tehokkuuteen vaikuttaa virtahyötysuhde, virrantiheys sekä kennon välinen jännite.

Elektrolyysin kokonaisreaktio, sähkövirta mukaan lukien, on seuraava:

$$1\ NaCl + 1\ H_2O + 1\ Faraday \rightarrow H_2O + ½\ Cl_2 + ½\ H_2 \qquad (8)$$

Perehtymättä tarkemmin sähkökemiaan, todetaan että teoreettinen vedyn ja kloorin välinen purkautumispotentiaali elektrolyysissä + 1,76 V. Puolikkaan kloorimoolin muodostumiseen tarvitaan 1 F = 96 485 As/mol. Koska kloori esiintyy kaksiatomisena, voidaan ajatella että massaltaan yhden kloorimoolin (35,45g) muodostumiseen tarvitaan 1 F. Tällöin, jos virtahyötysuhde on 100 %, yhden kloorikilogramman muodostamiseen tarvitaan:

$$\frac{1000\ g}{100\ \% * 35{,}45\ g/mol} = 28{,}2\ F * mol = 28{,}2 * 96\ 485\ As = 2721721\ As$$

Jos elektrolyysin jännite on mainittu teoreettinen arvo 1,76 V, yhden kloorikilogramman muodostamiseen tarvitaan energiaa:

$$W = U * Q = \frac{1{,}76\ V * 2721721\ As}{3600\ \frac{s}{h}} = 1331 \frac{Wh}{kg\ klooria} \approx 1{,}33 \frac{kWh}{kg\ klooria}$$

Todellisuudessa membraanikennojen virtahyötysuhde on 93–96 %. Virtahyötysuhde huononee membraanin vanhetessa. [11, 15, 19]

Kennon yli vallitseva jännite on sivureaktioiden takia huomattavasti teoreettista arvoa suurempi. Elektrodeilla tapahtuu aina jonkin verran ei-toivottuja hapettumisia tai pelkistymisiä, kuten hapen muodostumista. Todellinen jännite kennon yli on yleensä 3,0–3,6 V. [11]

Lasketaan energiankulutus elektrolyysissä olettamalla, että virtahyötysuhde on 95 % ja kennojännite on 3,3 V.

$$\frac{1000\ g}{95\ \% * 35{,}45\ g/mol} = 29{,}7\ F * mol = 29{,}7 * 96\ 485\ As = 2864969\ As$$

$$W = U * Q = \frac{3{,}3\ V * 2864969\ As}{3600\ \frac{s}{h}} = 2626 \frac{Wh}{kg\ klooria} \approx 2{,}63 \frac{kWh}{kg\ klooria}$$

Havaitaan, että energiahyötysuhde on esimerkkitapauksessa noin 50 %. Yleisesti klooritehtaan kokonaisenergiahyötysuhde on 40–55 %.

Jos virtahyötysuhde olisi mainittu maksimiarvo joka nykyteknologialla saavutetaan, eli 96 %, ja ylijännite olisi saatu minimoitua 3,0 Volttiin, olisi energiankulutus noin 2,39 kWh/kg Cl_2. Tällöin elektrolyysin hyötysuhde on noin 55 %.

Saadut arvot eivät vielä pidä sisällään muita klooritehtaan kuluttamia energiamääriä vaan ainoastaan elektrolyysin osuuden. Huomioitavaa kuitenkin on, että samalla kun muodostuu klooria, valmistuu myös vetykaasua ja natriumhydroksidia. Yhtä kloorikiloa kohden muodostuu noin 1,13 kg natriumhydroksidia (100 %) ja noin 0,03 kg vetykaasua (100 %).

Taulukossa 3 on esitetty kloorintuotannossa tarvittavaa energiamäärää.

Taulukko 3. Koko klooritehtaan tyypillisiä ominaisenergiankulutusarvoja tuotettaessa yksi tonni klooria ja 1,13 tonnia lipeää (50 % liuoksena). Vertailtavana on kolme päävalmistusmenetelmää, diafragma-, elohopea- ja membraanimenetelmä. [18]

Sähköenergian kulutus	Valmistusmenetelmä		
	Diafragma	**Elohopea**	**Membraani**
Elektrolyysisähkö [kWh/t Cl_2]	2300–2900	3100–3400	2200–2600
Höyryn kulutus [kWh/t Cl_2]	800–1000	0	200–400
Energiankulutus yhteensä [kWh/t Cl_2]	**3100–3900**	**3100–3400**	**2400–3000**
Suhteellinen energiankulutus	100 %	93 %	78 %

Yllä olevan taulukon arvoissa on käytetty yhtäläisyyttä, että yksi tonni höyryä vastaa 400 kWh sähköenergiaa.

Taulukon tiedoista havaitaan, että membraanitekniikalla valmistetun kloorin energiankulutus on välillä 2400–3000 kWh/t Cl_2. Muilla menetelmillä ominaiskulutukset ovat suurempia. Membraanitekniikka on noin 22 prosenttia energiatehokkaampi vaihtoehto kuin diafragmamenetelmä ja noin 17 prosenttia tehokkaampi kuin elohopeamenetelmä. Membraanitekniikassa 10–20% energiasta kuluu lipeän väkevöintiin. Diafragmamenetelmässä osuus on vieläkin suurempi. Elohopeamenetelmässä puolestaan ei lipeää tarvitse lainkaan väkevöidä.

Koko klooritehtaan energiankulutus oli vuonna 2007 Euroopan klooritehtailla 3360 kWh/t Cl_2. Laskelmassa on mukana taulukon 1 mukaisesti eri menetelmillä toimivia tehtaita. Vielä vuonna 2001 kulutus oli yli 3600 kWh/t Cl_2. Vuotta 2007 alhaisempiin kulutuslukemiin päästäneen sitä mukaan, kun vanhoja tehtaita modernisoidaan ja luovutaan diafragma- sekä elohopeamenetelmistä. [16]

Sähkön ominaiskulutusta on pienentänyt ja pienentää tulevaisuudessakin erityisesti siirtyminen membraaniteknologiaan. Lisäksi muutamilla muillakin keinoilla voidaan saavuttaa säästöjä energiakäytössä. Tällaisia ovat esimerkiksi lipeän haihdutusprosessin kehittyminen sekä membraanien kehittäminen. Näillä molemmilla saavutettaisiin säästöjä lipeän valmistuksen osalta. Lisäksi membraanien kehittyminen ja halventuminen voisi tehostaa elektrolyysiä. Membraanit ovat kalliita ja käyttöikä lyhyt. Siksi virrantiheys pidetään kennoissa korkeana ja siis membraanimateriaalin määrä mahdollisimman pienenä.

Myös virrantiheyden pienentäminen olisi energiatehokas ratkaisu. Virrantiheyden laskiessa ylijännite pienenee, mikä parantaa elektrolyysin energiahyötysuhdetta. Optimi virrantiheys riippuu kennomateriaalista sekä sähköenergian ja kennomateriaalin hintasuhteesta. Normaalisti virrantiheys on noin 5-10 kA/m^2. Suoritetuissa kokeissa [5] virrantiheys on ollut 2-4 kA/m^2, tällöin sähkönkulutus on vain 1800–2000 kWh/t Cl_2. Virrantiheyden alentaminen tarkoittaa kuitenkin, että saman tuotantomäärän ylläpitämiseksi tarvitaan enemmän kennoja ja elektrodien pinta-alaa on kasvatettava. Elektrodit ja membraanit ovat kuitenkin suhteellisen kalliita. Siksi virrantiheyden alentaminen on ainakin toistaiseksi todettu olevan kannattamatonta. Tulevaisuudessa, kun energiatehokkuus tullee

olemaan entistä tärkeämmässä asemassa, saattaa tämä tilanne muuttua merkittävästikin. [5, 11, 15]

Virrantiheyden alentamisen ja membraanien kehittämisen lisäksi energiatehokkuuteen vaikuttaa valmistusteknologia. Kloorin valmistamiseen tarvittava energiamäärä tullee lähivuosikymmeninä edelleen pienenemään, kun Euroopan alueen tehtaan luopuvat elohopea- ja diafragmamenetelmistä. Membraanitekniikkaa käyttävän klooritehtaan energiankulutus on noin 3000 kWh/t Cl_2 [14]. Energiamäärä pitää sisällään elektrolyysin lisäksi kaiken muun tehtaan tarvitseman energian. Energiaa kuluu sähkönä pumppujen ja kompressoreiden toimintaan. Lämpöenergiaa kuluu runsaasti höyrynä. Höyryn avulla väkevöidään lipeää 50 %:ksi liuokseksi. Tällöin voidaan ajatella, että osa tehtaan käyttämästä energia kuluu lipeän prosessointiin, eikä kyseistä energiamäärää lasketa kloorin valmistukseen. [6, 16]

