

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT School of Energy Systems
Energiatekniikan koulutusohjelma

Jussi Södervik

**SELVITYS ERILAISTEN MÄNTYÖLJYNKEITTOPROSESSIEN
TOIMINNASTA**

Työn tarkastajat: Professori Esa Vakkilainen
 Tkt. Juha Kaikko

Työn ohjaaja: DI Jan Lundström

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Energy Systems
Energiatekniikan koulutusohjelma

Jussi Södervik

Selvitys erilaisten mäntyöljynkeittoprosessien toiminnasta

Diplomityö

2015

83 sivua, 62 kuvaa ja 5 taulukkoa

Tarkastajat: Professori Esa Vakkilainen
TKT. Juha Kaikko

Työn ohjaaja: DI Jan Lundström

Hakusanat: mäntyöljy, suopa, uuteaineet, mustalipeä, suovan erotus, mäntyöljykeittäjä, raakamäntyöljyn jalostus

Keywords: tall oil, soap, extractive, black liquor, soap separation, tall oil plant, crude tall oil refining

Työn tavoitteena oli tutustua eri mäntyöljyprosessien toimintaan. Sulfaattisellun valmistuksessa syntyy sivutuotteena mäntyöljyä. Se tuo lisätuottoa sellutehtaalte. Nykypäivänä mäntyöljyn valmistukseen on kiinnitetty yhä enemmän huomiota uusien jalostusmahdollisuuksien vuoksi.

Mäntyöljyä syntyy, kun mustalipeän pinnalta kuorittu suopa palstoitetaan sopivalla hapolla. Suopa koostuu puun uuteaineista eli hartsii- ja rasvahapoista sekä saippuatomista aineista. Suopa pitää erottaa mustalipeästä mahdollisimman hyvin, jotta se ei aiheuttaisi ongelmia sellutehtaan eri prosessin vaiheissa. Suopaa voidaan erottaa mustalipeästä säiliöerotuksena, sentrifugeilla tai hydrosykloneilla.

Suovan palstoitusprosessi voi olla erä- tai jatkuvatoiminen prosessi. Jatkuvatoimisia prosesseja ovat: sentrifugi-, säiliödekantointi- ja HDS-prosessi.

Mäntyöljyä voidaan käyttää kemianteollisuuden raaka-aineena tai siitä voidaan jalostaa biodieselii. Tämä biodiesel on niin sanottua toisen polven biopolttoainetta eli se ei sisällä ravinnoksi kelpaavaa raaka-ainetta.

Nykypäivänä markkinoilla on sekä eräkeitto- sekä jatkuvatoimisia prosesseja. Suovan erotussäiliöiden rinnalle on tullut uusi sentrifugeilla tapahtuva suovan erotussysteemi.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
LUT School of Energy Systems
Degree Program in Energy Technology

Jussi Södervik

Study of different types of tall oil plant processes

Master's Thesis

2015

83 pages, 62 pictures and 5 tables

Examiners: Professor (Tech.) Esa Vakkilainen
D.Sc. (Tech.) Juha Kaikko

Supervisor: M.Sc. (Tech.) Jan Lundström

Keywords: tall oil, soap, extractive, black liquor, soap separation, tall oil plant, crude tall oil refining

The aim of this master's thesis is to study different types of tall oil processes. Tall oil is produced as a by-product in the pulping process. It brings extra income to the pulp mill. In these days, more and more attention has been paid to producing tall oil because of the new refining possibilities.

Tall oil is formed when the soap skimmed from the surface of black liquor is treated with the applicable acid. Soap consists of wood extractives like resin acids, fatty acids and unsaponifiables. Soap shall be skimmed from the black liquor as thoroughly as possible, so as not to cause problems in separate phases in the pulp mill processes. Soap can be skimmed from the black liquor by using skimming tanks, separators or hydrocyclones.

Soap acidification can be either batch or continuous process. Separator process, tank decantation process and HDS process are continuous processes.

Crude tall oil can be used as a raw material in the chemical industry or it can be refined to biodiesel. Biodiesel is the so called second generation biofuel because it does not include any components suitable for food substances.

Today both batch and continuous processes for pulp mills are obtainable in the market. Further, there is also available one soap separation system using centrifugal separators instead of usual skimming tanks.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin Pöyry Energy Oy:lle vuosina 2013–2015. Haluan kiittää erityisesti työnohjaajaa Jan Lundströmiä ja työntarkastajaa Esa Vakkilaista. Olen saanut teiltä hyviä neuvoja diplomityöhöni. Suuret kiitokset kuuluvat myös Pöyry Energy:lle diplomityöpaikasta.

Haluan kiittää myös lähisukulaisia tuesta opintojeni aikana. Ennen kaikkea haluan kiittää avopuolisoani Sannaa siitä korvaamattomasta tuesta ja kannustuksesta, jota olet minulle antanut.

SISÄLLYS

1	Johdanto.....	10
2	Suopa ja mäntyöljy.....	12
2.1	Uuteaineet ja suopa.....	12
2.1.1	Puun uuteaineet	13
2.1.2	Epäorgaaniset yhdisteet puussa.....	15
2.1.3	Suopa	16
2.2	Mäntyöljy	17
3	Suovan käsittely	19
3.1	Suovasta mäntyöljyksi	19
3.2	Suovan käsittely kuitulinjalla	20
3.3	Suovan käsittely haihduttamalla.....	21
3.4	Suovan erotuksen teoriaa	22
3.4.1	Suovan nousunopeus	23
3.4.2	Suovan liukoisuus mustalipeään.....	24
3.5	Suovan erotuksen merkitys	26
3.6	Mustalipeän vaikutus suovan erotukseen.....	26
3.7	Suovan erotusprosessit.....	28
3.7.1	Säiliöerotus.....	29
3.7.2	Sentrifugi.....	30
3.7.3	Hydrosykloni.....	32
3.7.4	Painelajitin.....	33
3.8	Suovan erottumista tehostavia prosesseja	34
3.8.1	Suovan pesu.....	34
3.8.2	Suopakonsentraattori	37

4	Suovan palstoitus	38
4.1	Suovan palstoituksen periaate	38
4.2	Suovan palstoituksessa esiintyvät reaktiot.....	39
4.3	Palstoituksessa käytettävät kemikaalit	40
4.4	Palstoituksen sivutuotteet.....	40
4.4.1	Emävesi.....	41
4.4.2	Kalsiumsulfaatti.....	41
4.4.3	Rikkivety	42
4.4.4	Ligniini.....	42
4.4.5	Kuidut	43
5	Mäntyöljyn valmistusprosessit	44
5.1	Panosprosessi.....	45
5.2	Semi-batch-prosessi.....	47
5.2.1	Perinteinen semi-batch-prosessi	47
5.2.2	Arizona-semi-batch-prosessi.....	48
5.3	Jatkuvatoiminen sentrifugiprosessi.....	49
5.4	Dekantointisäiliöprosessi	51
5.5	HDS-prosessi.....	53
5.6	Mäntyöljykeittämön muut osaproessit	54
5.6.1	Kalsiumin sitominen saostumisenestokemikaalilla	55
5.6.2	Ligniinipitoisen emäveden uudelleenpalstoitus	55
5.6.3	Mäntyöljyn kuivaus	56
5.6.4	Reaktiokaasujen puhdistus	57
6	Raakamäntyöljyn jalostus.....	59
6.1	Raakamäntyöljyn jalostuksesta saatavat tuotteet.....	59
6.2	Raakamäntyöljyn tislauk	59
6.3	Raakamäntyöljyn jalostus biodieseliksi.....	60

7	Markkinoilla olevat mäntyöljyteknologiat	62
7.1	STS-suovanerotusteknologia.....	62
7.2	Head Engineering-suovanerotusteknologia	63
7.3	STS-eräkeittoprosessi	64
7.3.1	Suovan palstoitus.....	64
7.3.2	Mäntyöljyn ja muiden reaktiotuotteiden poisto reaktorista	65
7.4	Head Engineering-sentrifugiprosessi.....	67
7.4.1	Suovan käsittely.....	68
7.4.2	Suovan hapotus ja palstoitus	68
7.4.3	Dynaaminen sekoitin ja reaktori.....	69
7.4.4	Mäntyöljyn erotus.....	70
7.4.5	Dekantointilinko	71
7.4.6	Reaktiotuotteiden käsittely.....	73
7.4.7	CIP-yksikkö.....	73
7.5	Pöyry HDS-keittämö.....	75
7.6	Mäntyöljynkeittoprosessien toiminnan vertailua	77
7.7	Johtopäätökset	78
8	Yhteenveto.....	79
	Lähteet.....	81

SYMBOLILUETTELO

Roomalaiset

A	pinta-ala	[m ²]
D_p	partikkelin halkaisija	[m]
F	säiliön pintakuormitus	[m/s]
g	putoamiskiihtyvyys	[kg/ms ²]
\dot{M}_{CTO}	massavirta mäntyöljy tuotettu	[kg/h]
$\dot{M}_{CTO\text{häviö}}$	massavirta mäntyöljy häviö	[kg/h]
r	kuulan säde	[m]
u_t	erotusnopeus	[m/s]
v	nousunopeus	[m/s]
\dot{V}	tilavuusvirta	[m ² /s]
x_{in}	mäntyöljypitoisuus mustalipeän kuiva-aineesta sisään	[%]
x_{out}	mäntyöljypitoisuus mustalipeän kuiva-aineesta ulos	[%]
x_{sol}	mäntyöljypitoisuus mustalipeän kuiva-aineesta liuennut	[%]

Kreikkalaiset

ε	erotustehokkuus	[%]
η_{CTO}	mäntyöljysaanto	[%]
μ_v	nesteen dynaaminen viskositeetti	[Ns/m ²]
ρ_p	partikkelin tiheys	[kg/m ³]
ρ_v	nesteen tiheys	[kg/m ³]
ω	kulmanopeus	[1/s]

Lyhenteet

BLiSS	suovan erotus systeemi (Black liquor soap separation)
CIP	kiertopesusysteemi (cleaning in place)
COD	kemiallinen hapen kulutus (chemical oxygen demand)
CTO	raakamäntyöljy (crude tall oil)
DMDS	dimetyylidisulfidi
DMS	dimetyylisulfidi
DTO	tislattu mäntyöljy (distilled tall oil)
FA:RA-suhde	rasvahappo-hartsihappo-suhde
HDS	hydrodynaaminen separaattori (hydrodynamic separator)
MesH	metyylimerkaptaani
mg KOH/g	happoluku
ODt	uunikuivattu tonni
TOFA	mäntyöljyn rasvahapot (tall oil fatty acids)
TOR	mäntyöljyn hartsihapot (tall oil rosin acids)
TOP	mäntyöljypiki (tallo il pitch)
TOPP	mäntyöljykeittäjä (tall oil production plant)
TRS	pelkistyneet rikkiyhdisteet (total reduced sulfur)

1 JOHDANTO

Sulfaattisellun valmistuksessa sivutuotteena syntyy mäntyöljyä. Puun uuteaineet saippuoituvat ja liukenevat alkaliseen keittoneesteeseen. Mustalipeän haihduttamalla saippuoituneet ainekset kerrostuvat mustalipeän pinnalle, josta ne erotetaan hapotettavaksi mäntyöljyksi.

Alkujaan sellun valmistuksessa, 1900-luvun vaihteessa, alkalisella keittomenetelmällä havaittiin, että havupuiden keiton jälkeen mustalipeäliuoksen pinnalle nousi tummanruskeaa ja kuohkeaa ainetta. Tämä suovaksi kutsuttu aine aiheutti monenlaista harmia prosessin eri vaiheissa.

Mäntyöljyn englanninkielinen sana tall oil tulee ruotsin kielestä, jossa mäntyöljyä kutsutaan sanalla tallolja. Ruotsalaiset ryhtyivätkin ensimmäisenä valmistamaan suovasta mäntyöljyä.

Puun uuteaineiden koostumus vaihtelee eri puulajien välillä. Lisäksi uuteainekoostumukseen vaikuttavat: puun kasvupaikka, maaperän laatu sekä puun varastointitapa. Yleisesti uuteainekoostumus on suurempi kylmässä ilmastossa ja ravinnesuovassa maaperässä kasvaneilla puilla.

Mäntyöljyn raaka-aineena oleva suopa tulee erottaa mustalipeästä mahdollisimman hyvin. Suopa voi aiheuttaa ongelmia kuitulinjalla: massan pesuissa, mustalipeän haihduttamalla tai soodakattilassa.

Mustalipeän haihduttamalla suopa nousee tiheyseron vuoksi mustalipeänsäiliöiden pinnalle. Suopa kuoritaan mustalipeänsäiliöiden pinnalta suovankeräilyssäiliöön, josta se pumpataan mäntyöljykeittämölle palstoitettavaksi. Sellutehtaiden suovan käsittelyperiaatteet voivat erota toisistaan merkittävästi. Suopaa voidaan erottaa mustalipeästä säiliöerotuksen sijaan myös sentrifugeilla. Joissakin tehtaissa suovanerotusta on tehostettu esimerkiksi suopakonsentraattoreilla.

Suovan palstoitus tapahtuu yleensä rikkihapolla tai sellutehtaan klooridioksidilaitoksen jätehapolla. Joissakin tehtaissa on käytetty esipalstoitukseen hiilidioksidia, jolloin sellutehtaan käyttämän rikkihapon määrä pienenee. Tämä parantaa koko sellutehtaan rikkitasetta.

Suovan palstoitusprosessit voidaan jakaa kahteen päätyyppiin eräprosessiin ja jatkuvatoimiseen prosessiin. Eräitä prosesseja voidaan kutsua myös näiden sekoitukseksi. Eräprosessi on prosesseista vanhin ja yksinkertaisin, joskin näitä laitoksia on tullut taas markkinoille. Eräprosessissa mäntyöljyä valmistetaan keittoerä kerrallaan. Jatkuvatoimisiin prosesseihin kuuluvat keskipakoisvoimaiseen erotukseen perustuva sentrifugikeittäjä sekä painovoimaiseen erotukseen perustuvat säiliödekantointikeittäjä että HDS-keittäjä. Lisäksi on olemassa eräprosessin ja jatkuvatoimisen keittäjän sekoitus eli semi-batch-keittäjä.

Sen lisäksi, että suopa kannattaa poistaa sellutehtaan prosessista aiheuttamiensa ongelmien vuoksi, tuo suovan palstoitus mäntyöljyksi lisätuottoa sellutehtaalte. Mäntyöljy voidaan myydä jatkojalostettavaksi raakamäntyöljyislaamoille tai siitä voidaan valmistaa biodieseliä. Huonolaatuinen mäntyöljy voidaan käyttää esimerkiksi sellutehtaan prosesseissa, kuten meesauunin polttoaineena.

Tämän työn tarkoituksena on esitellä erilaisia suovan erotusratkaisuja sekä suovan palstoitusprosesseja. Työn teoriaosuuden alussa kerrotaan puun uuteaineista, suovasta ja mäntyöljystä. Teoriaosuus jatkuu suovan erotuksen sekä mäntyöljyn palstoituksen teoriolla. Osuudessa on kerrottu myös erilaisista suovan erotusprosesseista sekä mäntyöljyn palstoitusprosesseista. Lisäksi teoriaosuudessa esitellään raakamäntyöljyn jatkojalostusmahdollisuuksia.

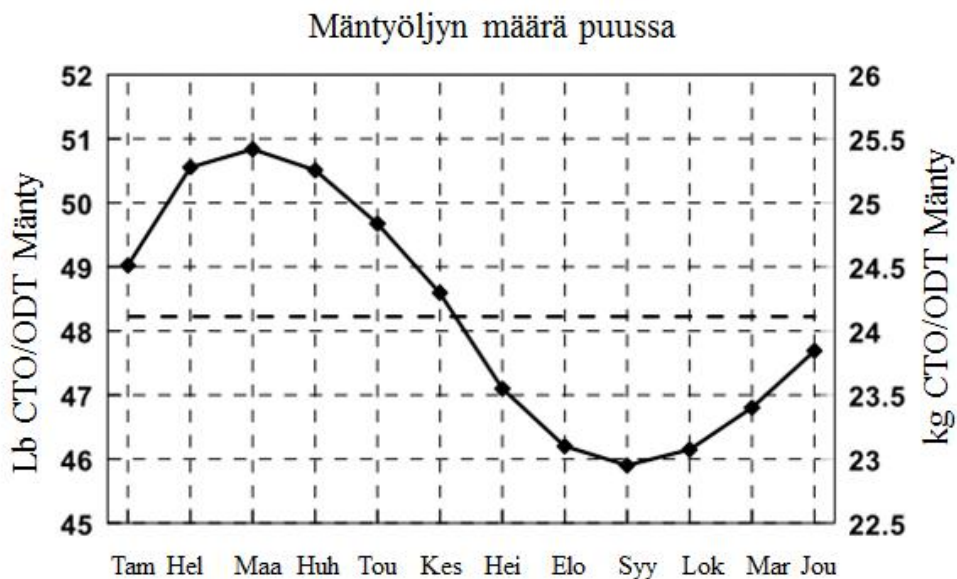
Kokeellisen osuuden tavoitteena oli tutustua ja selvittää eri mäntyöljyprosessien toimintaa. Materiaali työhön kerättiin mäntyöljyteknologioiden toimittajien internetsivuilta sekä alan kirjallisuudesta.