8 KLOORIDIOKSIDI

Klooridioksidi, ClO_2, on nykyään tärkein ja tehokkain valkaisukemikaali valmistettaessa ECF-valkaistua sellua. Sitä käytetään valkaisussa yleensä kahdessa tai kolmessa vaiheessa, ensimmäisen kerran usein happivaiheen jälkeen. Klooridioksidi on erittäin myrkyllinen, kellertävänvärinen pistävänhajuinen yhdiste. Huoneenlämpötilassa ClO_2 esiintyy kaasuna. Klooridioksidi ei ole pysyvä yhdiste. Kaasumaisessa muodossa yhdiste hajoaa räjähdyksenomaisesti kloori- ja happikaasuiksi. Tämän takia klooridioksidi imeytetään aina puhtaaseen veteen ja valkaisu suoritetaan klooridioksidivesiliuoksella. Myös vesiliuos hajoaa herkästi epäpuhtauksien tai lämpötilannousun vaikutuksesta. Siksi klooridioksidivesiliuoksen kuljetus maanteitse on kielletty. Tämän takia klooridioksidi on aina valmistettava sellutehtaalla, valkaisulaitoksen läheisyydessä. [6, 15]

8.1 Historiaa

Klooridioksidin valmistushistoria ulottuu 1920-luvulle. Tällöin havaittiin, että kaliumkloraatin ja rikkihapon reaktion seurauksena syntynyt seos hajotti vihannesten ominaisen värin. ClO_2:n valmistus perustuu tänäkin päivänä kloraatti-ionin ja hapon väliseen reaktioon. Valmistusmenetelmiä on useita, mutta kaikille menetelmille on yhteistä se, että natriumkloraattia pelkistetään vahvasti happamassa liuoksessa. [10]

8.2 Natriumkloraatin valmistus

Klooridioksidin valmistukseen tarvittavien yhdisteiden, erityisesti natriumkloraatin valmistukseen tarvitaan paljon energiaa. Koska tarkoituksena on vertailla eri valkaisukemikaalien valmistuksessa tarvittavaa energiamäärää, selvitetään ensin klooridioksidin raaka-aineiden valmistusmenetelmät.

Toisin kuin kloorinvalmistuksen raaka-aineet, klooridioksidin raaka-aineita ei löydy sellaisenaan luonnosta vaan ne täytyy valmistaa. Klooridioksidin yhtenä raaka-aineena käytetään usein natriumkloraattia, $NaClO_3$. Myös kaliumkloraattia tai natriumkloriittia voivat toimia raaka-aineina, mutta niiden käyttö on marginaalista natriumkloraattiin verrattuna. Siksi tässä tarkastellaan vain $NaClO_3$:n valmistamista.[10]

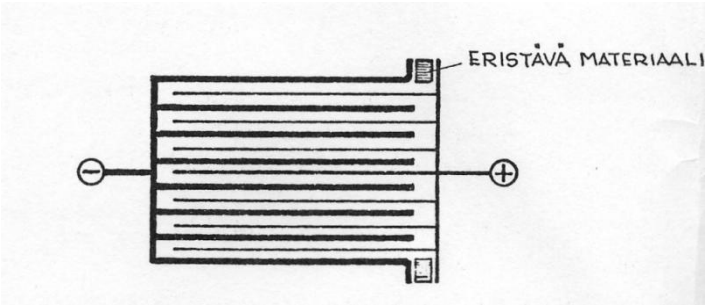
8.2.1 Natriumkloraattielektrolyysi

Natriumkloraatin valmistukselle on paljon yhteneviä piirteitä kloorin valmistukselle. Kloraatin muodostuminen poikkeaa kloorinvalmistuselektrolyysistä siten, että elektrolyyttiliuosten annetaan reagoida keskenään. Elektrolyyttiliuos ja siis raaka-aineet ovat kloraatille samat kuin kloorille. Kokonaisreaktio ilman sivureaktioita on esitetty alla.

$$NaCl + 3\ H_2O \rightarrow NaClO_3 + 3\ H_2 \qquad (9)$$

Kuten aiemmin on selostettu, kloorinvalmistuksessa anodi- ja katodiliuokset pidetään erillään. Tällöin saadaan valmistettua kennoliuoksesta lipeää. Kennosta poistuvat kaasut, kloori ja vety, tulee kloorinvalmistuksessa pitää erillään, koska keskenään ne muodostavat räjähtävän seoksen. Kloraatinvalmistuksessa nämä kaasut eivät pääse ilmassa reagoimaan keskenään, sillä kloori osallistuu jatkoreaktioihin kennoliuoksen kanssa. Tämä edellyttää, että kennoliuokset ovat samassa tilassa. Anodilla muodostuva kloori reagoi katodipuolen läheisyydessä vahvistuvan lipeäliuoksen hydroksidi-ionien kanssa. Tästä seuraa joukko jatkoreaktioita, joiden seurauksena muodostuu kloraatti-ioneja, ClO_3^-. [10, 15]

Kloraattielektrolyysikenno on materiaaleiltaan hieman samanlainen kuin kloorikennokin. Anodi, jolla klooria vapautuu, on titaanioksidia. Katodi on terästä ja kennon kuori on PTFE-muovia (teflonpäällystettyä muovia). Kloorin ja hydroksidin reagoinnin optimoimiseksi anodi ja katodi ovat mahdollisimman lähellä toisiaan. Niiden välimatka kennossa on vain muutama millimetri. Kennon sisällä voi olla vain yksi elektrodipari. Tällöin puhutaan monopolaarisesta kennosta. Elektrodeja voi olla myös useita, eli kyseessä on bipolaarinen kenno. Kuvassa 14 on malli monopolaarisesta kennosta. Monopolaarisen ja bipolaarisen kennon merkittävin ero on se, että monopolaarisessa kennossa virta johdetaan elektrodien välillä toiseen ulkoista johdinta käyttäen. [11, 15]



Kuva 14. Monopolaarikenno natriumkloraatin valmistuksessa. Anodilevyt (+ -merkki) lähtevät vasemmalta ja katodilevyt (- -merkki) lähtevät oikealta. [11]

Kloraatti-ionien muodostuminen kennossa tapahtuu useiden välireaktioiden avulla. Kloraatinmuodostusta edeltävät reaktiot on lueteltu alla.

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^- \qquad (10)$$

$$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH^- \quad (11)$$

$$Cl_2 + OH^- + H^+ \leftrightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (12)$$

$$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^- \quad (13)$$

$$2\ HOCl + ClO^- \leftrightarrow ClO_3^- + 2\ Cl^- + 2\ H^+ \quad (14)$$

Yhtälöt 10 ja 11 ovat tuttuja kloorinvalmistuksesta. Kloorikaasu reagoi hydroksidin kanssa muodostaen hypokloriittia. Hypokloriitit reagoivat edelleen keskenään muodostaen kloraatti-ioneja. Kloraattimoolin syntymiseen tarvittava virtamäärä on 6 F. Kloridi-ionin hapetusluku on -1 ja kloraatti-ionissa kloorin hapetusluku on +5. Tästä siis havaitaan, että virtamäärä on mainitut 6 F yhtä kloraattimolekyyliä kohden. [11, 15, 19]

Edellä mainittujen reaktioiden lisäksi kennossa tapahtuu joukko ei-toivottuja reaktioita, jotka alentavat hyötysuhdetta. Näistä sivureaktioista mainitaan kolme.

$$2\ H_2O \rightarrow 4\ H^+ + O_2 + 4\ e^-$$ (15)

$$ClO^- + 3\ H_2O \rightarrow 2\ ClO_3^- + 6\ H^+ + 4\ Cl^- + 1½\ O_2 + 6\ e^-$$ (16)

$$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2\ H^+ + 2\ e^-$$ (17)

Energiahyötysuhteen kannalta tärkein ei-toivottu reaktio on veden ja hypokloriitin hajoaminen hapeksi (kaava 15 ja 16). Näiden ei-toivottujen reaktioiden ehkäisemiseksi kennoliuoksessa on natriumdikromaattia ($Na_2Cr_2O_7$) noin 5 g/l. Natriumdikromaatti muodostaa katodille anionien kulkemista estävän kromihydroksidiafragman. Lisäksi dikromaatti toimii pH-puskurina ja vähentää teräksisen katodin korroosiota. [11, 15]