2 SUOPA JA MÄNTYÖLJY

Tässä osiossa käsitellään suovan ja mäntyöljyn koostumuksia. Suovan laatu vaihtelee eri puulajien välillä. Muita laatuun vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi puun kasvupaikka ja varastointitapa.

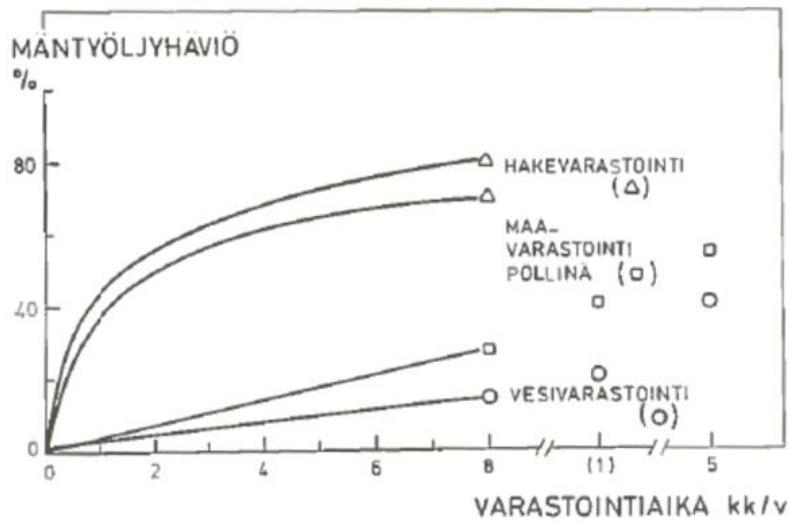
2.1 Uuteaineet ja suopa

Puun uuteainekoostumukseen vaikuttaa moni eri tekijä: puulaji, kasvupaikka, maaperän laatu sekä varastointitapa. Uuteaineiden määrä on suurempi puissa, jotka kasvavat kylmässä ilmastossa ja niukkaravinteisessa maaperässä. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 360.) Kuvassa 1 on kuvattu mäntyöljyn määrän vaihtelua vuodenaikojen suhteen.



Kuva 1. Puussa olevan mäntyöljyn määrän vaihtelu kuukausittain (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 360).

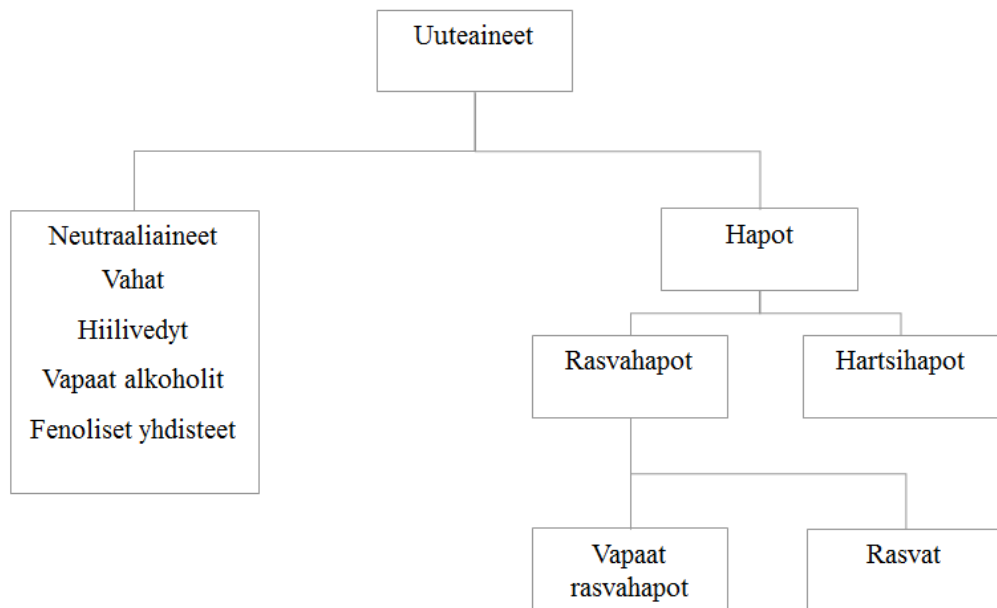
Puun ikä vaikuttaa positiivisesti uuteainepitoisuuteen. Sen sijaan pitkä varastointiaika laskee uuteainepitoisuutta. Kuvassa 2 on esitetty puun varastointitavan vaikutusta mäntyöljyhäviöön. Mäntyöljyhäviö hakevarastoinnissa kasvaa nopeasti jo kuukauden jälkeen. Puun varastoinnissa mäntyöljysisältö pienenee noin 30 % (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1352).



Kuva 2. Mäntyöljytappiot eri varastointimuodoissa ajan funktiota (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1340).

2.1.1 Puun uuteaineet

Uuteaineet koostuvat neutraaleista aineista ja hapoista. Puussa on uuteaineita keskimäärin 2–10 % (Gullichsen, J. 2000 s. A27). Neutraaliaineisiin kuuluvat vahat, hiilivedyt, vapaat alkoholit ja fenoliset yhdisteet. Hapot jaetaan rasva- ja hartsihappoihin, jotka muodostavat suopaa. Neutraaleja aineita kutsutaan saippuomattomiksi aineiksi, koska ne eivät saippuoidu. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 360.) Kuvassa 3 on esitetty puun uuteaineiden jako.



Kuva 3. Puun uuteaineiden jako (Isotalo, K. 2004 s. 53).

Uuteaineet sijaitsevat puun pihkatiehyeissä ja parenkyymisoluisissa. Hartsihapot sijaitsevat pihkatiehyeissä ja rasvahapot parenkyymisoluisissa. Lehtipuissa ei ole pihkatiehyeitä, joten ne eivät sisällä lainkaan hartsihappoja. (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1335.)

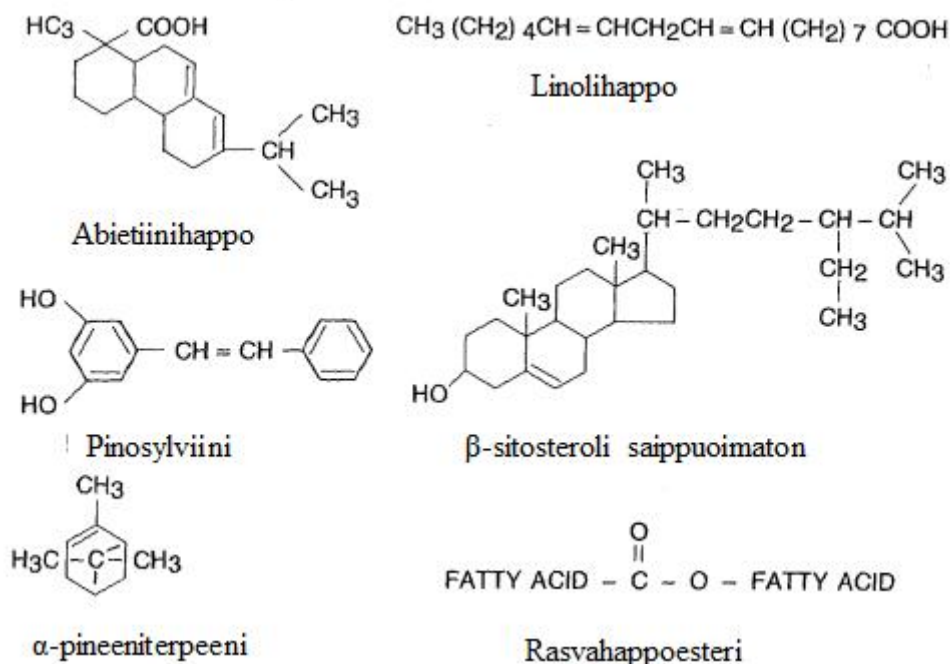
Puun uuteaineet antavat puulle luonteenomaisen värin ja hajun. Uuteaineiden pitoisuus puussa on varsin vähäinen, mutta niillä on merkittäviä tehtäviä, kuten puun suojaaminen mikrobiologisilta vaurioilta tai hyönteisten hyökkäyksiltä sekä ravinnon varastointi. (Vuorinen, T. 2013, s. 6.)

Taulukossa 1 on esitetty puulajin vaikutus mäntyöljyn koostumukseen. Männyn happoluku on selkeästi suurempi kuin muilla lajeilla. Koivulla taas saippuoimattomien ainesten osuus on selkeästi suurempi verrattuna mäntyyn ja kuuseen.

Taulukko 1. Puulajin vaikutus mäntyöljyn koostumukseen (Knowpulp, rinnakkaistuotteet, 2010).

		Mänty	Kuusi	Koivu	Mänty/Koivu 50/50
Happoluku	mg KOH/g	160	140	100	130
Saippuoitumatonta ainesta	%	7	10	30	15
Hartsihappoja	%	40	25	0	25
Rasvahappoja	%	53	65	70	60

Kuvassa 4 on esitetty puun eräiden uuteaineiden kemialliset rakenteet. Puussa olevia uuteaineita ovat eräät rasvahapot, kuten linolihappo, rasvat eli rasvahappoesterit, sterolit, terpenit ja fenoliset yhdisteet, kuten pinosylviini.



Kuva 4. Eräiden uuteaineiden kemiallisia rakenteita (Gullichsen, J. 2000 s. A27.)

2.1.2 Epäorgaaniset yhdisteet puussa

Puussa esiintyy pieninä pitoisuuksina myös epäorgaanisia yhdisteitä, kuten kalsiumin, kaliumin ja magnesiumin suoloja. Lauhkeiden alueiden puussa epäorgaanisten

yhdisteiden osuus on 0,1–1,0 % puun kuivapainosta. Trooppisissa ja subtrooppisissa puulajeissa yhdisteiden osuus voi olla jopa 5 %. (Vuorinen, T. 2013, s. 6.)

Taulukossa 2 on esitetty epäorgaanisten yhdisteiden osuus puussa. Kalsiumin, kaliumin ja magnesiumin pitoisuudet ovat selkeästi suuremmat kuin muiden alkuaineiden.

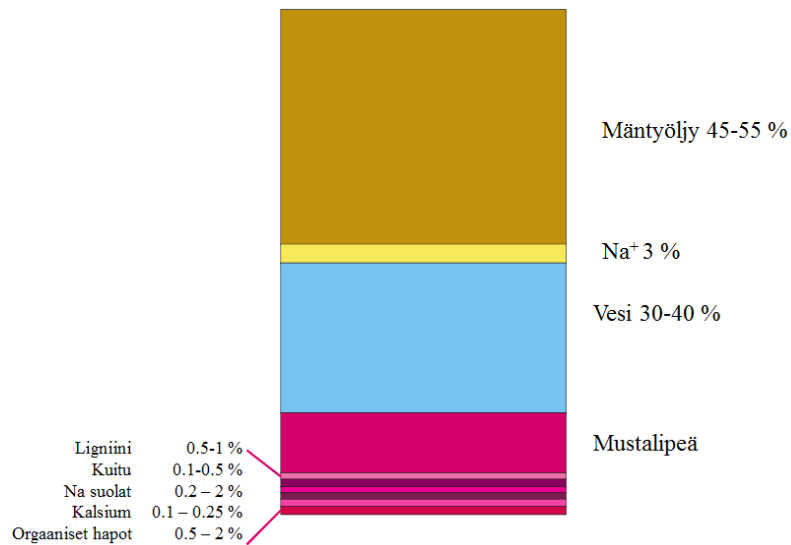
Taulukko 2. Epäorgaanisten yhdisteiden osuudet puussa (Vuorinen, T. 2013, s. 6).

Alkuaine	Pitoisuus [mg/kg]
Ca, K, Mg	100–1000
F, Fe, Mn, Na, P, S	10–100
Al, B, Si, Sr, Zn, Ti	1–10
Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Rb, Sn	0,1–1
Bi, Br, Ce; Co, I, La, Li, Pb, Se, W	0,01–0,1
As, Eu, Gd, Hf, Hg, Mo, Nd, Pr, Sc, Sb	0,001–0,01

2.1.3 Suopa

Alkalisessa keittoliemessä puussa olevat rasva- ja hartsihapot muodostavat natriumsuoloja, joita kutsutaan yhteisesti suovaksi. Suopa muodostaa misellejä, joihin myös puun neutraalit komponentit liukenevat. Näin uuteaineet siirtyvät massasta mustalipeään. (Stenlund, B. Ranua, J. 1983, s. 1341.) Mustalipeästä erotettu suopa sisältää myös epäpuhtauksia, kuten ligniiniä, kalsiumia, kuituja sekä tärpättiä. Liiallisina pitoisuuksina ne aiheuttavat ongelmia.

Mustalipeä, ligniini, kalsium ja kuidut aiheuttavat prosessihäiriöitä. Mustalipeä suovan seassa lisää rikkihapon kulutusta. Ligniini ja kuidut vaikeuttavat merkittävästi mäntyöljyn erottumista palstoituksessa. Kalsium muodostaa sulfaatti-ionin kanssa kipsiä, jonka takia palstoitus vaikeutuu. Tärpätti sen sijaan lisää suovan liukoisuutta mustalipeään. Suovan kalsiumpitoisuus riippuu kalsiumin määrästä hakkeessa ja kuitupitoisuus riippuu kuitujen määrästä pesuissa sekä suovan vaahtoutumisesta. (Laxen, T. Tikka, P. 2010, s. 372.) Kuvassa 5 on esitetty hyvälaatuisen suovan koostumus.



Kuva 5. Hyvälaatuisen suovan koostumus (Räsänen, U. 2000, s. 5).

Suovan laatuun vaikuttaa puun uuteaineiden koostumus. Korkea neutraaliainepitoisuus aiheuttaa löysempiä misellejä, jolloin suopa sisältää enemmän mustalipeää. Korkea hartsihappopitoisuus edistää misellien muodostumista. Tällöin suopa sisältää vähemmän mustalipeää. (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010.)

2.2 Mäntyöljy

Mäntyöljyn koostumus ja pitoisuus vaihtelee puulajin ja puun kasvupaikan suhteen. Nämä tekijät vaikuttavat saantoon ja laatuun. Mäntyöljyn laatua mitataan happoluvulla, joka tarkoittaa, kuinka paljon kaliumhydroksidia on reagoinut mäntyöljyn kanssa. Happoluvun yksikkö on g KOH /g CTO. Happoluku ilmoittaa mäntyöljyssä olevien rasva- ja hartsihappojen kokonaismäärän. (Laxen, T. Tikka, P. 2010, s. 361.) Mäntyöljyn kemiallinen koostumus on seuraava:

- Leimahduspiste >230 °C
- Jäätymispiste - 10 °C
- Tiheys (50 °C) 970 kg/m³
- Vesipitoisuus <0,1 %
- Rikkipitoisuus <0,2 %
- Tuhkapitoisuus 0,2-0,4 %
- Lämpöarvo 36,5-38,5 MJ/kg (Vakkilainen, E. 2013 s. 8.)

Taulukossa 3 on esitetty, miten puun kasvupaikka vaikuttaa mäntyöljyn laatuun. Yhdysvaltojen lounaisosissa käytettävän puuraaka-aineen sekoitus on erittäin hyvälaatuista. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 361.)

Taulukko 3. Puun kasvupaikan vaikutus mäntyöljyn laatuun (Foran, C. 2006, s. 10, s. 1).

Ominaisuus		Lounais-Yhdysvallat	Pohjois-Yhdysvallat ja Kanada	Skandinavia
Happoluku	[]	160–175	125–135	120–140
Hartsihapot	[%]	35–45	25–35	20–30
Rasvahapot	[%]	45–55	50–60	50–60
Saippuoimattomat	[%]	7–10	12–18	18–24

Taulukossa 4 on esitetty mäntyöljyisaantoja eri alueilta. Suomen kohdalla alempi saanto selittyy koivusuovan käytöstä yhdessä mäntysuovan kanssa.

Taulukko 4. Mäntyöljyisaanto uunikuivattua puuta kohden (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 361).

Sijainti	Mäntyöljyisaanto
	kg/ODt puuta
Usa, rannikko	26
Usa, lounaisosa	32
Kanada	12
Suomi	20–35
Ruotsi	25

3 SUOVAN KÄSITTELY

Mäntyöljyn valmistus voidaan jakaa kahteen pääprosessiin: suovan erottamiseen mustalipeästä ja suovan palstoitukseen. Erottunut mustalipeä johdetaan mustalipeähaihduuttamolle ja suopa mäntyöljykeitämölle. Tässä osiossa keskitytään suovan erottamiseen mustalipeästä.