Kloraattikenno on rakennettu siten, että elektrodin täyttävät vain osan kennon tilavuudesta. Yleensä elektrodit sijaitsevat kennon alaosassa. Järjestelyn avulla

pyritään vähentämään ei-toivottua hypokloriitin elektrolyyttistä reaktiota veden kanssa (kaava 13). Kennoliuosta kierrätetään koko ajan, jotta hypokloriitti-ionit saadaan mahdollisimman nopeasti pois elektrodien luota reagoimaan kemiallisesti kaavan 11 mukaisesti. Elektrodien läheisyyteen, eli kennon pohjalle tuodaan natriumkloridiliuosta ja vapaasta tilasta kennon yläosasta johdetaan samanaikaisesti pois kloraattiliuosta. [11, 15]

Kennon yläosasta lähtee kloraattiliuosputken lisäksi myös kaasuputki, jota pitkin vetykaasu johdetaan jatkokäsittelyyn. Vedyn mukana kaasuseoksessa on myös anodilla vapautuvaa happikaasua. Kaasun happipitoisuutta tulee tarkkailla jatkuvasti, sillä happi-vety-seos räjähtää helposti. Vetykaasu räjähtää, jos kaasussa on happea yli 4 vol. %. Hapen muodostumista voidaan ehkäistä tehokkaalla kennoliuoksen kierrolla, jolloin reaktio 13 tapahtuminen saadaan minimoitua. Lisäksi kennokaasun joukossa on jonkin verran kloorikaasua, joka ei ole osallistunut jatkoreaktioihin kennossa. Kloorin poistuminen johtaa liuoksen pH:n nousuun. Tämän takia kennoon syötettävään elektrolyyttiliuokseen lisätään aina hieman suolahappoa pH-tasapainon säilyttämiseksi. [11, 15]

8.2.2 Natriumkloraattielektrolyysin energiankulutus

Tarkasteltaessa kloraattielektrolyysin energiankulutusta, lähdemme jälleen liikkeelle sähkökemiasta.

Edellä mainittiin, että yhden natriumkloraattimolekyylin muodostumiseen tarvitaan 6 F virtamäärä. Samalla kun kloraatin muodostumiseen kuluu 6 F virtamäärä, menee 3 F hapen muodostumiseen. Täten teoreettinen maksimivirtahyötysuhde kloraatin valmistuksen suhteen on 66,67 % eli vain kaksi kolmasosaa tarvittavasta virrasta kuluu kloraatin muodostumiseen. [11, 19]

Vastaavalla tavalla kuin kloorinvalmistuksessa, myös kloraattielektrolyysikennoissa kuluu osa energiasta ylijännitteen ylläpitämiseen.

Lasketaan kloraatinvalmistukseen kuluva energiamäärä yhtä natriumkloraattikilogrammaa kohti, jos oletetaan kloraatinmuodostuksen virtahyötysuhteen olevan 100 %. Myös haitallista hapen muodostumista ei oteta huomioon. Koska kloraatinvalmistuksessa elektrolysoidaan samaa elektrolyyttiliuosta kuin kloorinvalmistuksessa, on kennon teoreettinen minijännite elektrolyysissä 1,76 V. [11, 19]

Tarvittava virtamäärä yhtä kloraattikilogrammaa kohden:

$$\frac{1000\ g}{100\ \% * 106{,}45\ g/mol} * 6 = 9{,}39 * 6\ F * mol = 9{,}39 * 6 * 96\ 485\ As = 5438328\ As$$

Tarvittava energiamäärä kloraattikilogrammaa kohden:

$$W = U * Q = \frac{1{,}76\ V * 5438328\ As}{3600\ \frac{s}{h}} = \frac{2659\ Wh}{kg\ NaClO_3} \approx \frac{2{,}66\ kWh}{kg\ NaClO_3}$$

Hapenmuodostuminen huomion ottaen teoreettinen maksimihyötysuhde on kuitenkin 66,7 %, joten elektrolyysin teoreettinen minimienergiamäärä kloraattikilogrammaa kohti on 2,66 kWh/kg $NaClO_3$ / 66,7 % = 3,99 kWh/ kg $NaClO_3$. Tätä arvoa kasvattavat vielä pelkän kloraatinmuodostuksen virtahyötysuhde, joka on 90–96 %. [11]

Kennon ylijännite on seurausta ei-toivotuista sivureaktioista. Sivureaktioiden määrää voitaisiin pienentää virrantiheyttä laskemalla. Tällöin elektrodien pinta-alaa tulisi kasvattaa eli käytännössä kennojen lukumäärää olisi lisättävä. Kennot ja elektrodit ovat kuitenkin kalliita, ja lisäksi niiden huoltaminenkin on kallista. Näiden syiden takia virrantiheyttä ei ole taloudellisesti kannattavaa laskea kovin pieneksi. Vaikka alhaisempi virrantiheys pienentäisi kloraatinvalmistuksen ominaissähkönkulutusta, ei hyötysuhteen nousu useinkaan riittäisi korvaamaan elektrodimateriaalien hankinta- ja käyttökustannuksia. Täten elektrolyysin jännitteen suuruus on selvästi teoreettista arvoa suurempi, yleensä välillä 2,6–3,4 V. Kloraatin valmistuksen energiatehokkuudessa on siis osittain samat ongelmat

kuin kloorinvalmistuksessa (luku 7.3). Kloraatin valmistuksen ominaispiirre on aiemmin mainitut sivureaktiot ja niiden ehkäisy. Tulevaisuudessa ainoa keino parantaa energiatehokkuutta on kuitenkin todennäköisesti virrantiheyden alentaminen. Siihen tultaneen siirtymään sitä mukaa, kun energian hinta nousee. [11, 15]

Lasketaan vielä esimerkki tapauksessa, jossa kloraatinmuodostumisen osalta virtahyötysuhde on 93 % ja kennon jännite on 3, 0 V.

Tarvittava virtamäärä kilogrammaa kohden:

$$\frac{1000\ g}{93\ \% * 106{,}45\ g/mol} * 6 = 10{,}1 * 6\ F * mol = 10{,}1 * 6 * 96\ 485\ As = 5847664\ As$$

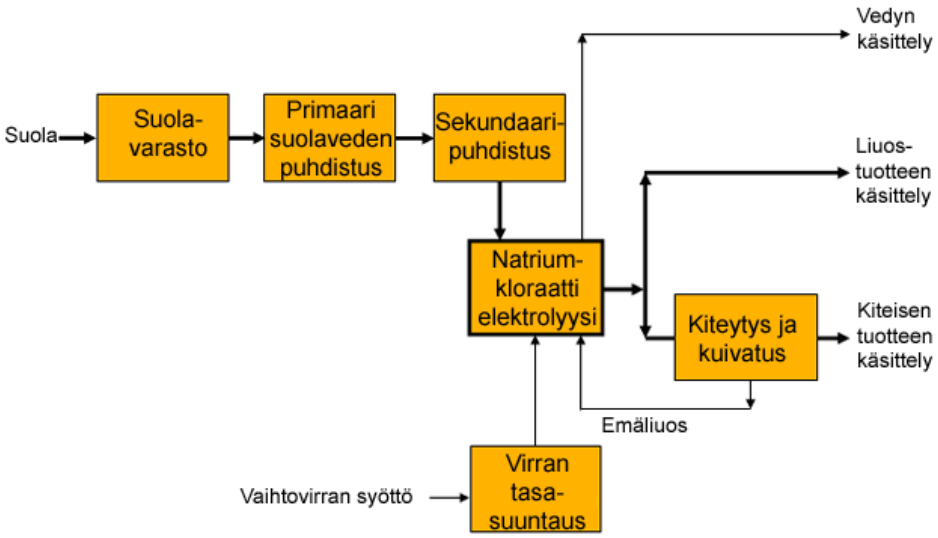
Tarvittava energiamäärä kilogrammaa kohden:

$$W = U * Q = \frac{3{,}0\ V * 5847664\ As}{3600\ \frac{s}{h}} = \frac{4873\ Wh}{kg\ NaClO_3} \approx \frac{4{,}87\ kWh}{kg\ NaClO_3}$$

Edellä esitetyt laskelmat pitävät paikkansa, kun arvoja verrataan Suomessa toimiviin natriumkloraattitehtaisiin. Erään suomalaisen tehtaan elektrolyysin tarvitsema energiamäärä vuonna 2008 oli noin 4,3–4,7 kWh/kg $NaClO_3$. Näin alhainen energiankulutus toki edellyttää edellisiä laskelmia alhaisempaa kennojännitettä. Alle 4,5 kWh/kg $NaClO_3$ energiankulutukseen päästään, kun jännite on 2,6–2,7 V. [11, 15, 19]

8.2.3 Kloraattitehtaan muut osaprosessit

Natriumkloraatin valmistus koostuu monista osaprosesseista, joista edellä esitettiin ainoastaan elektrolyysi. Kuvassa 15 on esitetty koko kloraattitehtaan toiminnot.