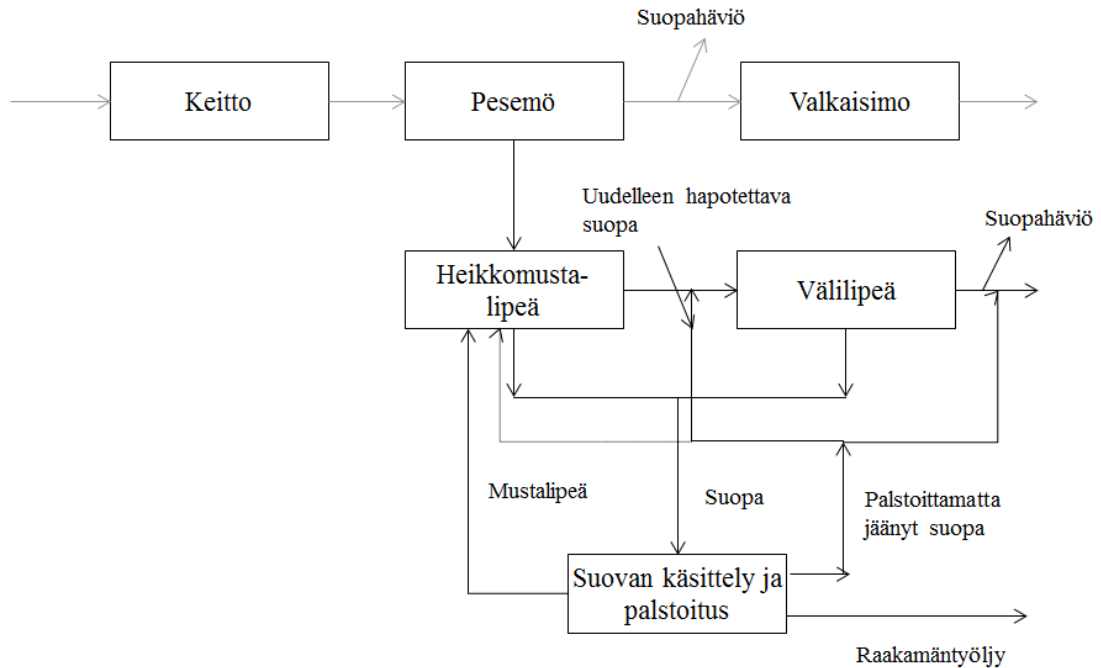
3.1 Suovasta mäntyöljyksi

Kuvassa 6 on esitetty suovan tie mäntyöljyksi sekä prosessin kohdat, joissa tapahtuu mäntyöljyhäviötä. Sellun keittoon tulevan puun mäntyöljyisisällöstä saadaan talteen noin 65–70 % (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1352).

Suopaa syntyy, kun puuhake keitetään alkalisessa keittonesteessä. Keittimeltä keittoneste jatkaa ruskean massan pesuun, josta suurin osa suovasta pumpataan mustalipeän mukana haihduuttamolle. Pieni osa suovasta kuitenkin jatkaa kuitulinjalla. Tähän osuuteen vaikuttaa pesuvaiheiden tehokkuus kuitulinjalla. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 374.)

Haihduuttamalla suopaa kuoritaan sekä heikkomustalipeäsäiliöstä että välilipeäsäiliöstä suovan käsittelyyn ja edelleen palstoitukseen. Suovan erotuksen tehokkuuteen lipeäsäiliöistä vaikuttavat säiliöiden tyyppi, mustalipeän kuiva-ainepitoisuus, lämpötila, FA:RA-suhde, ja jäännösalkali. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 374.)

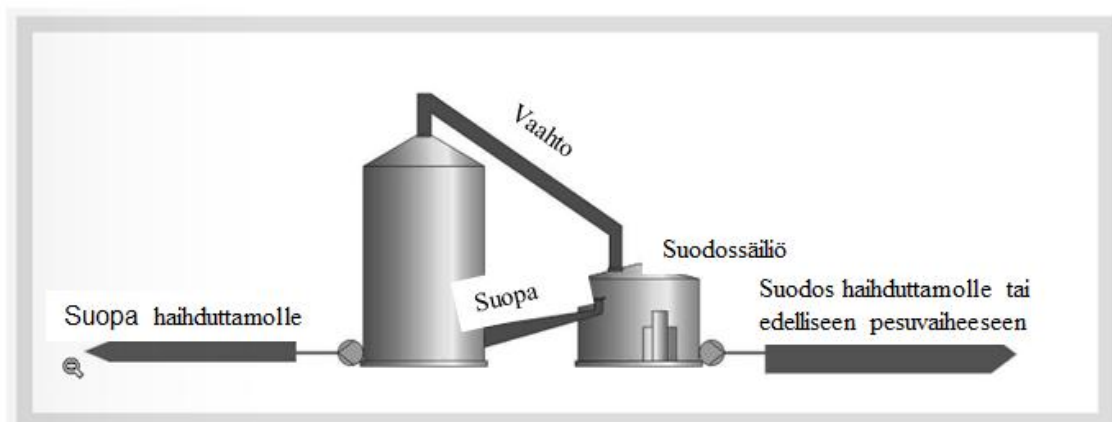
Osa mäntyöljystä jää reagoimatta, jolloin se jatkaa takaisin haihduuttamolle. Palstoituksesta palaa myös mustalipeää, joka pumpataan heikkomustalipeäsäiliöön. Suovan palstoitukseen vaikuttavat tilavuusvirta ja lämpötila. Lisäksi suovassa olevilla kuiduilla ja mikrokuiduilla sekä suovan ligniinipitoisuudella että kipsipitoisuudella on merkitystä palstoituksessa. Laitteiston osalta sekoittimen ja erottimen tyyppi vaikuttavat palstoitukseen. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 374.)



Kuva 6. Mäntyöljysaantoon vaikuttavat tekijät ja mäntyöljyhäviöt (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 374).

3.2 Suovan käsittely kuitulinjalla

Kuvassa 7 on esitetty suovan ja vaahdon erottamisesta ruskean massan pesussa sellutehtaan kuitulinjalla. Mustalipeä toimii ns. kyytilipeänä suovalle, joten ne pumpataan samaa putkistoa pitkin haihduttamolle.

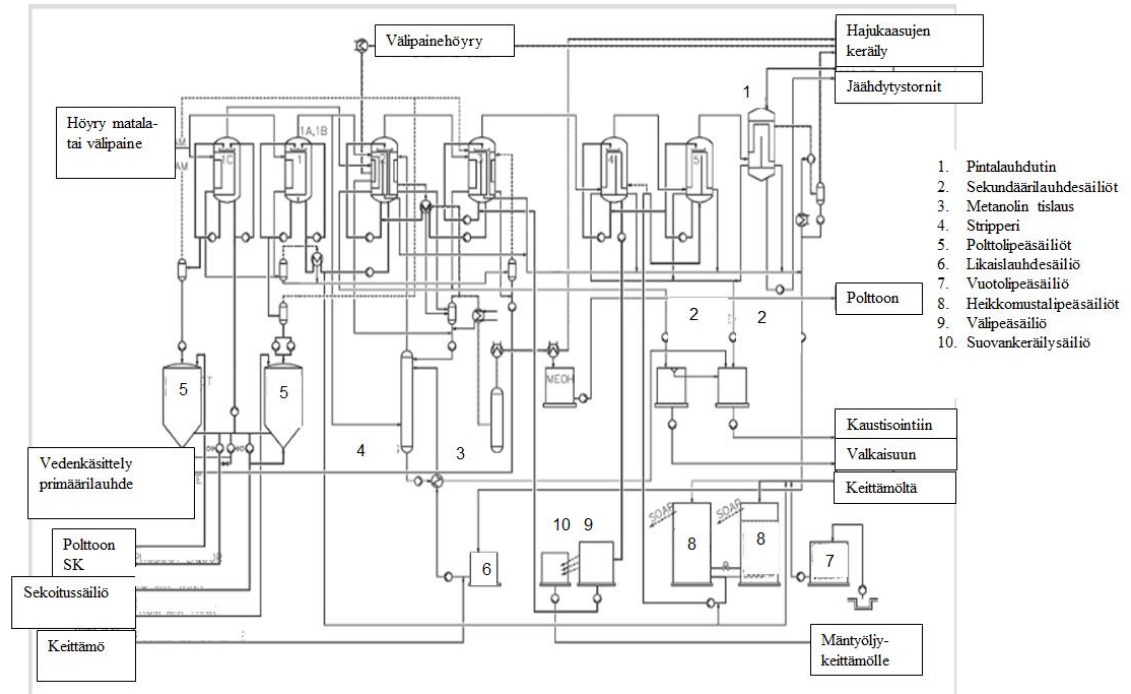


Kuva 7. Esimerkki suovan ja vaahdon erottumisesta ruskean massan pesussa (Tervola, P. et al, 2010. s. 427).

Uuteaineet saippuoituvat sellun keitossa, jolloin mustalipeän sekaan muodostuu suopaa. Keiton jälkeen suopaa on sekä neste- että kiintoainefaasissa. Suopa erotetaan massasta ruskean massan pesussa. Suovan liukoisuuteen vaikuttaa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus. Noin 10 % kiintoainepitoisuudessa suovan liukoisuus on parhaimmillaan. Lehtipuiden matalasta uuteainepitoisuudesta johtuen, lehtipuukeitossa ei tarvita suovan erotusprosessia. Poikkeuksena on koivu, jonka suovasta voidaan valmistaa raakamäntyöljyä. (Tervola, P. et al, 2010, s. 427.)

3.3 Suovan käsittely haihduttamalla

Kuvassa 8 on esitetty mustalipeähaihduttamon periaate. Suopaa erotetaan mustalipeästä kahdesta eri kohdasta haihduttamoa: laihamustalipeäsäiliöistä (kuiva-ainepitoisuus 18–22 %), johon keittämöltä tuleva lipeä johdetaan ensimmäiseksi sekä välilipeäsäiliöstä (kuiva-ainepitoisuus 25–30 %), johon lipeä tulee haihdutinsarjalta. Suopa kuoritaan suovankeräyssäiliöön. (Parviainen, K. Jaakkola, H. Nurminen, K. 2010, s. 67.)

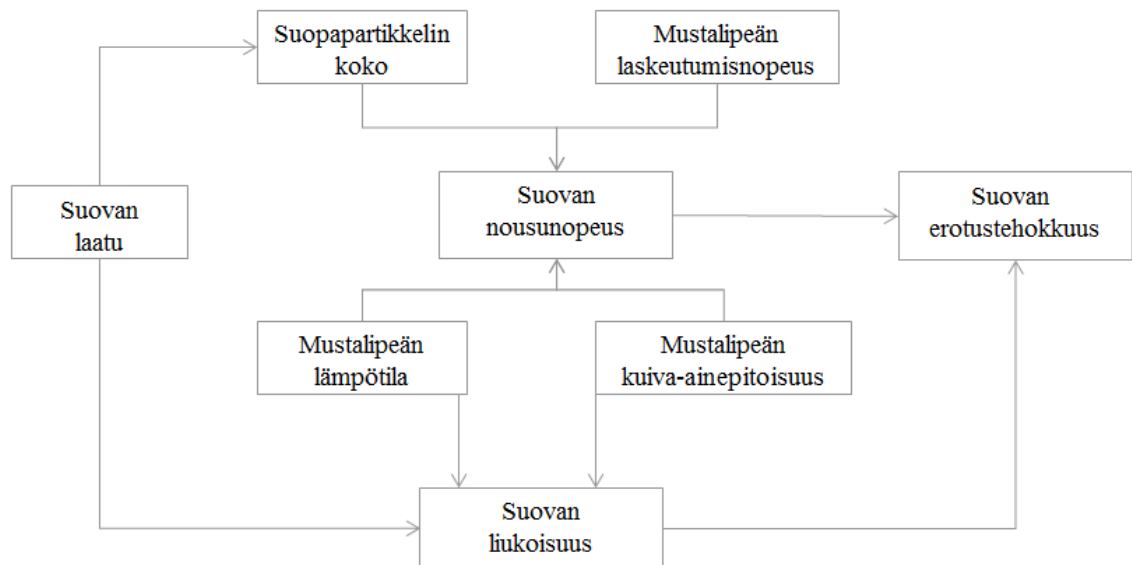


Kuva 8. Esimerkki mustalipeän haihduttamosta (Parviainen, K. Jaakkola, H. Nurminen, K. 2010, s. 67).

3.4 Suovan erotuksen teoriaa

Kuvassa 9 on esitetty, mitkä tekijät vaikuttavat suovan erottumiseen mustalipeästä. Erotustehokkuuteen vaikuttavat suovan laatu ja nousunopeus mustalipeässä sekä mustalipeän laskeutumisnopeus. Suovan nousunopeuteen vaikuttavat suopapartikkelin koko, mustalipeän kuiva-ainepitoisuus ja lämpötila. (Niemelä, K. 2003, s. 11.)

Suopapartikkelin suurempi koko ja korkea lämpötila kasvattavat suovan nousunopeutta. Mustalipeän laskeutumisnopeuden määräävät laitetekniset tekijät, kuten säiliön halkaisija. (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1341.)



Kuva 9. Eri tekijöiden vaikutus suovan erotukseen mustalipeästä (Niemelä, K. 2003, s.11).

Suopapartikkelin koko riippuu kahdesta tekijästä: suovan pumppauksesta ja suovan varastoinnista säiliössä. Pumppaus hajottaa suopahiukkaset pienemmiksi partikkeleiksi, kun taas suovan seisottaminen yhdistää hiukkaset. Yhdistymisprosessi vaatii tosin tunteja. Pienemmät hiukkaset ovat erittäin hitaita liikkumaan, joten ne eivät nouse pinnalle retentioaikojen puitteissa. Isommat suopahiukkaset keräävät pienempiä hiukkasia noustessaan mustalipeä läpi pinnalle, jolloin pienten suopahiukkasten erotus parantuu. (Siren, K. 2007, s. 10.)

3.4.1 Suovan nousunopeus

Suovan erotusta voidaan tarkastella Stokesin lain avulla:

$$v = D_p^2 \left(\frac{(\rho_p - \rho_v) \cdot g}{18 \cdot \mu_v} \right), \quad (1)$$

jossa

$$v = \text{nousunopeus} \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$D_p = \text{partikkelin halkaisija} \quad [\text{m}]$$

$$\rho_p = \text{partikkelin tiheys} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\rho_v = \text{nesteen tiheys} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$g = \text{putoamiskiikkyvyys} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{ms}^2} \right]$$

$$\mu_v = \text{nesteen dynaaminen viskositeetti} \quad \left[\frac{\text{Ns}}{[\text{m}]^2} \right]$$

Jos nousunopeus on pienempi kuin mustalipeän laskeutumisnopeus, suopa ei erotu lipeästä. Mustalipeän laskeutumisnopeutta kutsutaan myös säiliön pintakuormitukseksi, joka määritellään:

$$F = \left(\frac{\dot{V}}{A} \right), \quad (2)$$

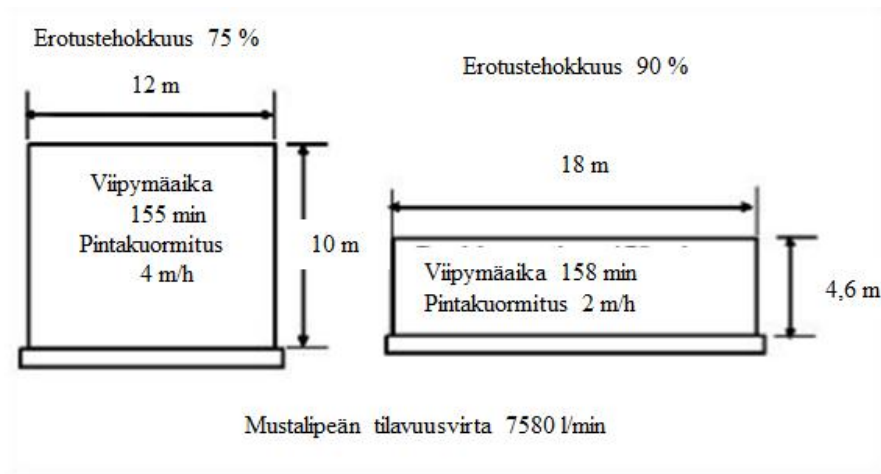
jossa

$$F = \text{säiliön pintakuormitus} \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$\dot{V} = \text{tilavuusvirta} \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$$

$$A = \text{pinta-ala} \quad [\text{m}^2]$$

Kuvassa 10 on esitetty, kuinka säiliön erilainen geometria vaikuttaa pintakuormitukseen. Erotustehokkuus paranee merkittävästi säiliön halkaisijan ollessa suurempi ja korkeuden ollessa pienempi. Alla olevassa esimerkissä säiliön geometrian muutos pienensi pintakuormitusta puoleen.



Kuva 10. Mustalipeäsäiliön halkaisijan vaikutus pintakuormitukseen (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 369).

3.4.2 Suovan liukoisuus mustalipeään

Suovan erottaminen mustalipeästä on tärkeää sellutehtaan prosessien stabiilisuuden kannalta. Tekijät, jotka vaikuttavat misellien muodostumiseen, ovat:

- lämpötila
- rasva-hartsihapposuhde (FA:RA)
- mustalipeässä oleva jäännösalkalipitoisuus
- kuiva-ainepitoisuus

Suovan liukoisuuteen mustalipeään vaihtelee riippuen prosessiolosuhteista. Suopa on liukoisempaa korkeammassa lämpötilassa. Suovan liukoisuus on vähäisintä, kun jäännösalkalin pitoisuus on tasolla 8–11 g NaOH/l, riippuen FA:RA-suhteesta. Suurempi rasvahappojen määrä alentaa liukoisuutta. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden noustessa 33 %:iin, korkea viskositeetti vaikeuttaa suovan nousemista mustalipeään

pinnalle. Suovan minimiliukoisuus on tyypillisesti välillä 2–5 kg_{CTO}/t_{mustalipeää}. Suovan liukoisuus riippuu itse suovan koostumuksesta. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 363.)