Kuva 15. Natriumkloraatin valmistus. [4]

Kloraatinvalmistuksessa on, kuten aiemmin on mainittu, erittäin paljon samoja piirteitä kloorinvalmistuksen kanssa. Varsinkin toiminnot ennen elektrolyysiä ovat miltei identtisiä.

Kloraatin raaka-aine natriumkloridi toimitetaan tehtaalle usein kiteisenä suolana. Suola usein puhdistetaan ennen liuotusta veteen. Liuotus täytyy tehdä erittäin puhtaaseen veteen. Suola-vesiliuoskin puhdistetaan epäpuhtauksista vielä kerran ennen elektrolyysiä, koska epäpuhtaudet heikentävät elektrolyysin hyötysuhdetta. Materiaaliraaka-aineiden lisäksi tehdas tarvitsee kloorinvalmistuksen tavoin runsaasti sähköenergiaa. Samoin kuin kloorinvalmistuksessa, myös kloraatinvalmistuksessa kennoihin johdetaan tasavirtaa. [4, 11]

Natriumkloridi- ja kloraattiliuosseos kiertää elektrolyysikennoissa. Vain osa natriumkloridista reagoi kloraatiksi. Kennossa liuos on kuumaa, noin 80 °C ja kennoilta ulostuleva liuos jäähdytetään lämmönvaihtimessa. Tuote voidaan toimittaa tehtaalta joko kiteisenä jauheena tai 50 % liuoksena. Kloraatti kuivataan ja jäähdytetään höyryn avulla. Jäähdytyksen jälkeen kloraatti väkevöidään höyrystämällä ylimääräinen vesi-natriumkloridiliuos pois liuoksesta. Liuosmuotoon jäänyt kloridiliuos palautetaan elektrolyysiin. Jos halutaan kiteistä kloraattia, höyrytystä jatketaan, kunnes kloraatti kiteytyy. [4, 11]

Natriumkloraatti toimitetaan tehtaalta asiakkaille, esimerkiksi klooridioksidinvalmistuslaitoksille usein junanvaunuilla tai rekka-autoilla. Kiteisen kloraatin käsittely tulee suorittaa varoen, sillä aine on hapettavaa ja hyvin herkästi syttyvää. Kloraattijauhe voi sytyttää orgaanisen materiaalin, esimerkiksi puun tai öljyn, palamaan pelkän staattisen- tai hankaussähkön avulla. [4]

Elektrolyysissä vapautuva vetykaasu pestään lipeällä, jolloin mahdolliset kloorikaasut saadaan erotetuksi vedyn seasta. Tämän jälkeen vetykaasun kanssa toimitaan hieman kuten kloorinvalmistuksessa saatavan vedyn kanssa. Yleensä vety toimitetaan muille kemiantehtaille raaka-aineeksi tai vety voidaan polttaa lämmöksi ja energiaksi tehtaan vieressä sijaitsevassa polttolaitoksessa. [11, 14-15]

Koko kloraattitehtaan energiankulutus tuotekiloa kohden on noin 5 kWh. Suurimman osan energiasta kuluttaa siis elektrolyysi. Loppu kuluu pumppujen ja muiden laitteiden pyörittämiseen sekä kloraatin väkevöintiin ja kiteytykseen. [14-15]

9 KLOORIDIOKSIDIN VALMISTUS

Klooridioksidin kaupallisia valmistusprosesseja on laskentatavasta riippuen jopa yli kymmenen. Raaka-aineena kaikissa menetelmissä on natriumkloraatti. Sen lisäksi tarvitaan aina happoa ja jotakin pelkistävää kemikaalia. Jotkin käytettävistä hapoista voivat tosin toimia prosessissa myös pelkistimenä. [7]

Perustoiminnoiltaan kaikki menetelmät sisältävät ainakin seuraavat vaiheet: [4, 6-7, 11, 15]

– klooridioksidinmuodostusreaktio tapahtuu reaktorissa. Reaktori on rakennettu titaanista, sillä se kestää kloraatin sekä happojen aiheuttamaa korroosiota.

– reaktori on usein yli 10 metriä korkea, pyöreä ympyrälieriön muotoinen

– klooridioksidin raaka-aineet natriumkloraatin vesiliuos, happo sekä pelkistin johdetaan reaktorin yläosasta sisään reaktoriin. Reaktorissa on useita, yleensä 4-5 välikerrosta, joiden kautta liuokset valuvat reaktorin pohjaa kohti. Keskeltä reaktori on avonainen.

– usein reaktorin alaosaa lämmitetään (sekundaari)höyryllä. Lämpö saa raaka-aineet reagoimaan keskenään, jolloin muodostuu klooridioksidikaasua.

– klooridioksidikaasu johdetaan reaktorin keskiosan avonaisen tilan kautta pois reaktorista. Reaktorin alaosiin puhalletaan ilmatuulettimien avulla korvausilmaa, jonka avulla klooridioksidikaasu virtaa pois reaktorista.

– kaasun maksimiklooridioksidipitoisuus on noin 20 %, korkeammassa pitoisuudessa klooridioksidi hajoaa hapeksi ja klooriksi räjähdyksenomaisesti.

Reaktorista ulos tuleva kaasu johdetaan absorptiotorniin. Tornin alaosaan menee reaktorikaasu ja yläosaan syötetään kemiallisesti puhdistettua, viileää vettä. Klooridioksidi imeytyy veteen ja vesiliuos johdetaan välisäiliöön. Välisäiliöstä klooridioksidivesiliuos pumpataan sellutehtaan valkaisuosastolle. [6, 15]

Eri klooridioksidin valmistusprosessit poikkeavat toisistaan lähinnä sen suhteen, mitä sivutuotteita klooridioksidireaktorissa muodostuu. Muodostuvien sivutuotteiden erilaisten ominaisuuksien takia reaktorista poistuvan kloraatti-happoliuoksen jatkokäsittely vaihtelee suuresti eri menetelmien välillä. [6]

Eri dioksidinvalmistusprosessit raaka-aine-, sivutuote- ja energiankulutusarvojen kanssa on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Eri dioksidivalmistusprosessit raaka-aine-, sivutuote- ja energiankulutusarvoineen. [4]

Klooridioksidin valmistus prosessi	Mathieson	Solvay	R2	R3/SVP-standard	R3H/SVP-partial HCl	R5/SVP-Total HCl	R6/Integrated	R7/SVP-Mars	R8/SVP-Lite	R10/SVP-SCW	R11/SVP-HP	HP-A
Lähtökemikaalit				Kloridipohjaiset					MeOH pohj.		H2O2 pohj.	
$NaClO_3$, t/tClO_2	1.75	1.8	1.66	1.68	1.68	1.75	-	1.62	1.65	1.62	1.66	1.65
SO_2 t/tClO_2	0.65	-	-	-	-	-	-	0.38	-	-	-	-
H_2SO_4, t/tClO_2	1.3	2.9	4.85	1.6	0.75	-	-	0.42	1.0	0.8	0.78	2.05
MeOH, t/tClO_2	-	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-	0.18	0.18	0.18	0.18
NaCl, t/tClO_2	-	0.1	0.98	1.0	-	-	-	0.27	-	-	-	-
HCl, t/tClO_2	-	-	-	-	0.58	1.4	-	-	-	-	-	-
Cl_2, t/tClO_2	-	-	-	-	-	-	0.73	-	-	-	-	-
NaOH, t/tClO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21*	-	-	-
H_2O_2, t/tClO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.31	0.29
Sivutuotteet												
Jätehappo yht., t/tClO_2	2.7	3.3	5.6	2.3	1.1	0.96	-	1.46	1.3	1.1	1.1	2.4
- Na_2SO_4, t/tClO_2	1.2	1.3	2.3	2.3	1.1	-	-	1.46	1.05	1.1	1.1	1.1
- H_2SO_4, t/tClO_2	1.5	1.98	3.3	-	-	-	-	-	0.25	-	-	1.3
- NaCl, t/tClO_2	-	-	-	-	-	0.96	-	-	-	-	-	-
Cl_2, t/tClO_2	-	-	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-	-	-	-	-
Cl_2 in ClO_2-vesi, t/tClO_2	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.01	0.01	0.01	0.01
O_2, t/tClO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.27	0.26
Tarvittava energia												
Sähkö, kWh/tClO_2	80	80	120	120	120	120	8900	100	100	120	100	80
Höyry, t/tClO_2	-	-	-	8.7	7.5	8.7	3.5 Lurgi/8.7SVP	8	4.2	5	5	-