Suovan erotuksen tehokkuutta voidaan selvittää seuraavalla kaavalla:

$$\varepsilon = \left(\frac{x_{in} - x_{out}}{x_{in} - x_{sol}} \right) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

jossa

ε = erotustehokkuus [%]

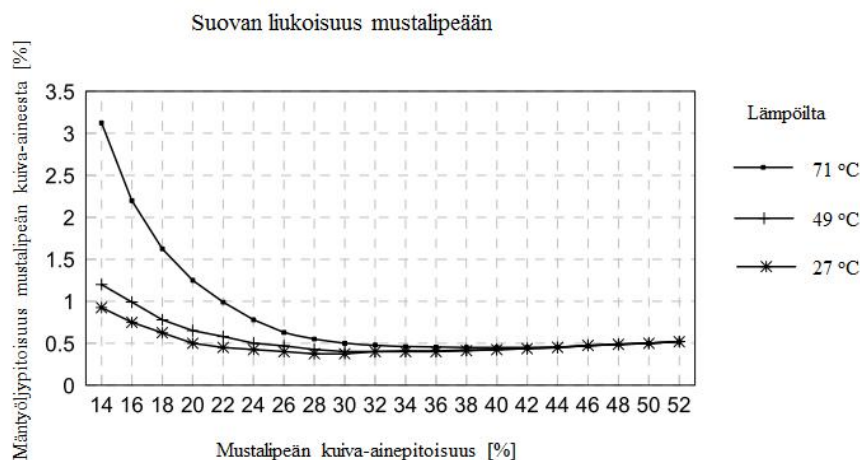
x_{in} = mäntyöljypitoisuus mustalipeän kuiva-aineesta sisään [%]

x_{out} = mäntyöljypitoisuus mustalipeän kuiva-aineesta ulos [%]

x_{sol} = mäntyöljypitoisuus mustalipeän kuiva-aineesta liennut [%]

(Foran, C. 2006, s. 16.)

Kuvassa 11 on esitetty suovan liukoisuutta mustalipeään eri lämpötiloissa ja kuiva-ainepitoisuuksissa. Suopa liukenee helpoiten heikkomustalipeään. Minimiliukoisuus saavutetaan kuiva-ainepitoisuuden ollessa 20–30 %. Säiliössä, josta suopa kuoritaan, lämpötila pyritään säätämään sopivaksi säiliötä edeltävässä haihdutinvaiheessa. Nykyiset kuitulinjan keitto- ja pesuprosessit ovat nostaneet haihduttamolle tulevan mustalipeän kiintoainepitoisuutta, joten suopaa pyritään erottamaan mahdollisimman paljon heikkomustalipeäsäiliöistä. (Foran, C. 2006, s. 5.)



Kuva 11. Suovan liukoisuutta mustalipeään eri lämpötiloissa (Foran, C. 2006, s. 5).

3.5 Suovan erotuksen merkitys

Suopa aiheuttaa ongelmia monessa osassa sellutehtaan prosessia, kuten kuitulinjalla, mustalipeän haihduttamolla sekä soodakattilassa. Puutteellisen suovan erotuksen takia voi prosessissa esiintyä seuraavia hankaluuksia. Ruskean massan pesun tehokkuus kärsii. Kuidut voivat vahingoittua happivaiheessa. Mustalipeäsäiliöiden pinnansäätely hankaloituu. Mustalipeän haihdutinyksiköiden lämmönsiirtopinnat likaantuvat. Vaahtoamisesta johtuva COD-kuorma lisääntyy haihduttamon lauhteissa. Suopa sitoo soodakattilan kapasiteettia ja lisää TRS-päästöjä. Pesuhäviöt kuitulinjalla sekä prosessin ongelmat haihduttamolla lisäävät jätevesilaitoksen kuormitusta. Lisäksi hyvä suovan erotus alentaa merkittävästi jätevesien myrkyllisyyttä, koska suovassa olevat hartsihapot eivät pääse kuormittamaan vesiä (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 363).

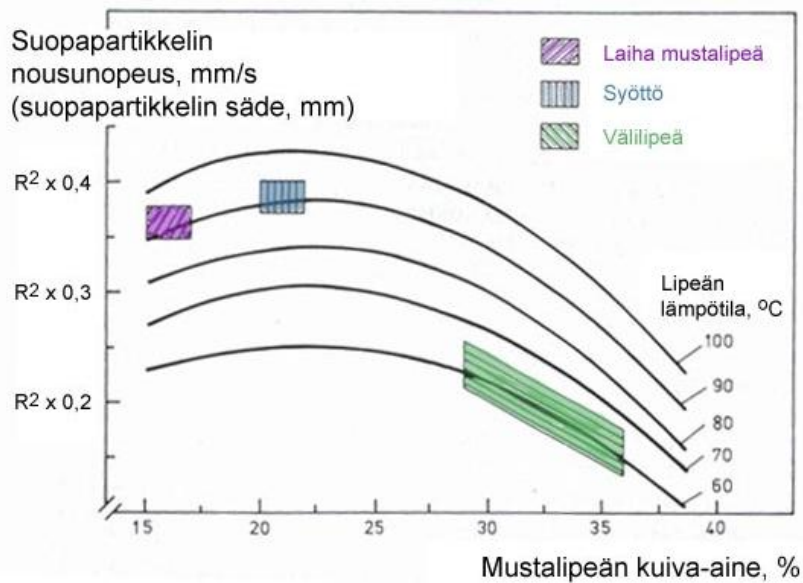
3.6 Mustalipeän vaikutus suovan erotukseen

Suuri mustalipeäpitoisuus suovassa aiheuttaa ongelmia mäntyöljynkeittämisellä. Lipeässä oleva alkali, epäorgaaninen suola ja ligniini lisäävät rikkihapon kulutusta palstoituksessa. Mustalipeän hapotus kuluttaa kolme kertaa enemmän happoa kuin vastaava määrä suopaa. Lisäksi mustalipeän palstoituksessa muodostuu vaahtoa, joka lisää rikkivedyn määrää reaktorissa. Liiallinen rikkivedyn määrä aiheuttaa ongelmia reaktiokaasujen käsittelyssä ja muodostaa vaaralliset olosuhteet mäntyöljykeittämisellä. Lisäksi reagoi mustalipeä nostaa rikin määrää sellutehtaan kierrossa, mikä aiheuttaa haasteita suljettujen kiertojen takia. (Rigsby, T. A. 1993, s. 2.)

Mustalipeän mukana tuleva ligniini aiheuttaa reaktorissa faasien väliin kerroksen, joka sitoo mäntyöljyä alentaen prosessin saantoa. Näin ollen ligniinin mukana oleva mäntyöljy päätyy polttoon soodakattilassa. Suurempi ligniinimäärä sitoo myös kalsiumsulfaattia, jolloin kalsium pääsee prosessikiertoon. (Rigsby, T. A. 1993, s. 2.) Lisäksi ligniinistä syntyy palstoituksessa sakka, joka sitoo mäntyöljyä, jolloin saanto laskee (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1346–1348).

Kuvassa 12 on esitetty suopapartikkelin nousunopeuden riippuvuus mustalipeän kuiva-aineesta, lämpötilasta ja suopapartikkelin suuruudesta. Nousunopeuden kannalta ihanteellinen mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on 26–27 %. Mustalipeään jää kuitenkin

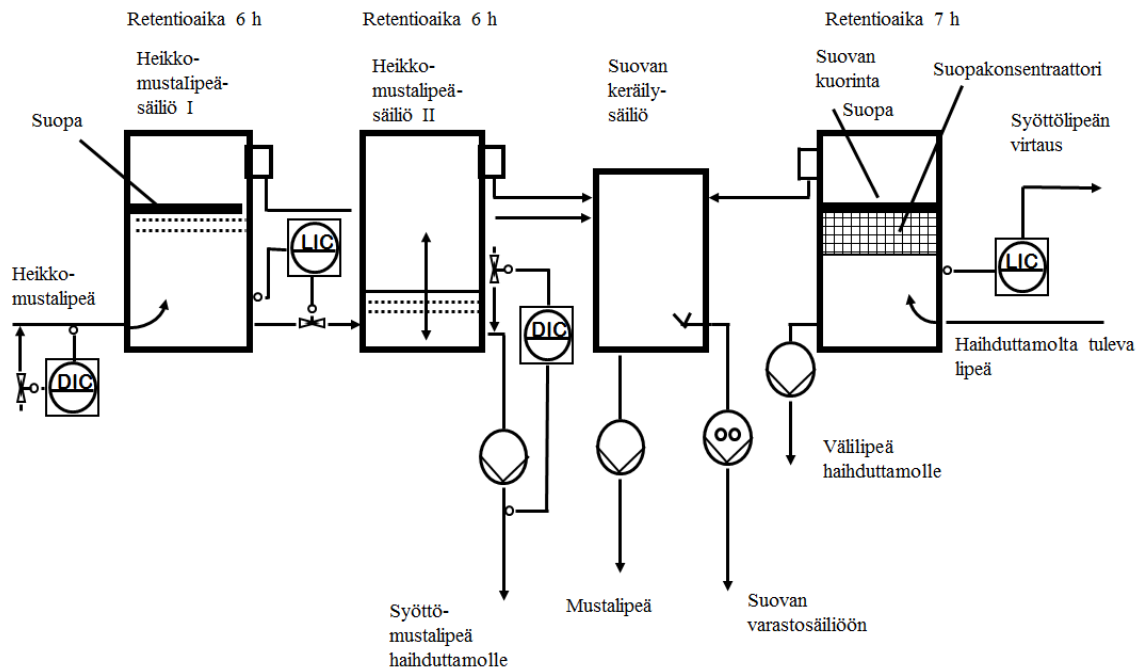
aina liennutta suopaa, joka ei eroa mustalipeän pinnalle. Liunneen suovan määrä on verrannollinen mustalipeän kuiva-ainepitoisuuteen ja lämpötilaan. Kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa liunneen suovan määrä pysyy vakiona sellutonnin kohden, koska suovan tilavuuspaino kasvaa. (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1341.)



Kuva 12. Suopartikkelin nousunopeuden riippuvuus mustalipeän kuiva-aineesta, lämpötilasta ja suopartikkelin suuruudesta (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010).

Suopaan jää aina jonkin verran mustalipeää perusteellisesta suovanerotuksesta huolimatta. Tämä johtuu siitä, että mustalipeä on sitoutunut suopaan kapillaari- ja adheesiovoimien avulla. Tähän ongelmaan tyypillisimpänä ratkaisuna pidetään riittävän pitkää retentioaikaa. Kolmen päivän varastointiajalla suovasta erottuu suurin osa mustalipeästä. Viikon jälkeen mustalipeän erottumisessa ei tapahdu merkittävää parannusta. Ajan myötä myös suovan pinnalla oleva vaahto hajoaa, mikä helpottaa mustalipeän erottumista suovasta. Näin ollen kaikenlaista turbulenssia on myös vältettävä. (Rigsby, T. A. 1993, s. 2.)

Kuvassa 13 on esitetty esimerkki mustalipeäsäiliöiden tyypillisistä retentioajoista. Heikkomustalipeäsäiliössä tyypillinen suovan nousunopeus on tasolla 4-8 m/h ja väliilipeäsäiliössä tasolla 2-3 m/h (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 368).



Kuva 13. Suovan erotuksen säiliöiden retentioaikoja (Holmlund, K. Parviainen, K. 2000, s. B67).

3.7 Suovan erotusprosessit

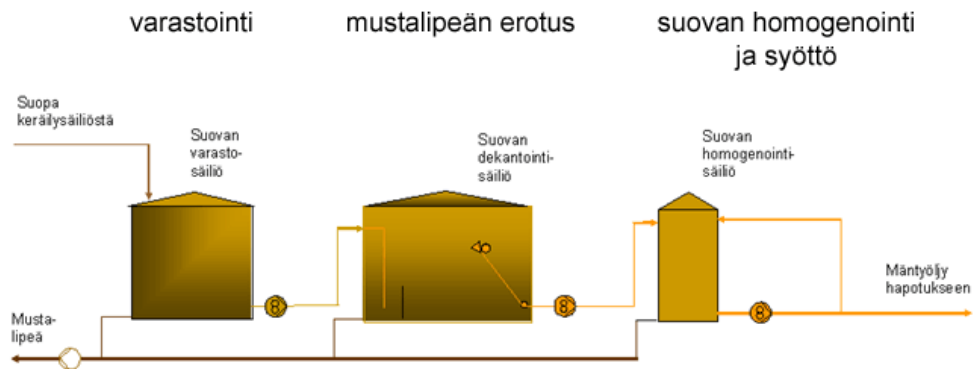
Suopaa voidaan erottaa mustalipeästä kuorimalla suopa mustalipeän pinnalta säiliössä, sentrifugilla tai hydrosyklonilla. Erotettu mustalipeä johdetaan haihduttamolle, ja suopa johdetaan mäntyöljykeitämölle.

Koska haihduttamolta eri kohdista tulevat suopa/mustalipeävirrat ovat laadultaan erilaisia, pyritään suopa homogeenoimaan ennen palstoitukseen menoa. Näin mäntyöljystä saadaan tasalaatuisempaa ja palstoitusta on helpompi hallita. (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1348–1349.)

Suovankäsittelyprosessi voidaan tehdä monella tavalla ja monessa vaiheessa. Yleisin prosessiratkaisu on erilaiset sarjassa olevat säiliöt. Prosessiin voidaan lisätä myös sentrifugeja, hydrosykloneita tai suopakonsentraattoreita tehostamaan suovan erotusta.

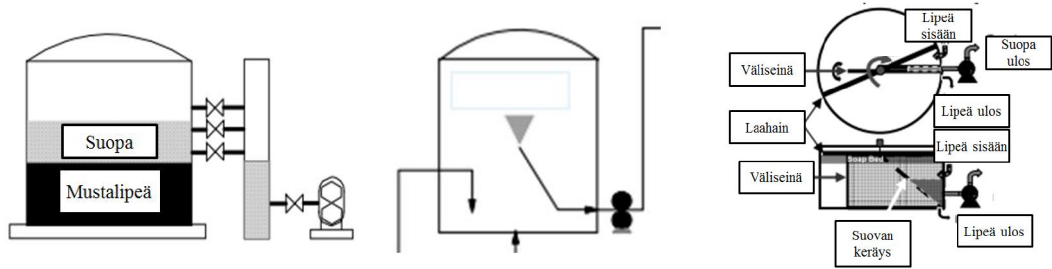
3.7.1 Säiliöerotus

Säiliöerotuksessa suopa erotetaan mustalipeän pinnalta ylikaatona suovankeräilyssäiliöihin. Ylikaadon toteuttamiseen on tarjolla erilaisia ratkaisuja: ylikaatoputket, pintalaahaimet tai pintakuorintalaitteet eli imukärsät. Tärkeintä erotuksessa on, että suovansaanti ei häiriydy haihduttamon tuotannon heilahteluiden takia. Säiliöerotusta voidaan tarkastella Stokesin lain avulla (kaava 1.). Kuvassa 14 on esitetty suovan erotuksen vaiheet.



Kuva 14. Suovan käsittelyn vaiheet (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010).

Kuvassa 15 on esitetty esimerkkejä suovan kuorinnan tekniikoista. Oikealla olevassa säiliössä venttiileillä varustetut ylikaatoputket on sijoitettu eri korkeuksille säiliötä, jotka aukeavat ja sulkeutuvat mustalipeän pinnan mukaan. Keskellä olevassa säiliössä suovan erotuksen suorittaa imukärsä, joka uimurin avulla kuorii suovan mustalipeän pinnalta. Vasemmalla olevassa säiliössä suovan keräys tapahtuu laahaimella, joka ohjaa mustalipeän pinnalla olevan suovan keräilykouruun ja sieltä edelleen mäntyöljynkeittämölle. (Foran, C. 2006, s. 10.)



Kuva 15. Ylikaatoputkilla varustettu mustalipeäsäiliö (vasen), pintakuorintalaitteella varustettu mustalipeäsäiliö (keskellä) ja laahaimella varustettu mustalipeä säiliö (Foran, C. 2006, s. 10–12).

3.7.2 Sentrifugi

Sentrifugissa mustalipeä eroaa keskipakoisvoiman ansiosta kuulan reunoille, ja suopa kuulan keskelle. Kuulassa oleva levypakka lisää erotuspinta-alaa. Mustalipeä- ja suopajae poistuvat eri yhteistä. Syötteessä oleva kiintoaine poistuu kuulasta erillisen sekvenssin avulla. Sentrifugierotuksessa suovan viipymäaika on lyhyempi kuin säiliöerotuksessa. Lisäksi laitteisto tarvitsee vähemmän tilaa kuin suovankeräilyssä.