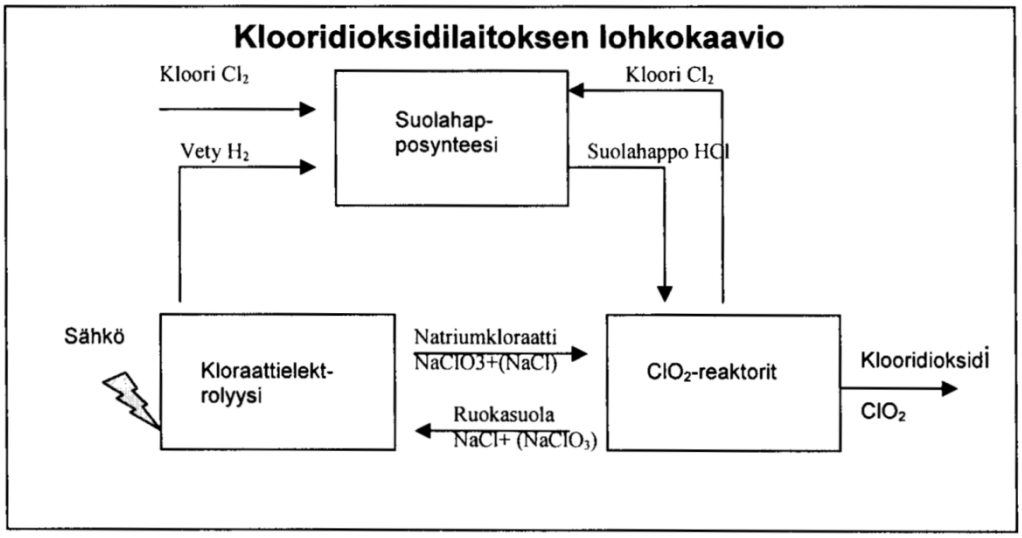
Valmistusprosesseja voidaan luokitella eri kategorioihin hapettimien ja happojen luonteen perusteella. Vanhimmat valmistusprosessit ovat taulukon vasemmalla laidalla ja uusimmat oikealla. Kun 1950-luvulla rakennettiin ensimmäisiä klooridioksidivalkaisulaitoksia, käytettiin hapettimena rikkidioksidia ja happona rikkihappoa (Mathieson-prosessi). Vanhimpien prosessien ongelmana ovat nykypäivänä suuret jätehappomäärät. Aiemmin esimerkiksi natriumsulfaatti, Na_2SO_4, voitiin hyödyntää lisäämällä se sellutehtaan kemikaalikiertoon. Tällä tavalla saatiin korvattua keitossa tapahtuvaa kemikaalihäviötä. Nykyään nämä häviöt on saatu pienennettyä, joten runsaasti jätehappoja tuottavat tehtaat ovat jo hieman vanhanaikaisia. 1970- ja 1980-luvuilla rikkidioksidi korvattiin vähitellen kloridipohjaisilla yhdisteillä tai metanolilla. Rikkidioksidi- ja kloridipohjaiset menetelmät tuottivat kuitenkin usein sivutuotteena klooria. Kloorista on haluttu päästä eroon ja siksi on kehitelty menetelmiä, joista ei synny liikaa jätehappoja

eikä myöskään klooria. Uusin käytössä oleva hapetin klooridioksidin valmistuksessa on vetyperoksidi. [6-7, 15]

Työssä ei käsitellä kaikkia valmistusmenetelmiä, vaan keskitytään kolmeen eri prosessimenetelmään. Nämä menetelmät ovat integroitu kloraatin ja klooridioksidinvalmistuslaitos (R6), jossa hapettimena sekä happona toimii suolahappo. Lisäksi perehdytään kahteen uusimmista valmistustekniikoista, joissa toisessa hapettimena on metanolia ja toisessa vetyperoksidia. Happona toimii rikkihappo. Metanoliprosessin nimi on R10 sekä peroksidiprosessin R11.

9.1 Klooridioksidin valmistus integroidussa (R6) tehtaassa

Integroidussa tehtaassa valmistetaan nimensä mukaisesti klooridioksidin lisäksi suurin osa sen raaka-aineista. Klooridioksidireaktori(e)n lisäksi laitoksessa on kloraattielektrolyysiosasto. Integroidussa laitoksessa käytetään happona ja samalla hapettimena suolahappoa. Valmistusmenetelmän päälohkokaavio on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. Integroidun klooridioksidilaitoksen pelkistetty lohkokaavio [4].

Natriumkloraatti valmistetaan elektrolyysiosastolla. Klooridioksidireaktorissa kloraatti ja suolahappo reagoivat muodostaen klooridioksidi- ja kloorikaasua. Suolahappoa valmistetaan elektrolyysistä saatavalla vetykaasulla sekä reaktorista

tulevalla kloorilla. Suolahapon valmistuksessa on ylimäärä vetyä, joten synteesiin voidaan tuoda klooria myös tehtaan ulkopuolelta.

9.1.1 Klooridioksidin muodostus suolahappomenetelmässä

Integroidun prosessin klooridioksidireaktorin pääreaktiot ovat seuraavat:

$$NaClO_3 + 2\ HCl \rightarrow ClO_2 + ½\ Cl_2 + NaCl + H_2O \qquad (18)$$

$$NaClO_3 + 6\ HCl \rightarrow 3\ Cl_2 + NaCl + 3\ H_2O \qquad (19)$$

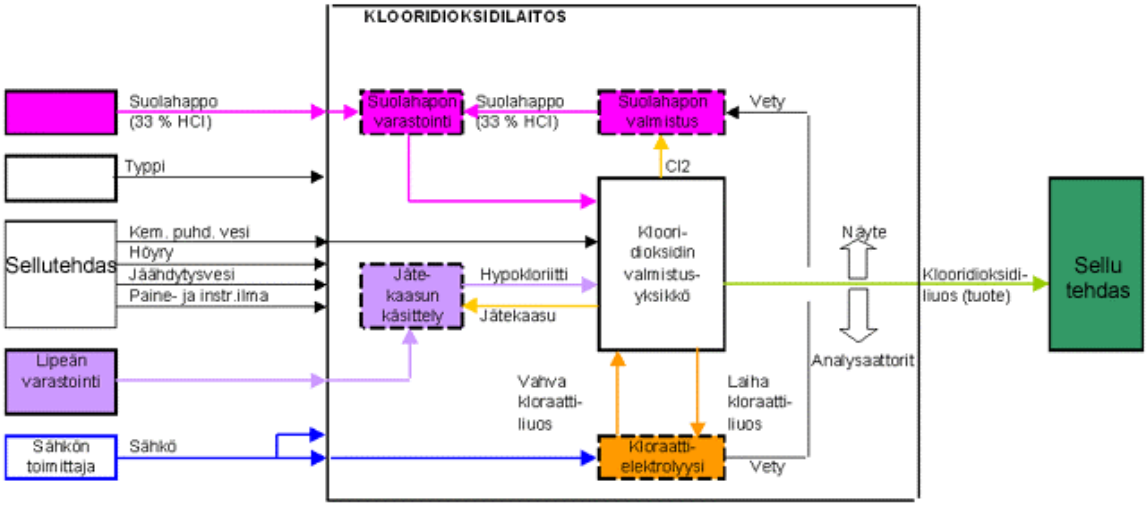
Kloraatin ja hapon reaktiossa syntyy siis klooridioksidin lisäksi vettä, kloorikaasua sekä natriumkloridia. Reaktio 18 tapahtuu 45–55 °C lämpötilassa ja reaktio 19 90–125 °C lämpötilassa. Reaktorin lämpötilaprofiili nousee mentäessä reaktorin pohjaa kohti, koska reaktorin pohjaa lämmitetään. Mikäli lämmitystä ei tehtäisi, osa haposta saattaisi jäädä kokonaan reagoimatta. Se vaikeuttaisi reaktorista ulos tulevan natriumkloridivesiliuoksen jatkokäsittelyä. [6, 11, 15]

Reaktorissa onkin tarkoitus saada kaikki happo reagoimaan kloraatin kanssa. Tällöin ulos tuleva liuos voidaan kierrättää takaisin elektrolyysikennoihin, joissa valmistuu uutta kloraattia.

9.1.2 Integroidun tehtaan muut osaprosessit

Integroitu laitos on kookkain kaikista klooridioksidinvalmistuslaitoksista. Itse reaktorin lisäksi laitoksessa on elektrolyysiosasto, suolahappo-osasto sekä hypokloriitinvalmistusosasto.

Kuvassa 17 on esitetty tarkemmin integroidun laitoksen osat sekä tuotevirrat.



Kuva 17. Integroidun klooridioksidilaitoksen ainevirtauskaavio. [4]

Reaktorissa syntyneet kloori ja klooridioksidikaasut ohjataan reaktorin yläosasta pois kohti absorptiovaihetta. Absorptiossa kaikki klooridioksidi imeytyy veteen. Kemiallisesti puhdistettu vesi tulee yleensä sellutehtaan vesilaitokselta. Veden tulee olla erittäin puhdasta, jotteivät klooridioksidimolekyylit hajoaisi liuoksessa. Samalla myös osa kloorikaasusta imeytyy veteen. Yleensä yhtä dioksiditonnia kohti imeytyy veteen 100–200 kg klooria. Imeytymätön kloori ohjataan suolahapporeaktoriin. Suolahapporeaktorissa kloori ja kloraattielektrolyysissä vapautuva vetykaasu reagoivat suolahapoksi. Suolahappokaasu imeytetään veteen 31–35 % liuokseksi ja pumpataan säiliöön. Näin tuotettua suolahappoa voidaan käyttää uudelleen klooridioksidin valmistuksessa. [4, 15]

Suolahapporeaktorista poistuu myös klooripitoista jätekaasua. Se ohjataan usein hypokloriitin valmistukseen. Hypokloriitin valmistus integroidussa klooridioksidilaitoksessa tapahtuu samoin kuin klooritehtaan yhteydessä (luku 7.2.1). Valmis hypokloriitti voidaan myös käyttää sellun valkaisussa tai myydä muuta käyttötarkoitusta varten. [15]

Kaavan 9 mukaan natriumkloraattimoolin valmistukseen tarvitaan yksi mooli natriumkloridia ja kolme moolia vettä. Reaktorista ulostulevassa liuoksessa vesi ja suola eivät kuitenkaan ole ainemäärällisessä tasapainossa keskenään. Liuoksessa on liikaa vettä. Suurin osa ylimääräisestä vedestä tulee liuokseen

suolahappovesiliuoksen mukana. Suolahappo ei ole pysyvä yli 35 % liuoksena, joten ylimääräinen vesi pitää haihduttaa pois. Sitä varten liuos pumpataan lämmönvaihtimeen ja höyryllä toimivaan höyrystimeen, ennen kuin liuos pumpataan välivarastoon. Välivarastosta liuos pumpataan takaisin elektrolyysikennoihin.

Matalapaineinen (3,5 bar) höyry tulee dioksiditehtaalle usein sellutehtaan soodakattilasta saatavasta höyrystä, varsinkin kun kyseessä on sellutehtaan yhteydessä toimiva integroitu laitos. Höyryä kuluu veden haihduttamiseen noin 2-3 t/t ClO_2. Määrä vastaa sähköenergiana noin 800–1200 kWh [18]. Höyrystimestä tuleva lauhdevettä voidaan käyttää uudelleen hyväksi suolahappokaasun absorptiovetenä. Höyryn lisäksi sellutehtaalta saadaan kemiallisesti puhdistettua vettä. ClO_2-kaasu imeytetään puhtaaseen veteen 0,6-1,2 % liuokseksi. [6, 15]

9.1.3 Integroidun tehtaan energiatarkastelu

Integroidun tehtaan suurin yksittäinen energiankuluttaja on luonnollisesti elektrolyysi. Kloraatinvalmistuksen energiankulutus käsiteltiin jo aiemmin luvussa 8.2.2. Sähköä tehtaalla kuluu elektrolyysin lisäksi pumppujen puhaltimien ja kompressorien toimintaan. Yleensä tehtaan sähkönkulutus ilman elektrolyysiä ja höyryn valmistuksessa tarvittavaa energiaa on noin 400–600 kWh/t ClO_2. [4, 14-15]

Taulukossa 4 on esitetty integroidun R6 tehtaan raaka-ainemäärät. Taulukkoon on merkitty kloorikaasu ainoaksi raaka-aineeksi. Tämä toteutuisi jos suolahaponvalmistukseen johdettaisiin muutakin klooria kuin reaktorin jätekaasua. Tällöin voitaisiin suolahappoa valmistaa niin paljon, että se riittäisi klooridioksidin valmistukseen. Toinen vaihtoehto on toimittaa tehtaalle valmista suolahappoa korvaamaan klooridioksidin valmistuksessa kulunut suolahappo.

Kloraatin kulutus yhtä klooridioksidituotetonnia kohti on sama kuin R5 menetelmässä eli 1,75 t, eli 1,75 kg/kg ClO_2. Lisäksi valmistukseen tarvitaan klooria 0,73 t/t ClO_2. Kloori käytetään reaktorissa suolahapon muodossa. Tämän

avulla voidaan arvioida dioksidin valmistuksessa tarvittavaa sähkömäärää. Kloraatinvalmistuksessa (liuosmuotoisen) sähkökulutus oli noin 4,3–4,6 kWh/kg $NaClO_3$ (luku 8.2.2, laskuissa käytetään keskiarvoa). Kloorinvalmistuksen energiankulutus on puolestaan 2,4–3,0 kWh/t Cl_2 (membraanitekniikan sähkönkulutus, luku 7.3). Laskussa käytetään sähkönkulutuksien keskiarvoja. Tällöin yhtä ClO_2-kiloa kohden tarvitaan sähköä:

$$4{,}45\,\frac{kWh}{kg\ NaClO_3} * 1{,}75\,\frac{kg\ NaClO_3}{kg\ ClO_2} + 2{,}7\,\frac{kWh}{t\ Cl_2} * 0{,}73\,\frac{t\ Cl_2}{kg\ ClO_2} + 0{,}5\,\frac{kWh}{kg\ ClO_2} = 10{,}3\,\frac{kWh}{kg\ ClO_2}$$

Laskelmasta saadun 10,3 kWh/kg ClO_2 lisäksi integroidussa laitoksessa kuluu energiaa höyrynä. Höyryn avulla höyrystetään elektrolyytistä ylimääräinen vesi. Lauhtunut höyry käytetään hyväksi imeyttämällä suolahappokaasu lauhdeveteen. Matalapainehöyryn kulutus on noin 2-3 t/t ClO_2. Tämä höyrymäärä vastaa 800–1200 kWh sähköenergiaa. Jos höyryn sähköenergian keskiarvo lasketaan mukaan yllä määritettyyn klooridioksidin sähkönkulutusarvoon, saadaan kokonaisenergiankulutukseksi noin 11,3 kWh/kg ClO_2.

9.2 R10 metanoliprosessi

Metanoli- ja vetyperoksidiprosessien osalta keskitytään vain niihin eroavaisuuksiin, joilla ne poikkeavat suolahappomenetelmästä. Merkittävin ero näillä kahdella, ja kaikilla muillakin prosesseilla integroituun tehtaaseen verrattuna on se, ettei dioksidin valmistuksen yhteydessä ole integroitua kloraatinvalmistuslaitosta.

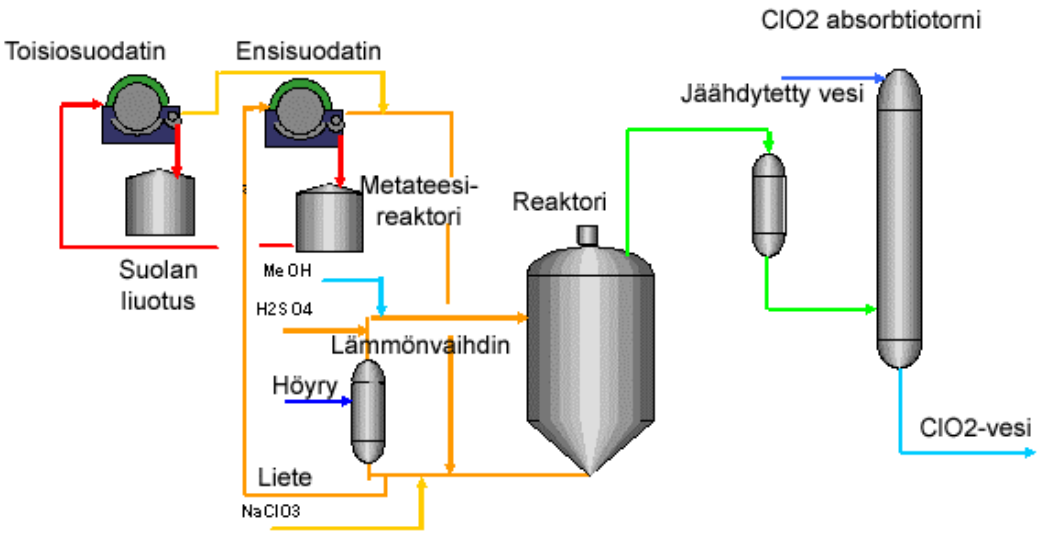
Kun tehtaassa ei valmisteta kloraattia, toimitetaan se tehtaalla liuoksena tai useimmiten jauheena. Klooridioksiditehtaalla kloraatti liuotetaan veteen ja liuos lämmitetään noin 40–50 asteiseksi. [4, 6]

Varsinainen klooridioksidin muodostumisprosessi on samankaltainen kaikissa tapauksissa. Reaktio tapahtuu suuressa titaanireaktorissa.