Sentrifugierotusta voidaan tarkastella seuraavan kaavan avulla:

$$u_t = \left(\frac{\omega^2 r (\rho_p - \rho_v) D_p^2}{18 \mu_v} \right), \quad (4)$$

jossa

$$u_t = \text{erotusnopeus} \quad \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$\omega = \text{kulmanopeus} \quad \left[\frac{1}{\text{s}} \right]$$

$$r = \text{kuulan säde} \quad [\text{m}]$$

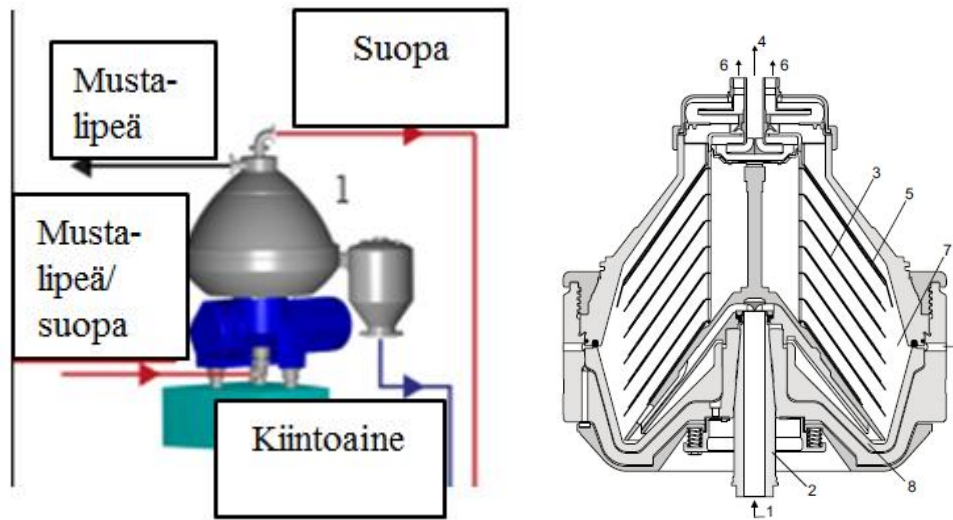
$$D_p = \text{partikkelin halkaisija} \quad [\text{m}]$$

$$\rho_p = \text{partikkelin tiheys} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

$$\rho_v = \text{nesteen tiheys} \quad \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

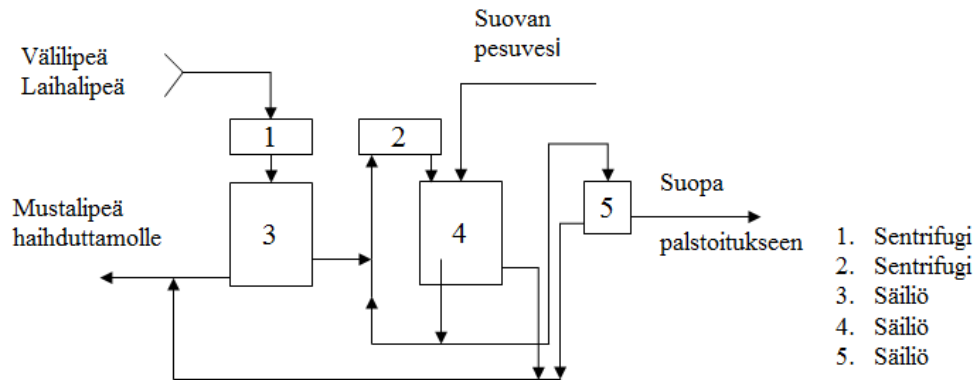
$$\mu_v = \text{nesteen dynaaminen viskositeetti} \left[\frac{\text{Ns}}{[\text{m}]^2} \right]$$

Kuvassa 16 vasemmalla puolella on esitetty periaate suovan erotuksesta sentrifugilla. Oikealla puolella on leikkauskuva sentrifugista.



Kuva 16. Suovanerotus mustalipeästä sentrifugilla (Passanisi, S. 2013 s. 23) ja leikkauskuva sentrifugista: 1. syöttö, 2. keskiputki, 3. kuulan levypakka, 4. suovan poisto, 5. levypakan kansi, 6. mustalipeän poisto, 7. kiintoaineen poisto, 8. kuulan pohja (Alfa Laval, Products, 2014).

Kuvassa 17 on esitetty suovan käsittelyn periaate sentrifugien avulla. Laiha- ja välilipeä tulevat sentrifugiin (1), jossa suopa ja mustalipeä erottuvat. Säiliöstä (3) suopa erotetaan vielä kertaalleen sentrifugilla (2). Sentrifugista (2) suopa menee säiliöön (4), jossa suopa pestään jäljelle jääneen mustalipeän ja ligniinin erottamiseksi. Säiliöstä (4) suopa voidaan vielä syöttää takaisin sentrifugiin (2) tai pumpata suovan tasaussäiliöön (5), josta suopa ohjataan palstoitukseen.

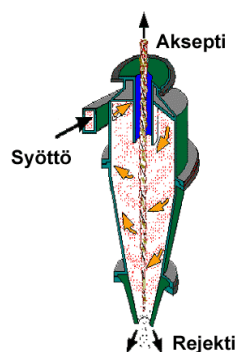


Kuva 17. Suovan käsittelyn periaate sentrifugien avulla (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1348).

3.7.3 Hydrosykloni

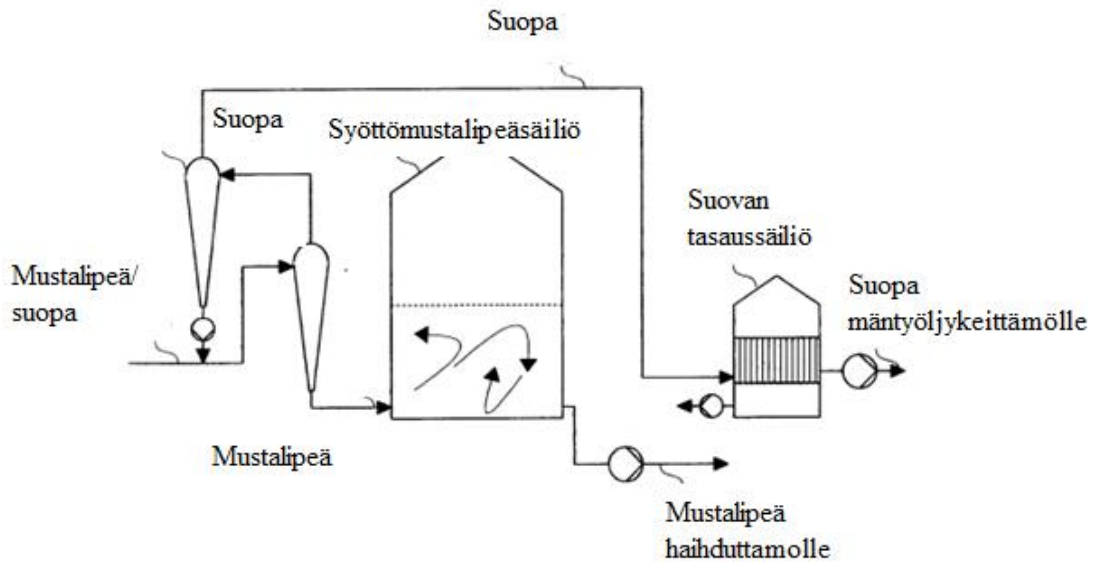
Hydrosyklonierotus voidaan toteuttaa monesta eri kohdasta haihduttamoa tai keittämöä. Myös hydrosyklonierotuksessa suovan viipymäaika on lyhyempi kuin säiliöerotuksessa. Hydrosyklonin etuna sentrifugierotukseen on, ettei siinä ole pyöriä tai liikkuvia osia, jotka voisivat vikaantua. (Kettunen, A. 2012, s. 9–10.) Hydrosyklonierotusta tarkastellaan samalla kaavalla kuin sentrifugierotusta.

Kuvassa 18 on esitetty hydrosyklonin toimintaperiaate. Syöttö tapahtuu yhteen kautta syklonin yläosaan. Keskipakoisvoiman avulla raskaampi jae kulkeutuu hydrosyklonin reunalle ja poistuu pohjayhteen kautta. Kevyempi jae kulkeutuu hydrosyklonin keskeltä yläosaan ja poistuu yläyhteen kautta. (Knowpulp, lajittamon laitteet, 2010.)



Kuva 18. Hydrosyklonin toimintaperiaate (Knowpulp, Lajittamon laitteet, 2010).

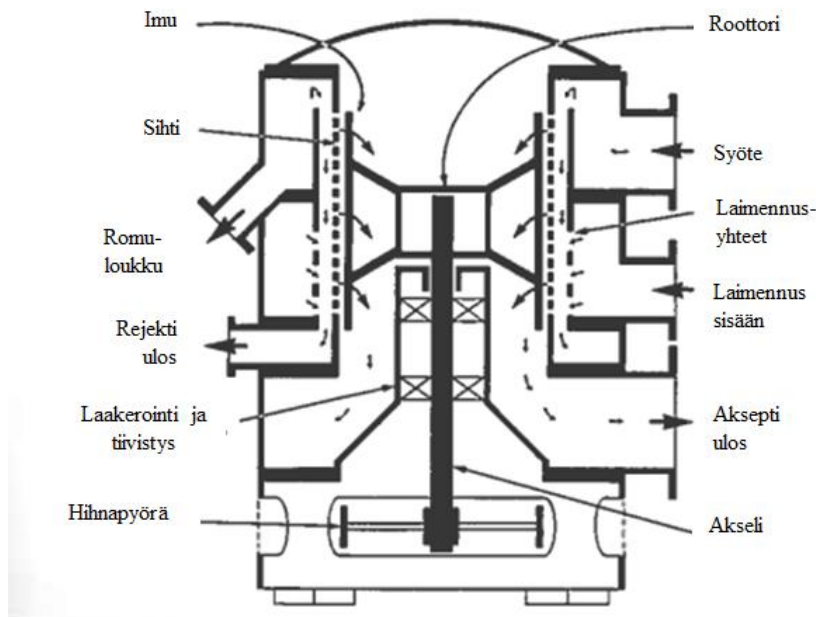
Kuvassa 19 on esitetty periaate suovan erottamisesta hydrosyklonilla. Suopa erotetaan mustalipeästä ennen haihduttamoa. Erotus tapahtuu kahdella sarjassa olevalla hydrosyklonilla. Tämän jälkeen mustalipeä jatkaa syöttömustalipeäsäiliöön ja suopa suovan tasaussäiliöön. (Kettunen, A. 2012, s. 9–10.)



Kuva 19. Suovanerotus mustalipeästä hydrosyklonilla (Kettunen, A. 2012, s. 29).

3.7.4 Painelajitin

Kuvassa 20 on esitetty painelajittimen toimintaa. Painelajittimella erotetaan kiintoainetta keskipakoisvoiman avulla. Syöttö lajittimeen tapahtuu tangentiaalisesti. Kiintoaine ja raskaampi jae kulkeutuvat lajittimen ulkoreunaa pitkin romuloukkuun. Mustalipeä kulkeutuu sihdin ja roottorin väliin, josta se jatkaa sihdin läpi akseptina ulos painelajittimesta. Rejekti kulkeutuu painelajittimen pohjalta omaan käsittelyyn. (Gullichsen, J. 2000, s. A129.) Kuitulinjalla mustalipeästä poistetaan kuidut mahdollisimman hyvin, koska ne voivat aiheuttaa saostumia haihduttamalla (Knowpulp, Kuitulinja, 2010).



Kuva 20. Painelajittimen toiminta (Gullichsen, J. 2000, s. A129).

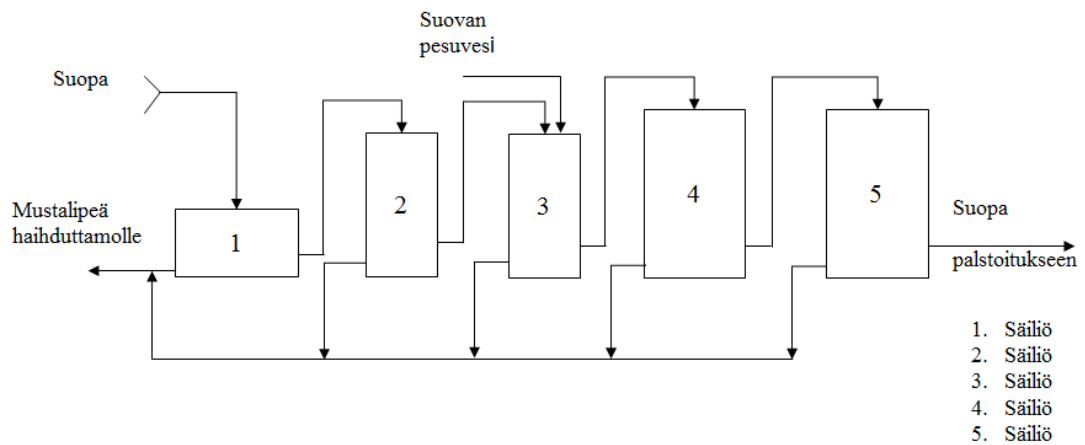
3.8 Suovan erottumista tehostavia prosesseja

Suovan erottumista voidaan tehostaa erilaisilla laitteilla tai prosesseilla. Näitä ovat esimerkiksi suovan pesu ja konsentroidi sekä ligniinin erotus mustalipeästä.

3.8.1 Suovan pesu

Mustalipeä tulisi poistaa suovasta mahdollisimman hyvin, jotta sen sisältämä alkali, epäorgaaninen suola ja ligniini eivät kuluttaisi rikkihappoa turhaan palstoituksessa. Lisäksi ligniini muodostaa sakkaa, joka sitoo paljon mäntyöljyä. Tämän takia suopaa voidaan pestä palstoituksesta vapautuvalla laimennetulla emävedellä. (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1347–1349.)

Kuvassa 21 on esitetty suovan pesun periaate. Suovan erotus tapahtuu sarjassa olevissa säiliöissä. Suopa pestään tässä esimerkissä säiliössä (3).



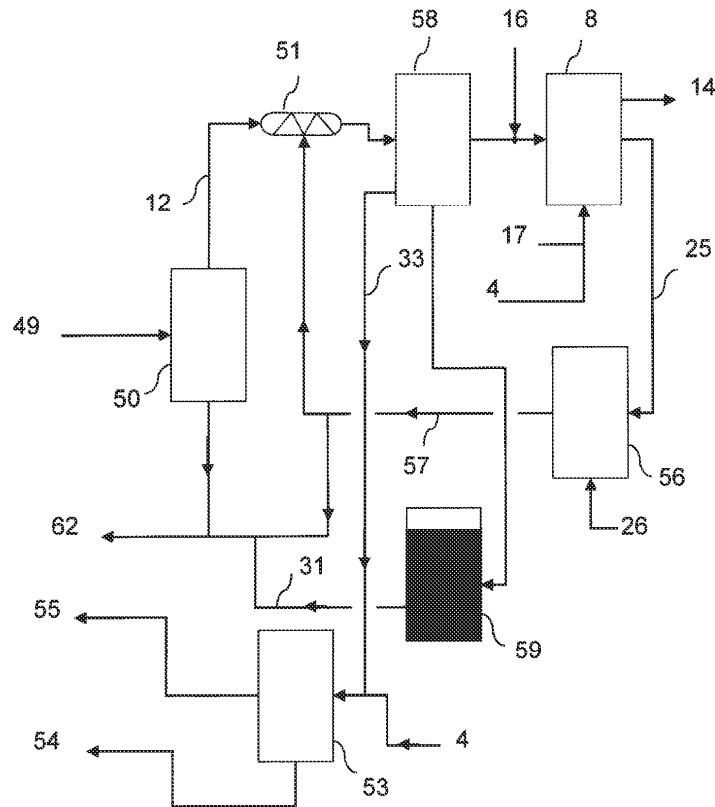
Kuva 21. Esimerkki suovan pesun periaatteesta (Stenlund, B. Ranua, J. 1983. s. 1348).

Suovan pesusta on hyötyä vain, jos raakasuvon ligniinipitoisuus on korkea (>1 %). Alhaisilla pitoisuuksilla pesu voi olla haitallista, koska ligniini flokkaa suovassa olevia kuituja, jolloin kuidut jäävät dispersiona mäntyöljyfaasiin. (Ahlgren, S. 1998, s. 8.)

Pestyyn suopaan lisätään valkolipeää tai Natriumhydroksidia pH:n säätöön. Pesun jälkeen faasit erotetaan säiliössä, jossa puhdas suopafaasi erottuu säiliön pinnalle, ja ligniini-lipeäfaasi erottuu säiliön pohjalle. Suopa johdetaan säiliöstä palstoitukseen, ja pohjafaasi haihduttamolle. (Rigsby, T. A. 1993, s. 2.)