Metanoliprosessin pääreaktiot ovat seuraavat:

$$3\ NaClO_3 + 2\ H_2SO_4 + 0{,}8\ CH_3OH \rightarrow$$
$$3\ ClO_2 + Na_3H(SO_4)_2 + 2{,}3\ H_2O + 0{,}8\ HCOOH \qquad (20)$$

R10 menetelmän prosessikaavio on esitetty kuvassa 18:



Kuva 18. Klooridioksidin valmistus R10 metanolimenetelmällä. [4]

Reaktori- ja absorptiovaihe on hyvin samanlainen suolahappomenetelmän kanssa, mutta suolahapon sijaan reaktoriin laitetaan rikkihappoa sekä metanolia. Osa metanolista kaasuuntuu, joten metanolia lisätään reaktoriin hieman suurempi annos, kuin kaava 20 edellyttää. [10]

Reaktorista ulostuleva reagoinut liuos käsitellään metanoli- ja peroksidiprosessissa merkittävästi eri toimenpitein kuin integroidun tehtaan reaktorista ulostuleva liuos.

Osa muurahaishaposta, HCOOH, hajoaa hiilidioksidiksi, CO_2, ja vedyksi. Nämä imeytyvät absorptioveteen ja siirtyvät klooridioksidiliuokseen. Reaktorista poistuva vesiliuos siis sisältää lähes pelkästään hapanta natriumseskvisulfaattia, $Na_3H(SO_4)_2$. Tämä seos suodatetaan ja johdetaan metateesireaktoriin. Siellä liuos

neutraloidaan, jolloin muodostuu rikkihappoa, H_2SO_4, ja natriumkloridia. Rikkihappo kierrätetään takaisin klooridioksidireaktoriin. [10]

9.3 R11- vetyperoksidiprosessi

Vetyperoksidiprosessia tarkasteltaessa siirrytään suoraan pääreaktioon, joka tapahtuu reaktorissa:

$$2\ NaClO_3 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\ ClO_3 + Na_2SO_4 + 2\ H_2O + O_2 \qquad (21)$$

Toimintaperiaate on R11-prosessissa samankaltainen kuin R10-prosessissa. Reaktorista ulos tuleva natriumsulfaatin vesiliuos käsitellään, siten että Na_2SO_4 saadaan kiteytymään vedestä. Kiteinen sulfaatti käytetään yleensä sellutehtaan kemikaalikierrossa korvaamaan natrium- ja rikkihäviöitä. [10, 15]

9.4 Metanoli- ja vetyperoksidimenetelmien energiatarkastelu

Ei-integroidut tehtaat kuluttavat luonnollisesti huomattavasti vähemmän sähköä kuin integroitu tehdas. Kuitenkin tuotetun klooridioksidikilon tarvitsema sähkömäärä on miltei sama kaikilla menetelmillä, jos mukaan lasketaan raaka-aineiden valmistamiseen kulunut energia.

Aiemmin luvussa 8.2.2 todettiin, että kiteisen natriumkloraatin valmistamiseen kuluu energiaa noin 5 kWh/kg $NaClO_3$. Tämä arvo pitää sisällään myös kloraatin haihduttamisen ja kiteytyksen. Lisäksi kappaleessa 6.3 todettiin, että vetyperoksidin valmistamiseen tarvitaan sähköä noin 3,5 kWh/tonni H_2O_2. Höyryn sähköenergian arvona käytetään 400 kWh/t höyryä. Näiden tietojen ja taulukon 3 tietojen perusteella voidaan laskea R10- ja R11- menetelmillä valmistetun klooridioksidin energiankulutus.

R10:

$$5,0\frac{kWh}{kg\ NaClO_3} * 1,62\frac{kg}{kg\ ClO_2} + 0,4\frac{kWh}{kg\ höyryä} * 5\ \frac{kg\ höyryä}{kg\ ClO_2} + 0,12\frac{kWh}{kg\ ClO_2} = 10,2\frac{kWh}{kg\ ClO_2}$$

R11:

$$5,0\frac{kWh}{kg\ NaClO_3} * 1,66\ kg\frac{NaClO_3}{kg\ ClO_2} + 3,5\ \frac{kWh}{kg\ H_2O_2} * 0,31\ \frac{kg\ H_2O_2}{kg\ ClO_2} + 0,4\ \frac{kWh}{kg\ höyryä} * 5\frac{kg\ höyryä}{kg\ ClO_2} + 0,1\frac{kWh}{kg\ ClO_2} = 11,5\frac{kWh}{kg\ ClO_2}$$

Metanoliprosessin R10 energiankulutus on noin 10,2 kWh/kg ClO_2 ja vetyperoksidimenetelmän R11 energiankulutus on vastaavasti noin 11,5 kWh/kg ClO_2.

9.5 Klooridioksidivalmistusprosessien vertailu

Valittaessa sopivinta klooridioksidinvalmistusmenetelmää, tulee päätöksenteossa ottaa huomioon useita eri seikkoja.

Jos halutaan selvitä pienillä investointi- ja laitekustannuksilla, ei integroitu laitos tule kyseeseen suuren kokonsa takia. Lisäksi tilanpuute voi vaikuttaa laitoksen valintaan. Integroitu laitos on aina muita versioita isompi. [6, 15]

Sähkönkulutusarvot ovat vetyperoksidi- ja suolahappoprosesseissa hyvin samansuuruiset. Pienin ominaissähkönkulutus esimerkkilaskelmissa oli metanoliprosessilla. Työssä esitettyjen kolmen eri valmistusmenetelmän sähkönkulutusarvot on vielä koottu yhteen taulukoon 5.

Taulukko 5. R6-, R10- ja R11- klooridioksidinvalmistusmenetelmien sähkönkulutusarvot. Taulukon laskelmissa ei ole otettu huomioon R10- ja R11-menetelmissä tarvittavien rikkihapon ja metanolin valmistamisessa kuluvaa sähköenergiaa.

Sähkönkulutus, [kWh/t ClO_2]	Klooridioksidin valmistusmenetelmä		
	Integroitu laitos R6	**Metanoliprosessi R10**	**Vetyperoksidiprosessi R11**
Natriumkloraatti	7800	8100	8300
Kloori	2000	-	-
Vetyperoksidi	-	-	1100
Höyry	1000	2000	2000
Pumput, kompressorit, valaistus yms. tehtaan laitteet	500	120	100
Yhteensä, [kWh/t ClO_2]	**11300**	**10220**	**11500**

Natriumkloraatin kulutus on kaikilla menetelmillä suunnilleen sama. Pienet erot syntyvät siitä, että kloridipohjaisissa menetelmissä osa kloraatti-ioneista hajoaa klooriksi. Suolahappomenetelmässä kloraatin valmistus kuluttaa vähiten sähköä, sillä siinä kloraattia ei tarvitse kiteyttää.