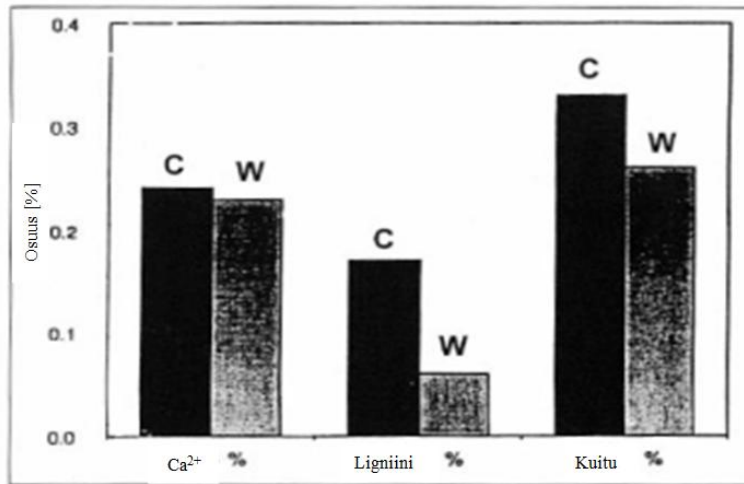
Toinen vaihtoehto ligniinin erotukseen on lisätä suovan siirtopumpun imupuolelle pieni määrä vettä. Tällä tavalla saadaan alennettua myös viskositeettiä pumppauksen helpottamiseksi. (Rigsby, T. A. 1993, s. 2.)

Ligniiniä voidaan erottaa suovasta sentrifugilla tai erillisellä haravasekoittimella varustetulla säiliöllä perinteisen säiliöerotuksen sijaan (Bowles, R. et al. 2013, s. 17). Kuvassa 22 on esitetty suovan pesulla varustetun mäntyöljykeitämön periaate, jossa pestystä suovasta erotetaan kalsiumkarbonaatista ja ligniinistä sentrifugin avulla.



Kuva 22. Periaate mäntyöljykeittämisestä, jossa kalsiumkarbonaatti erotetaan pestystä suovasta sentrifugilla. 4. vesi, 8. palstoitusreaktori/dekantteri, 12. suopa/mustalipeä, 14. mäntyöljy, 16. höyry, 17. rikkihappo, 25. puhdas emävesi, 26. valkolipeä, 31. ligniini, 33. kalsiumkarbonaatti, 49. mustalipeä, 50. suopasäiliö, 51. staattinen sekoitin, 53. kalsiumkarbonaatin pesusäiliö, 54. kalsiumkarbonaatti meesan pesuun, 55. vesi-ligniininiseos, 56. puhdas emävesi neutralointiin, 57. puhdas emävesi suovanpesuun, 58. sentrifugi, 59. emävesisäiliö, 62. mustalipeä haihduttamolle (Bowles, R. et al. 2013, s. 11).

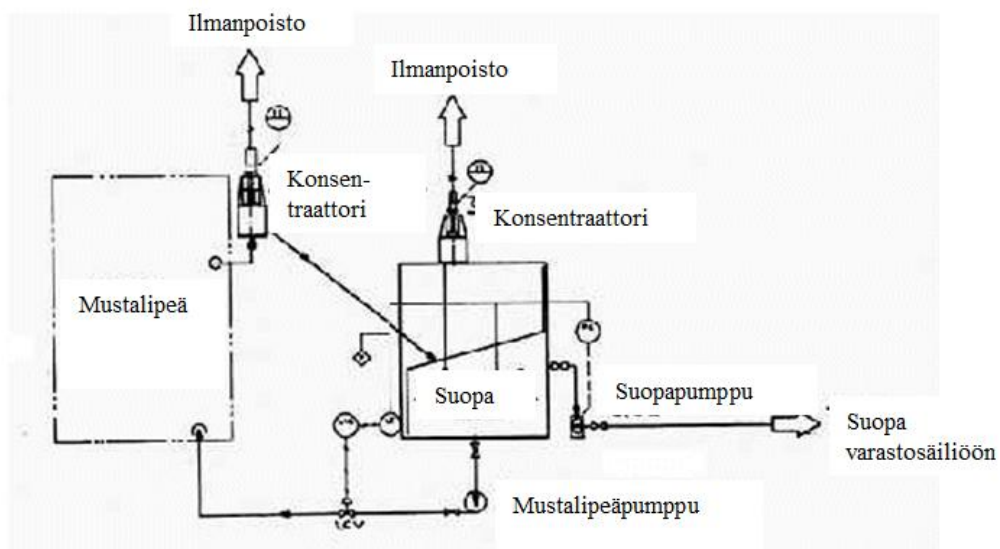
Kuvassa 23 on esitetty pesun vaikutus suovassa esiintyviin epäpuhtauksiin. C kuvaa käsittelemätöntä suopaa ja W pestyä suopaa. Pesu vaikuttaa eniten suovan ligniinipitoisuuteen.



Kuva 23. Pesun vaikutus suovassa esiintyviin epäpuhtauksiin (Niemelä, K. 2003, s. 32).

3.8.2 Suopakonsentraattori

Suovasta voidaan poistaa ilmaa ja nostaa suovan tiheyttä suopakonsentraattorilla. Tiheys voi nousta 0,06 kg/l:sta 0,36 kg/l:aan. (Foran, C. 2006, s. 9) Samalla suovasta erottuu lisää mustalipeää. Konsentraattorilla voidaan pienentää suopasäiliöiden tilavuutta. (A.H. Lundberg Inc. 2015.) Kuvan 24 suovan erotussäiliöissä on suopakonsentraattorit suovan erotuksen tehostamiseksi.



Kuva 24. Suopakonsentraattorin toimintaperiaate (A.H. Lundberg Inc. 2015).

4 SUOVAN PALSTOITUS

Mäntyöljyä muodostuu, kun suopa reagoi hapon kanssa. Yleisimmin käytetty happo mäntyöljyn valmistuksessa on rikkihappo. Suopa palstoitetaan joko panos- tai jatkuvatoimisena prosessina.

Mustalipeästä erotettu suopa ohjataan mäntyöljykeittämölle hapotettavaksi. Keittämöllä suopa reagoi rikkihapon kanssa muodostaen mäntyöljyä. Suovan mukana oleva mustalipeä lisää rikkihapon kulutusta. Hyvälaatuisella suovalla haponkulutus vaihtelee 180–210 kg H₂SO₄/t_{CTO}, mutta yli 300 kg H₂SO₄/t_{CTO} ei ole tavatonta. Rikkihappo muuntaa riittävän hyvin rasvahappojen ja hartsihappojen suolat hapoiksi. Toisaalta ongelmana on, että jätehappoa ei voi päästää vesistöön ilman jätevedenkäsittelyä, koska hapossa olevat hartsihappojäämät ovat haitallisia luonnolle. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 372.)

4.1 Suovan palstoituksen periaate

Suovan palstoituksessa suopa hapotetaan rikkihapolla reaktorissa tai erillisessä sekoitinkappaleessa. Sen jälkeen reaktioseos ohjataan dekantteriin, jossa faasien erotus tapahtuu hitaasti neljäksi eri kerrokseksi. Mäntyöljy erottuu säiliön pinnalle pienimmän tiheyden vuoksi (n. 0,85 kg/m³). Seuraavana faasina on ligniini-kuitukerros, joka erottaa emävesi- ja mäntyöljykerroksen toisistaan. Emäveden tiheys on n. 1,12 kg/m³ suovan mustalipeäpitoisuudesta riippuen. Dekanterin pohjalle erottuu kipsi ja emävesi sekä reagoimatta jäänyt rikkihappo. Osa erottuvasta mäntyöljystä jää ligniini-kuitukerrokseen, mikä alentaa saantoa. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 373.)

Mäntyöljyn tuotantoa sellutehtaalla voidaan tarkastella seuraavalla kaavalla:

$$\eta_{CTO} = \left(\frac{\dot{M}_{CTO}}{\dot{M}_{CTO} + \dot{M}_{CTOhäviö}} \right) \cdot 100 \%, \quad (5)$$

jossa

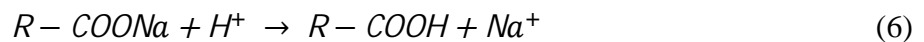
$$\eta_{CTO} = \text{mäntyöljysaanto} \quad [\%]$$

$$\dot{M}_{CTO} = \text{massavirta mäntyöljy tuotettu} \quad \left[\frac{kg}{h} \right]$$

$$\dot{M}_{CTOhäviö} = \text{massavirta mäntyöljy häviö} \quad \left[\frac{kg}{h} \right]$$

4.2 Suovan palstoituksessa esiintyvät reaktiot

Suopa reagoi hapon vetyionin kanssa. Tuloksena syntyy karboksyylihappoa ja edelleen mäntyöljyä. Reaktio on samanlainen sekä rasva- että hartsihapoilla. (Wansbrough, H. Rough, M. 2001 s. 6)



Ligniini reagoi myös hapon vetyionin kanssa, jolloin natriumioni vapautuu. Ligniini erottuu erilliseksi kerrokseksi mäntyöljyn ja emäveden väliin. (Wansbrough, H. Rough, M. 2001 s. 6)



Suovassa oleva kalsium saostuu hapon sulfaatti-ionin vaikutuksesta ja vajoaa reaktorin pohjalle (Wansbrough, H. Rough, M. 2001 s. 6).



Sulfidi-ionit reagoivat hapon vetyionin kanssa muodostaen lopulta vetysulfidia eli rikkivetyä (Wansbrough, H. Rough, M. 2001 s. 6).





Suovasta ja ligniinistä vapautunut natriumioni reagoi sulfaatti-ionin kanssa, jolloin syntyy natriumsulfaattia.



4.3 Palstoituksessa käytettävät kemikaalit

Yleisesti suopa palstoitetaan rikkihapolla sen edullisuuden takia. Joissakin laitoksissa käytetään lisäksi klooridioksidilaitoksen jätehappoa tai hiilidioksidia. Suopa voidaan palstoittaa hiilidioksidilla vain osittain, koska hiilidioksidi on heikko happo. Joten loppupalstoitus tehdään rikkihapolla.

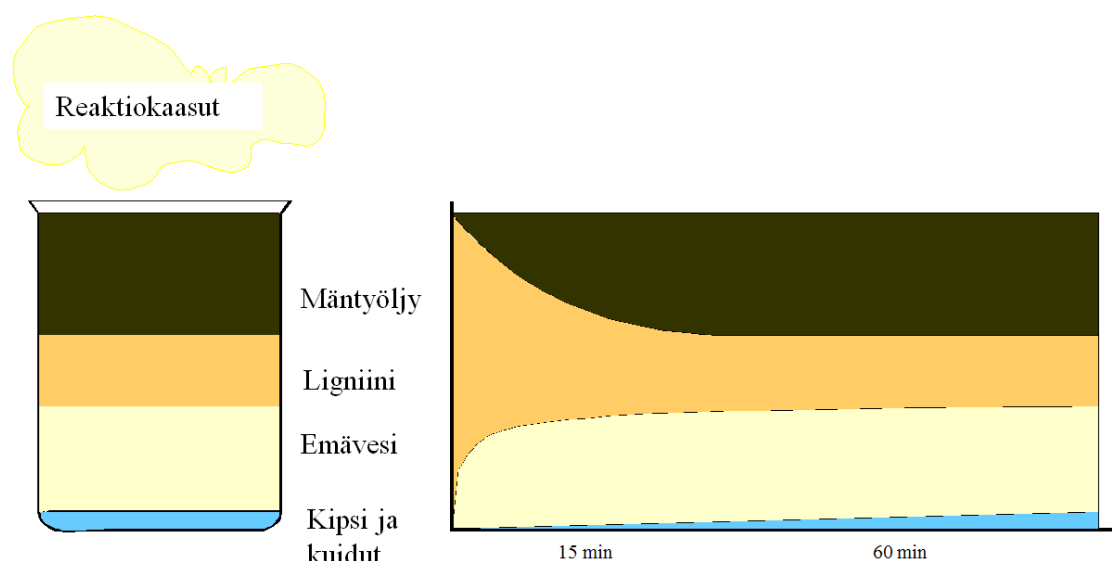
Ennen palstoitusta suopaa lämmitetään höyryllä tavoitelämpötilaan. Lisäksi prosessiin lisätään vettä suovan laimennukseen sekä emäveden pH:n säätöön. Hyvänä laimennussuhteena on pidetty 8 osaa suopaa ja 1 osa vettä (Wansbrough, H. Rough, M.2001 s. 7).

Tehokkaaseen suovan palstoituksen edellytyksenä on ihanteellisten olosuhteiden aikaansaaminen:

- emäveden pH tasolla 2,6–3,0
- lämpötila 95–98 °C
- eri faasien tiheuserot merkittävät
- riittävän pitkä faasien erottumisaika (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 373.)

4.4 Palstoituksen sivutuotteet

Mäntyöljyn palstoituksessa syntyvät reaktiotuotteet on esitetty edellisessä kappaleessa. Reaktiotuotteiden koostumus riippuu siitä, mitä happoa palstoituksessa on käytetty. Tässä on kerrottu palstoitusreaktion sivutuotteet, kun hapotuskemikaalina käytetään rikkihappoa. Kuvassa 25 on esitetty reaktioseoksen faasien erotus ajan suhteen.



Kuva 25. Faasien erottuminen ajan suhteen (Räsänen, U. 2000, s. 7).

4.4.1 Emävesi

Emävesi eli natriumsulfaatin vesiliuos syntyy, kun suovassa oleva natriumioni reagoi sulfaatti-ionin kanssa. Emävesifaasiin kuuluu myös palstoituksessa reagoimaton happo. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 373.) Emävesi on raskaampaa kuin mäntyöljy tai ligniinisakka, joten se erottuu alimmaksi faasiksi. Emävesi neutraloidaan valkolipeällä ja palautetaan mustalipeän haihduttamolle.

4.4.2 Kalsiumsulfaatti

Kalsiumsulfaatti eli kipsi on veteen liukenematon reaktiotuote, jota muodostuu, kun suovassa esiintyvät kalsiumionit reagoivat sulfaatti-ionin kanssa palstoituksessa. Kalsium tulee prosessiin pääosin puuraaka-aineen sekä raakaveden mukana. Suurin osa suovan sisältämästä kalsiumista on todennäköisesti sitoutunut rasva- ja hartsihappoihin (Niemelä, K. 2007, s. 22–23).

Kalsium aiheuttaa laitteistojen tukkeutumista ja alentaa mäntyöljyn laatua. Näin ollen laitteistoa on puhdistettava säännöllisesti. Ongelmallisimmat paikat kipsaantumiselle ovat reaktioseoslinja, reaktori, reaktorin sekoittimen lavat ja reaktorin ylikaatolinja.

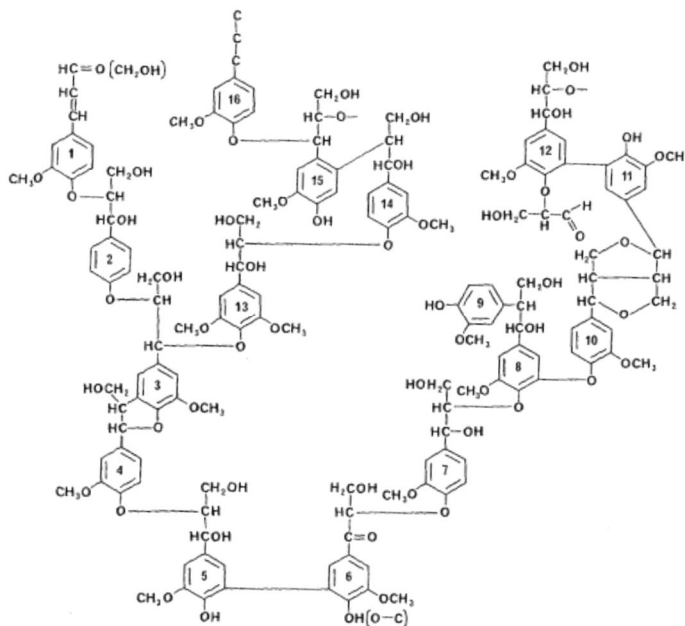
Suurin osa reagoineesta kalsiumista palaa takaisin kemikaalikiertoon emäveden mukana, joten se tulisi palauttaa niin, että emäveden kuiva-aine ei pääse takaisin heikkomustalipeään tai poistaa kierrosta kokonaan. (Ahlgren, S. 1998, s. 23.)

4.4.3 Rikkivety

Palstoituksessa mustalipeä reagoi hapon kanssa muodostaen rikkivetyä. Vapautunut rikkivety neutraloidaan erillisessä kaasunpesurissa alkalisella liuoksella, kuten valkolipeällä tai lentotuhkalla. (Rigsby, T. A. 1993, s. 3.) Rikkivety on vaarallinen kaasu, joka on suurina pitoisuuksina hajuton ja mauton kaasu. Pieninä pitoisuuksina se tuoksu mädältä kananmunalta.

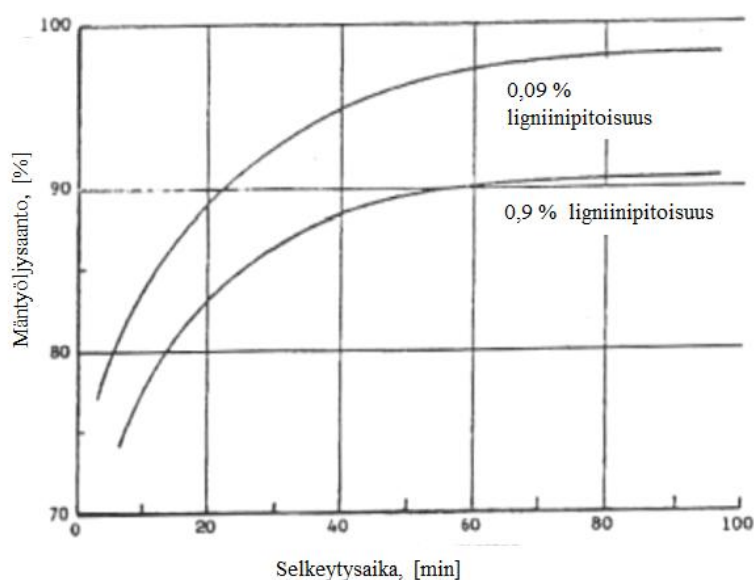
4.4.4 Ligniini

Kuvassa 26 on esitetty ligniinin rakenne havupuussa. Ligniini sitoo puun kuidut toisiinsa. Se on monimutkainen amorfinen ja aromaattinen polymeeri. Havupuun ligniinipitoisuus on 26–32 % ja lehtipuussa 18–26 %. Ligniini on hydrofobinen eli vettähylkivä. (Jääskeläinen, A-S, 2007, s.2)



Kuva 26. Ligniinin rakenne (Gullichsen, J. 2000 s. A26).

Kuvassa 27 on esitetty mäntyöljyisaannon riippuvuutta eri ligniinipitoisuuksilla. Mustalipeän ligniini muodostaa palstoituksessa liukenemattoman faasierroksen emäveden ja raakamäntyöljyn väliin. Ligniini hidastaa faasien erottumista palstoituksessa. Jo 1 % ligniinipitoisuus aiheuttaa suuria vaikeuksia faasien erottumisessa, laitteiston likaantumista ja mäntyöljyn laadun heikkenemistä. Kaikkea ligniiniä ei kannata kuitenkaan poistaa, koska se flokkaa kuituja emävesifaasiin, jolloin mäntyöljy pysyy puhtaampana. (Ahlgren S. 1998, s. 20.) Tavallisesti ligniini poltetaan soodakattilassa yhdessä mustalipeän kanssa.



Kuva 27. Mäntyöljyisaannon riippuvuus eri ligniinipitoisuuksilla (Panda, H. 2008, s. 251).

4.4.5 Kuidut

Lisäksi palstoitukseen kulkeutuu suopa-/mustalipeäseoksen mukana kuituja. Noin 1 μm suuruiset ”mikrokuidut” aiheuttavat liukenemattomia sakkoja, ja sitä kautta laitoksen tukkeutumista. ”Mikrokuidut” syntyvät hapotuksen aikana, kun rikkihappo hydrolysoi kuidun amorfisen osan. Tällöin jäljelle jää vain kuidun kiteinen osa. Kiteinen osa murenee helposti esimerkiksi sekoituksessa. Kuitujen takia mäntyöljyhäviö emäveteen kasvaa ja mäntyöljyn laatu huononee. (Ahlgren S. 1998, s. 21–22.)

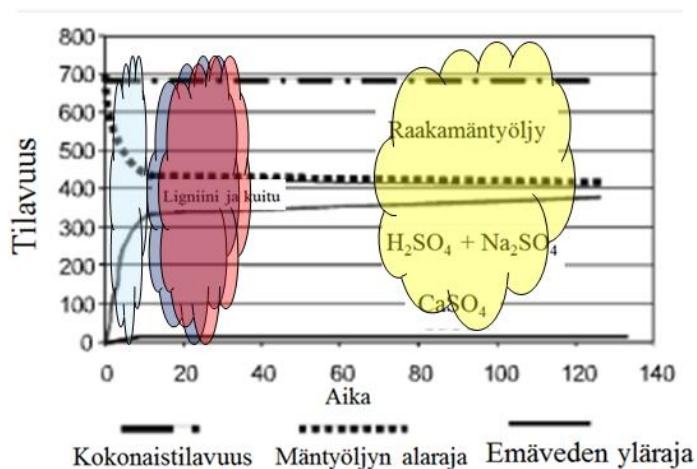
5 MÄNTYÖLJYN VALMISTUSPROSESSIT

Mäntyöljyn valmistus käsittää vaiheet: palstoitus, pesu ja kuivaus. Mäntyöljyprosessit voidaan jakaa erä- ja jatkuvatoimisiin prosesseihin. Jatkuvatoimisiin prosesseihin kuuluvat: jatkuvatoiminen säiliödekantointiprosessi, sentrifugiprosessi ja HDS-prosessi. Panosprosessi on eräprosessi. Lisäksi on olemassa eräkeiton ja jatkuvan keiton yhdistelmä eli semi-batch-prosessi.

Jatkuvatoimisella keitolla reaktioseoksen retentioaika palstoitusreaktion mahdollistavassa lämpötilassa (94 °C–98 °C) on lyhyempi. Tällöin mäntyöljyn laatu pysyy parempana. Eräkeitossa faasit erottuvat paremmin toisistaan. Faasien erottumisen edellytyksenä on, että mäntyöljy- (0,85 kg/m³) ja emävesifaasin (1,12 kg/m³) tiheysero on riittävä. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 373.)

Kuvassa 28 on esitetty, missä ajankohdassa mäntyöljyn erotus eri prosesseilla. Eräkeitossa faasien erottuminen tapahtuu selvästi, koska keittoaika on pidempi kuin jatkuvatoimisissa prosesseissa.

Sentrifugiprosessin viive on noin 3 minuuttia, kun taas säiliödekantointiprosessin ja HDS-prosessin viive vaihtelee 15–30 minuuttiin. Eräkeiton viive vaihtelee 0,5–1,5 tuntiin. (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010.)



Kuvassa 28. Eri mäntyöljyprosessien ajankohdat mäntyöljyn poistolle. Vaalean sininen: sentrifugikeittäminen, sininen: HDS-keittäminen, punainen: jatkuvatoimiva säiliödekantointikeittäminen ja keltainen: eräkeittäminen.

5.1 Panosprosessi

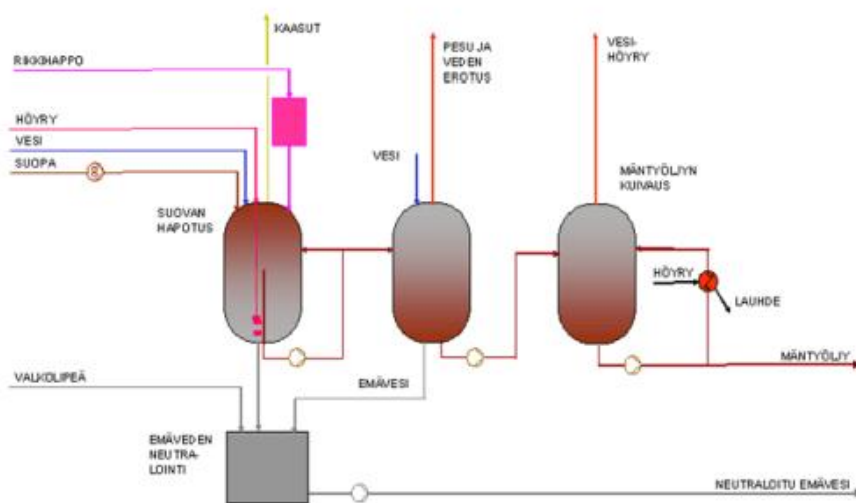
Perinteisin mäntyöljyn palstoitusprosessi on eräkeitto. Ensimmäiset reaktorit olivat tiilivuorattuja. Uudemmat reaktoriastiat on valmistettu erilaisista metalliseoksista kuten monel:ista, incolloy:sta tai hastelloy:sta. Nykyään eräprosessit ovat automatisoituja, joten erillistä operaattoria mäntyöljyn palstoitukseen ei tarvita. (Panda, H. 2008, s. 238.)

Eräkeiton etuina voidaan pitää yksinkertaisuutta. Kun raaka-aineen laatu ja tuotannon määrä vaihtelevat, on eräkeitto varteenotettava vaihtoehto mäntyöljyn valmistukseen. (Panda, H. 2008, s. 238.) Eräkeitto sopii hyvin alle 5000 t_{CTO}/a tuotantokapasiteetille sekä silloin, kun mäntyöljykeittäminen toimii yhdessä tai kahdessa vuorossa (Gullichsen, J. 2000 s. B384).

Kuvassa 29 on esitetty mäntyöljyn panoskeittämön periaate. Panosprosessissa suovan hapotus tapahtuu reaktorissa keittoerä kerrallaan. Reaktoriin pumpataan suopaa yhden erän verran. Reaktoriin lisätään vettä ja rikkihappoa. Reaktioseosta lämmitetään suorahöyryllä, samalla säiliössä kierrättäen, jonka jälkeen seos selkeytyy kerroksiksi eri komponenttien tiheyseroista johtuen. Mäntyöljy nousee seoksen pinnalle, josta se kuoritaan. Alempiin kerroksiin erottuvat ligniini sekä emävesi, jotka ohjataan

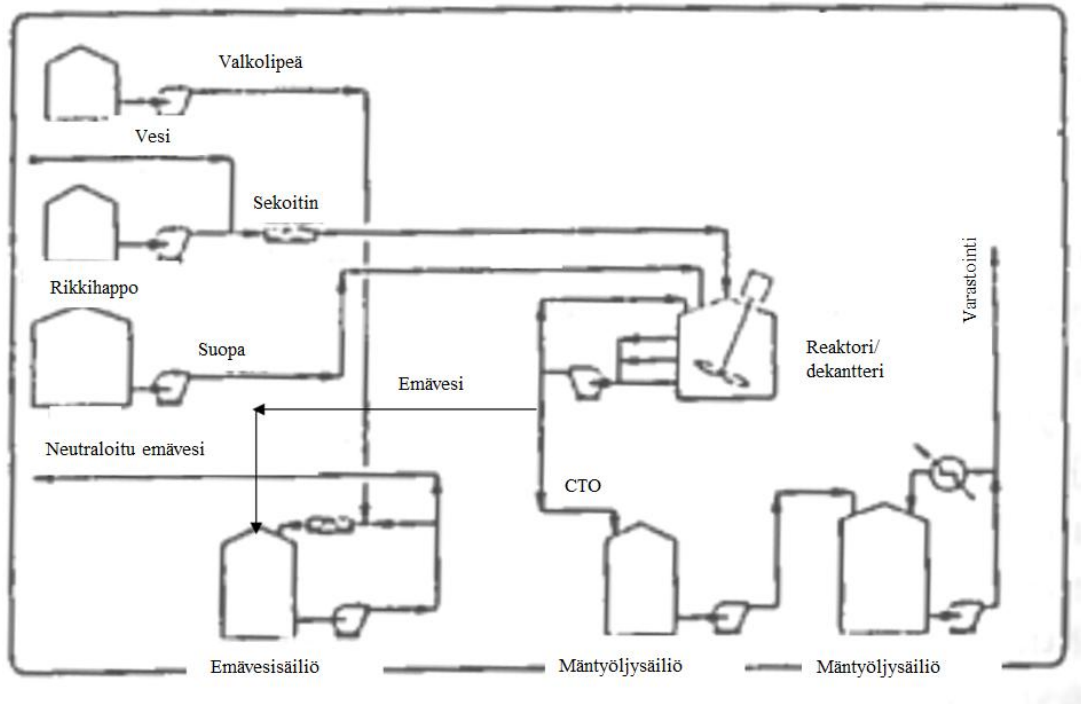
emävesisäiliöön neutralointia varten. Reaktiossa syntyvät kaasut poistuvat reaktorista jatkokäsittelyyn. (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010.)

Erotettu mäntyöljy pestään erillisessä säiliössä. Pohjalle erottunut emävesi johdetaan neutralointiin emävesisäiliöön. Pesun jälkeen mäntyöljy kuivataan erillisessä kuivaussäiliössä. Mäntyöljyä kuumennetaan säiliössä epäsuoralla höyryllä, jolloin mäntyöljyn seassa oleva vesi höyrystyy poistuen kuivaussäiliöstä kaasunpoistolinjan kautta. (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010.)



Kuva 29. Mäntyöljyn panoskeittäjä (Knowpulp, rinnakkaistuotteet, 2010).

Kuvassa 30 on esitetty eräs periaate eräkeittoprosessista, jossa ei ole erillistä mäntyöljyn pesusäiliötä/dekantteria. Reaktorista on omat poistoyhteet eri faaseille sekä mahdollisuus reaktioseoksen takaisin kierrätykseen. Faasit poistetaan reaktorista samalla pumpulla omiin säiliöihinsä. Eräkeittämöllä voi olla useita reaktoreita, jolloin reaktoreiden koko on pienempi kuin yhdellä reaktorilla toimivissa laitoksissa. Tällöin myös keittoerät voivat olla eri vaiheissa. (Panda, H. 2008, s. 238–239.)



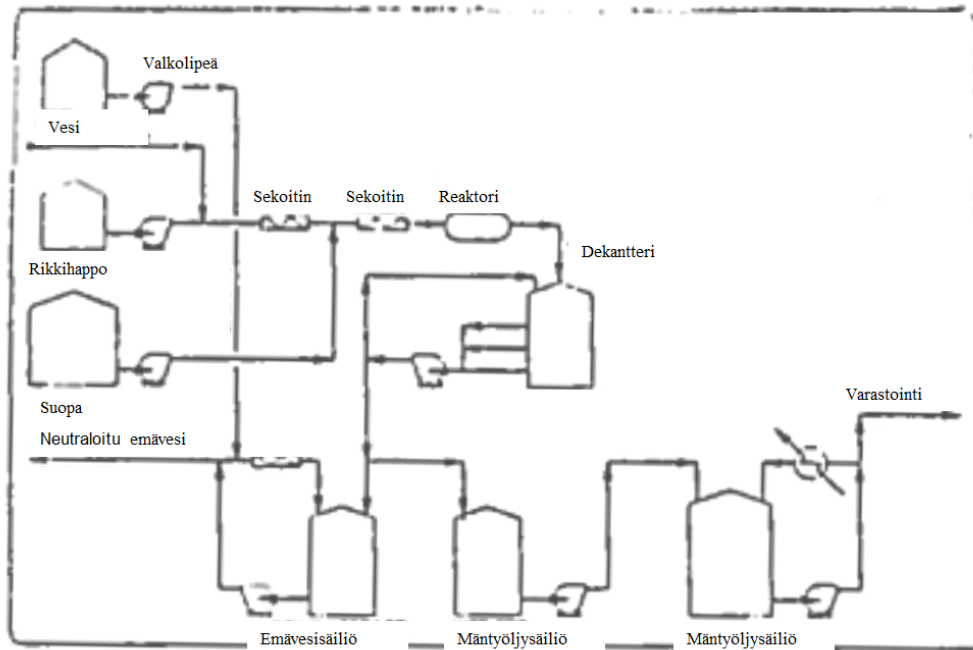
Kuva 30. Mäntyöljyn eräkeittoprosessin periaate ilman pesusäiliötä (Panda, H. 2008, s. 238).

5.2 Semi-batch-prosessi

Semi-batch-prosessissa suopaa palstoitetaan jatkuvatoimisesti reaktorissa. Reaktioseoksen annetaan selkeytyä keittoerä kerrallaan dekantointisäiliössä.

5.2.1 Perinteinen semi-batch-prosessi

Kuvassa 31 on esitetty semi-batch-prosessin periaate. Suopa sekoitetaan sekoituskappaleessa rikkihappoon ja veteen. Sekoituskappaleesta reaktioseos kulkeutuu reaktoriin, jossa reaktio saatetaan loppuun. Reaktorista seos virtaa dekanteriin, jossa seos selkeytyy erä kerrallaan. Reaktiotuotteet poistetaan reaktorista eri korkeuksilla olevista yhteistä. (Panda, H. 2008, s. 238–239.)



Kuva 31. Semi-batch-prosessin periaate (Panda, H. 2008, s. 240).