R6- menetelmä käyttää vertailussa vähiten höyryä. Höyry kuluu veden haihduttamiseen prosessista. Integroimattomien tehtaiden käyttämä höyry kuluu joko liuosten lämmittämiseen tai sivutuotteiden erottamiseen. Koska integroitu tehdas on kooltaan ja laitteiltaan suurin, kuluu sillä paljon sähköä esimerkiksi pumppujen käyttämiseen. Integroimattomien tehtaiden laitteistot ovat suhteessa pieniä, joten niiden tarvitsemat sähkönmäärät ovat yleensä merkityksettömän vähäisiä laskettaessa klooridioksidin valmistuksen kokonaissähkönkulutusta. Eri valmistusmenetelmien kustannusten erot tulevatkin siinä, mitä hapetinta ja happoa käytetään. [4, 10, 15]

Rikkihappo, suolahappo ja metanoli ovat halvempia kemikaaleja kuin peroksidi. Toisaalta peroksidi ja metanoli ovat kemikaaleja, joiden käytössä ei tuoda prosessiin niin paljon ylimääräistä vettä kuin esimerkiksi suolahappomenetelmässä. Metanoli on hapettimena 100 % liuoksena, peroksidi 60 % vesiliuoksena ja suolahappo vain 35 % vesiliuoksena. Ylimääräinen vesi tulee haihduttaa pois ja se lisää lämmönkulutusta ja kustannuksia. Toisaalta peroksidiprosessissa höyryä kuluu natriumsulfaatin kiteyttämiseen ja metanoliprosessissa höyryä kuluu kloraatin lämmittämiseen. Peroksidipohjainen reaktio puolestaan tapahtuu nopeasti ilman liuoksen esilämmitystäkin. Myös jätehappomäärät ovat pienempiä metanoli- ja peroksidipohjaisissa menetelmissä. Lisäksi kloorin muodostus on olematonta (tai erittäin vähäistä) uusimmilla menetelmillä. [4, 10, 15]

Viime vuosina valmistuneista klooridioksidilaitoksista suurin osa on metanolipohjaisia laitoksia. Tärkeimmät edut, jotka metanoliprosessissa saavutetaan, on vielä listattu alla: [4, 15]

- prosessissa ei synny lainkaan (tai hyvin vähän) klooria
- klooridioksidinvalmistuksen hyötysuhde on suuri. Kloraattia tarvitaan vain 1,62 t/t ClO_2. Yleensä suhdeluku on noin 1,7:1.
- jätehappojen/suolan määrä on pienempi kuin monissa muissa menetelmissä
- reaktiossa käytetään 100 % metanolia, jolloin ylimääräisen veden kertyminen prosessiin on muita menetelmiä vähäisempää ja myös höyrynkulutus alhaisempaa
- hapettimena toimiva metanoli on halpa kemikaali

10 Yhteenveto

Eri valkaisukemikaalien valmistusmenetelmien välillä on joitakin selkeitä eroja. Erot vaikuttavat erityisesti kemikaalin hintaan ja valmistuksen sekä käytön mielekkyyteen.

Kloorikemikaalit sekä otsoni ovat myrkyllisiä ja ympäristölle vaarallisia, mikä tulee ottaa huomioon valmistustapahtumassa ja aineen käytössä. Otsoni ja klooridioksidi on myös välttämätöntä valmistaa sellutehtaalla, koska tuotteet ovat pysymättömiä yhdisteitä.

Ainoastaan happikaasua löytyy vapaana luonnosta. Sen valmistukseen riittää yksinkertainen tislaus- tai adsorptiolaitteisto, joilla happi saadaan erotetuksi ilmasta. Klooriyhdisteiden sekä otsonin valmistus vaatii elektrolyysin. Vetyperoksidin luokittelu sijoittuu kahden edellisen ryhmän väliin. Peroksidi voidaan myös valmistaa ilman elektrolyysiä, mutta vedyn valmistus voi tapahtua myös elektrolyyttisesti. Useimmiten vety saadaan kuitenkin maakaasusta tai öljyn reformoinnista.

Kloorin valmistuksen yhteydessä syntyy myös natriumhydroksidia. Se on myös tärkeä kemikaali sellun valmistuksessa ja valkaisussa. Kun lasketaan kloorin valmistukseen kuluvaa sähkömäärää, on otettava huomion myös lipeän kaupallinen arvo. Siksi tietty osa kloorin valmistuskustannuksista ja energiasta on laskettava kuuluvaksi lipeälle.

Elektrolyysikemikaalien valmistuksessa tarvittava sähköenergia on usein erittäin suuri. Varsinkin, jos tuotantomäärät ovat suuria. Hyötysuhdetta laskee korkea virrantiheys sekä ylijännite. Nämä ilmiöt kasvavat, kun tuotantomäärät ovat suuria ja elektrodimateriaalien määrä on niiden kalleuden takia rajallinen.

Yhteenvetotaulukkoon 6 on koottu työssä selvitettyjen valkaisukemikaalien valmistuksessa tarvittava sähkömäärä tuotekilogrammaa kohti. Lisäksi on laskettu sähkönkulutus aktiivikloorikilogrammaa kohti. Lähestulkoon kaikkien

kemikaalien valmistuksessa tarvitaan myös höyryä, mutta höyryn tuottamiseen tarvittava energiamäärä on muutettu taulukossa sähköenergiaksi.

Taulukko 6. Valkaisukemikaalien valmistuksen energiankulutus sähköenergiana ja energiankulutus aktiivikloorikilogrammaa kohti.

Kemikaali	**Valmistuksen energiankulutus [kWh/kg kemikaalia]**	**”Aktiivikloori”**	**kWh/kg aktiivikloori a**
Happi	0,275	4,44	0,06
Otsoni	10	4,44	2,25
Vetyperoksidi	3,5	2,09	1,65
Kloori	3	**1**	3,0
Klooridioksidi	10,5	2,63	4,0

LÄHDELUETTELO

1 Anon., Vaativista prosesseista korkealuokkaisia tuotteita, Avain Suomen metsäteollisuuteen, Metsäteollisuus ry, Libris Oy, Helsinki, 2006, s. 87–93.

2 Henricsson, K., BJ60F0000 Selluloosatekniikan perusteet-kurssin verkkomateriaali, 2007. BlackBoard-ympäristö, LTY, Saatavissa: https://scapa.cc.lut.fi, vaatii käyttäjätunnuksen. [viitattu 10.9.2008].

3 Isotalo, I., Laitinen, J., Penttilä, M., Hänninen, E., Massan valkaisu ja valkaisukemikaalien valmistus, Puumassan valmistus, Osa 1, 2. painos, Virkola, N-E. (Toim.), Suomen paperi-insinöörien yhdistys, Turku, 1983, s. 811.

4 VTT Tuotteet ja tuotanto, KnowPulp 6.0, Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö [LTY:n Intranetissä]. Saatavissa: Intranet LTY:n sisäisessä käytössä, vaatii salasanan. [viitattu 8.10.2008].

5 Owen, D., et. al., Bleaching Chemicals: Chlorine, Soduim Hydroxide, Hydrogen Peroxide, Peroxy Acids, Oxygen, and Ozone, Pulp Bleaching – Principles and Practice, Dence, C. W., Reeve, D. W. (Ed), Tappi Press, Atlanta, 1996, s. 73-88.

6 Fredette, M., Bleaching Chemicals: Chlorine Dioxide, Pulp Bleaching – Principles and Practice, Dence, C. W., Reeve, D. W. (Ed), Tappi Press, Atlanta, 1996, s. 61-68.

7 Gullichsen, J., Preparation and handling of bleaching chemicals, Chemical Pulping, Papermaking Science and Technology, Book 6B, Gullichsen, J. (Ed.), Fapet Oy, Jyväskylä, 1999, s. 391-408.

8 Riistamaa, K., et. al. (Toim), Teollisuuskaasujen tuotanto, Suomen kemianteollisuus, Chemas Oy, Tampere, 2003, s. 240–244.

9 Sallanko, J., Otsoni, Otsoni ja vetyperoksidi pohjaveden puhdistuksessa, Acta Universitatis Ouluensis, Oulun yliopisto, Oulu, 2003, s. 50-51.

10 Krotscheck, A., Potthast, A., Schwanninger, M., Sixta, H., Suss, H-U., Pulp Bleaching, Handbook of pulp, Volume 2, Sixta, H. (Ed.), WILEY-VCH, Weinheim, 2006, s. 609-932.

11 Riistamaa, K., et. al. (Toim), Valkaisukemikaalit, Suomen kemianteollisuus, Chemas Oy, Tampere, 2003, s. 200–215.

12 Turunen, I., Suullinen tiedoksianto, 2008.

13 Riistamaa, K., et. al. (Toim), Petrokemian teollisuus, Suomen kemianteollisuus, Chemas Oy, Tampere, 2003, s. 43–88.

14 Keskitalo, E., Suullinen tiedoksianto, 2008.

15 Kemiran tehtaan käyttöpäällikkö, Suullinen tiedoksianto, 2007 ja 2008.

16 Chlorine Industry Review 2007-2008, Euro Chlor, The European chlorine Industry, saatavissa: http://www.eurochlor.org/upload/documents/ document289.pdf, [viitattu 3.10.2008]

17 Chlorine Online, How is Chlorine made?, saatavissa: http://www.eurochlor.org/makingchlorine, [viitattu: 1.10.2008].

18 Schmittinger, P. (Ed), Chlorine: Principles and Industrial Practice, Comparison on the processes, Wiley-VCH, 2007, verkkojulkaisu, Intranet LTY:n sisäisessä käytössä, vaatii salasanan. [viitattu 8.10.2008].

19 Talvitie, A., Alkalihydroksidit ja kloori, Kemian teknologia, Ensimmäinen osa, 2., uudistettu painos, WSOY, Porvoo, 1947, s. 330–346, 382–386.