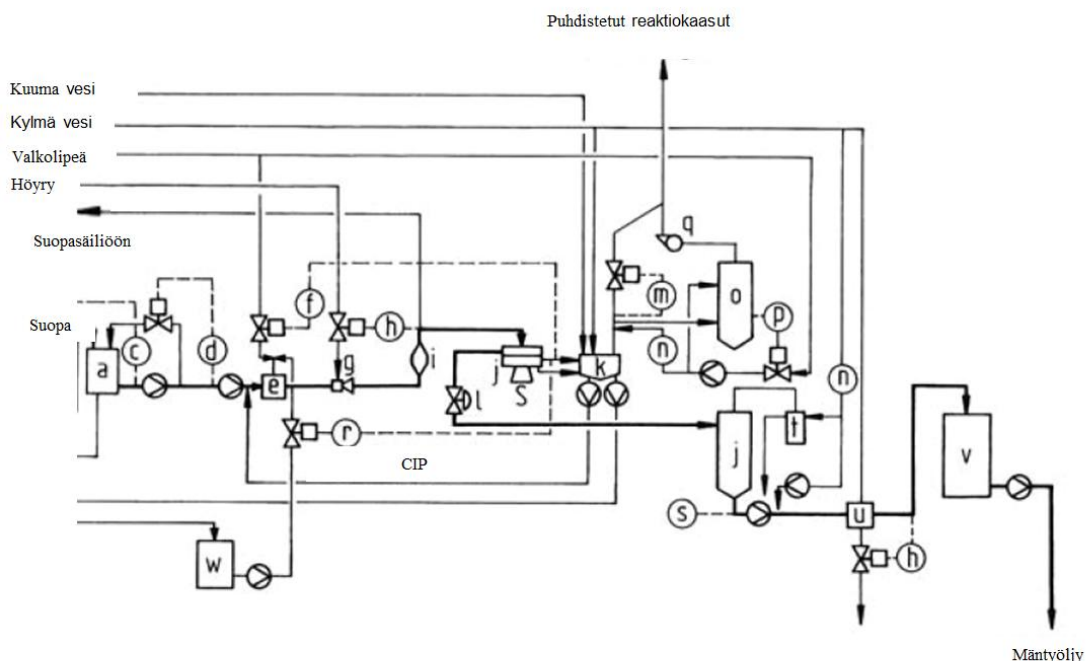
5.2.2 Arizona-semi-batch-prosessi

Semi-batch-prosessi voidaan toteuttaa myös niin, että kaikkien reaktiossa syntyvien tuotteiden poisto tapahtuu mäntyöljydekanterin pohjakartion kautta alimmasta faasista alkaen, päättyen puhtaaseen mäntyöljyyn. (Bowles, R. E. Griffin, J. H, 2013, s. 6.)

Kuvassa 32 on esitetty Arizona Chemicals:in patentoima ratkaisu. Kyseisessä prosessissa mäntyöljykeittämölle tuleva suopa pestään palstoitusreaktiossa muodostuneella puhtaalla emävedellä. Suopa pumpataan varastosäiliöstä lämmittämisen ja rikkihappo-vesiseoksen syötön jälkeen sekoitussäiliöön. Säiliössä reaktioseosta sekoitetaan jatkuvasti ennen dekanteriin syöttöä. Reaktioseoksen jatkuva sekoitus mahdollistaa halvempien materiaalien käytön, koska olosuhteet prosessissa ovat vähemmän korrodoivat. Reaktiotuotteiden poisto pohjayhteestä mahdollistaa, että eri faasien, kalsium, puhdas emävesi, ligniini-emävesifaasi ja puhdas mäntyöljy, erottuminen tapahtuu paremmin kuin ylikaadolla toimivissa eräprosesseissa tai jatkuvatoimisissa prosesseissa. (Bowles, R. E. Griffin, J. H, 2013, s. 6.)

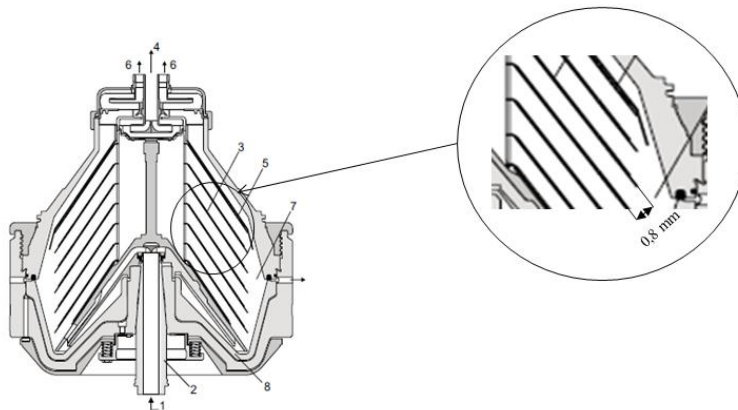
reaktoriin ja sen jälkeen sentrifugiin (j). Sentrifugissa mäntyöljy- ja emävesi-ligniini-faasi sekä kiintoaine erottuvat toisistaan. (Norlin, L-H, 2012, s. 587.)

Erotuksen jälkeen mäntyöljy jäädytetään lämmönvaihtimessa (u) ja pumpataan varastosäiliöön (v). Emävesi-ligniiniseos ja kiintoaine poistuvat emävesisäilön (k) kautta takaisin haihduttamolle. Reaktiokaasut poistuvat emävesisäiliöstä kaasunpesuriin (o), jossa ne puhdistetaan valkolipeällä ennen ilmaan päästöä. (Norlin, L-H, 2012, s. 587.)



Kuva 33. Jatkuvatoiminen sentrifugeittämö: a. suopasäiliö, c. pinnan mittausanturi, d. painemittausanturi, e. staattinen sekoitin, f. tiheyden mittausanturi, g. suorahöyrykuumennin, h. lämpötilan mittausanturi, i. reaktori, j. sentrifugi, k. emävesisäiliö, l. säätöventtiili, m. säätöventtiili, n. virtauksen mittaus, o. kaasunpesuri, p. pinnansäädin, q. puhallin, r. pH:n säätö, s. lämpötilan mittausanturi, t. lauhdutin, u. mäntyöljyn jäädytys, v. mäntyöljysäiliö, happosäiliö (Norlin, L-H, 2012, s. 587).

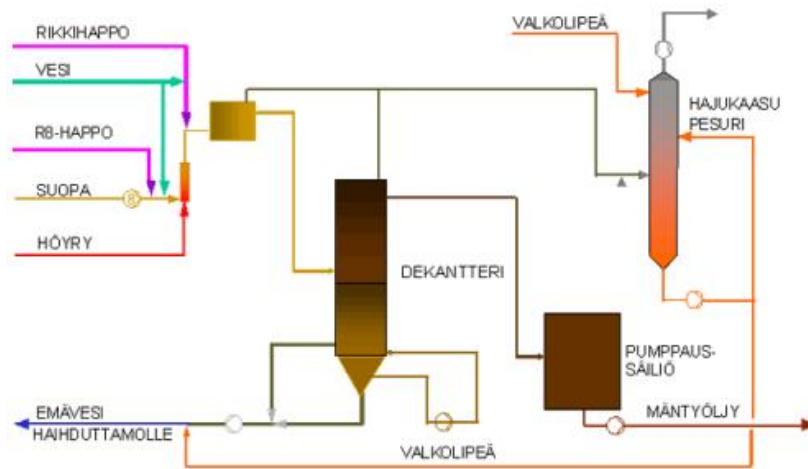
Sentrifugin kuulan materiaali on haponkestävä teräs, joka ei sovellu käytettäväksi rikkihapon kanssa. Kuulan sisällä olevien lamellilevyjen etäisyys toisistaan on 0,8 mm, joten palstoisuusreaktiossa muodostuva kipsi tukkii levyjen välit. Sen takia prosessissa käytetään saostumisenestokemikaalia. (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010.) Kuvassa 34 on esitetty leikkauskuvat sentrifugin kuulasta ja lamelleista.



Kuva 34. Sentrifugin kuulan lamellien välinen etäisyys (Alfa Laval, Products, 2015).

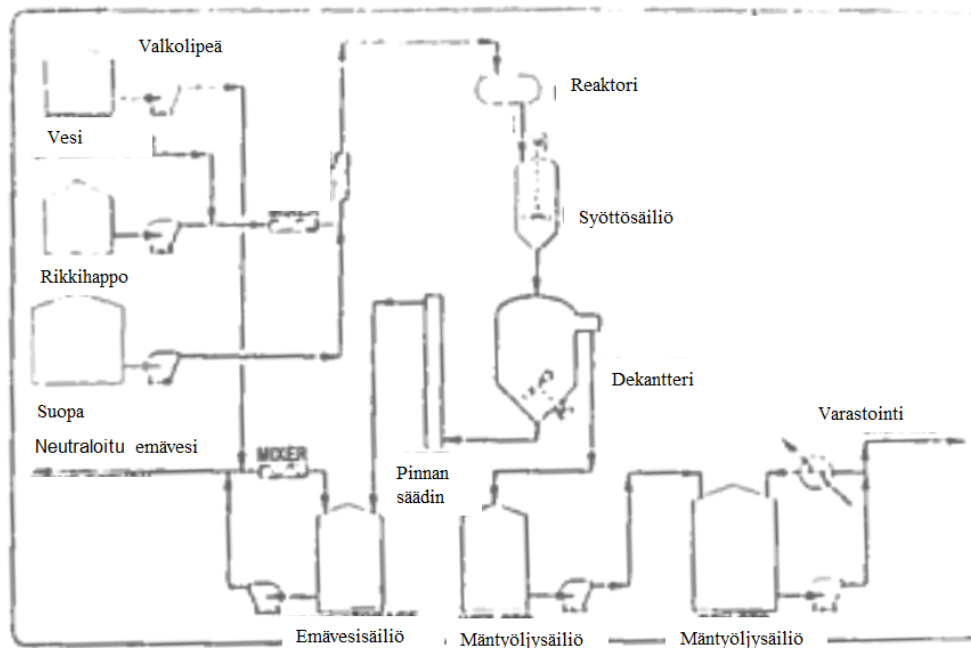
5.4 Dekantointisäiliöprosessi

Kuvassa 35 on esitetty dekantointisäiliöprosessin periaate. Dekantointisäiliöprosessissa suovan, veden ja rikkihapon sekoitus tapahtuu staattisessa sekoittajassa. Varsinainen reaktio tapahtuu erillisessä reaktorissa, josta reaktioseos johdetaan mäntyöljyn, ligniinin ja emäveden erottumista varten. Erottunut mäntyöljy ohjataan ylikaatona erilliseen pumppaussäiliöön. Ligniini-, emävesi ja kipsifaasit pumpataan haihduttamolle dekantointisäiliön pohjalta. Pumppauslinjaan lisätään valkoliipeää emäveden neutraloimiseksi. Pohjafaasia pyritään pitämään löysänä pohjakierron avulla säiliön tukkeutumisen vuoksi. Reaktiokaasuja poistetaan sekä reaktorista, että dekantointisäiliöstä. Kaasut puhdistetaan pesurissa valkoliipeällä. (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010.)



Kuva 35. Jatkuvatoiminen dekantointisäiliöprosessi (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010).

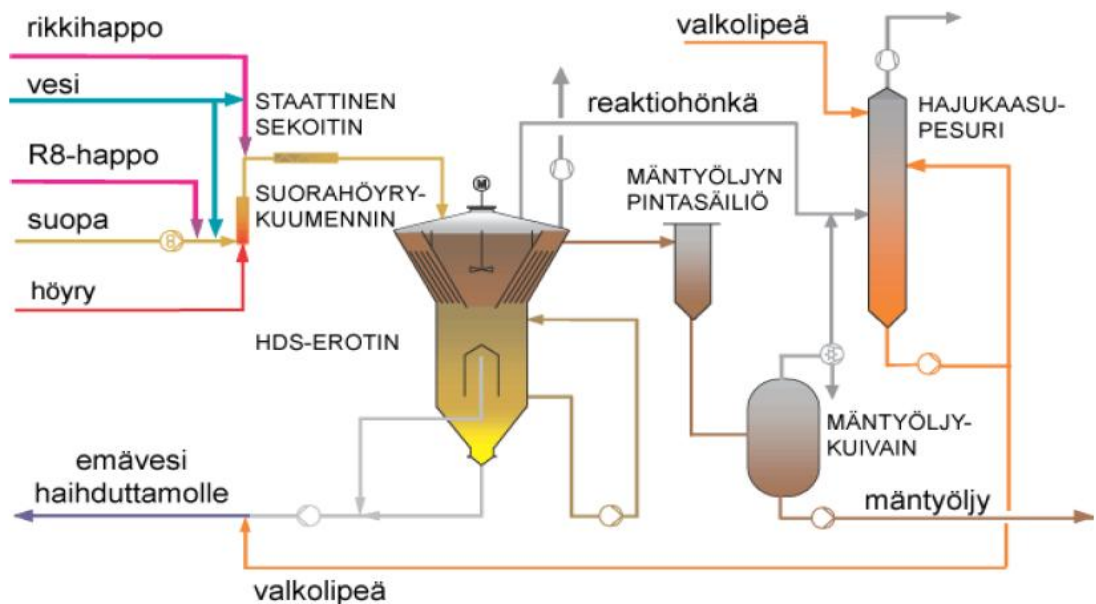
Kuvassa 36 on esitetty toinen esimerkki dekantointisäiliöprosessista. Tässä reaktoriseos kulkee dekantteriin syöttösäiliön kautta. Dekanterin pintaa säädetään erillisellä pintasäiliöllä. Pohjakartion tukkeutuminen estetään dekanterin pohjakartiossa olevalla sekoittimella. (Panda, H. 2008, s. 241.)



Kuva 36. Jatkuvatoiminen dekantointiprosessi, joka on varustettu erillisellä syöttösäiliöllä ja pinnansäätimellä (Panda, H. 2008, s. 241).

5.5 HDS-prosessi

Kuvassa 37 on esitetty HDS-prosessin periaate. Suopa, vesi ja rikkihappo sekoitetaan reaktioputkessa. Seosta lämmitetään höyryllä. Reaktio alkaa jo reaktiolinjassa ja päättyy HDS-dekanterin reaktio-osassa, joka sijaitsee yläkartion keskellä. Reaktio-osassa faasit erottuvat toisistaan. Mäntyöljy erottuu lopullisesti HDS:n lamellosassa. Sieltä erottunut mäntyöljy johdetaan ylikaatona mäntyöljyn pintasäiliöön. Emävesi ja kipsi poistetaan säiliön pohjalta. Ligniiniä poistetaan erillisellä sekvenssillä säiliössä olevasta sisäsylinteristä. Ligniinikerros pysyy löysänä, koska emävetä kierrätetään mäntyöljyn erotuskerrokseen. (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010.)



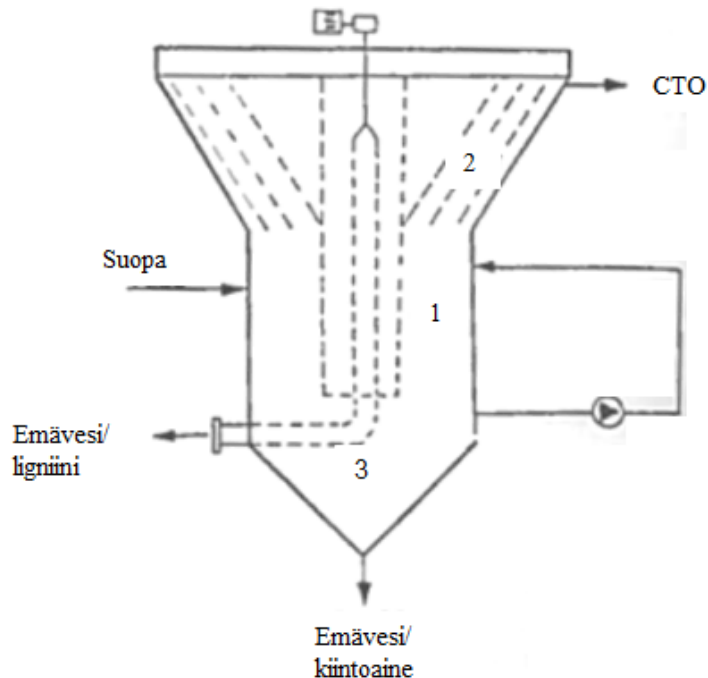
Kuva 37. HDS-dekanterin toimintaperiaate (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010).

Kuvassa 38 on esitetty eräs esimerkki HDS-reaktorista. Reaktioseos syötetään tangentiaalisesti erotusvyöhykkeeseen (1), jossa mäntyöljy erottuu emävedestä. Emävesifaasia kierrätetään niin, että kiintoaine pysyy suspensiossa, jolloin erottunut mäntyöljy nousee vapaasti hienoerotusosaan (2). (Panda, H. 2008, s. 257–259.)

Hienoerotusosa koostuu lamelleista eli sisäkkäin olevista kartioista. Lamellit erottavat mäntyöljystä pienimmät ligniinipartikkelit. Hienoerotusosan erotusnopeus on

huomattavasti hitaampaa kuin erotusosassa. Reaktorista ylikaatona erottuva mäntyöljy on erittäin korkealaatuista. (Panda, H. 2008, s. 259.)

Emävesi laskeutuu reaktorissa erotusosasta osaan (3), josta kipsi ja muut epäorgaaniset komponentit poistetaan jaksottaisesti pohjakartion kautta. Ligniinipitoinen emävesi nousee reaktorin keskiputkeen, josta se poistuu reaktorista emävesisäiliöön. Sylinteri on varustettu pintasäättäjällä, joka säätelee mäntyöljyn ja emäveden rajapintaa reaktorissa. (Panda, H. 2008, s. 259.)



Kuva 38. Erään tyyppisen HDS-reaktorin vyöhykkeet (Panda, H. 2008 s. 258).

5.6 Mäntyöljykeittämön muut osaprosessit

Tässä osiossa on esitetty mäntyöljykeittämön muut mahdolliset osaprosessit. Niihin kuuluvat palstoitusprosessin tyypistä riippuen: Kalsiumia sitovan kelaatin muodostajan lisäys, ligniinipitoisen emäveden uudelleen palstoitus, mäntyöljyn kuivaus ja reaktion hönkakaasujen käsittely.

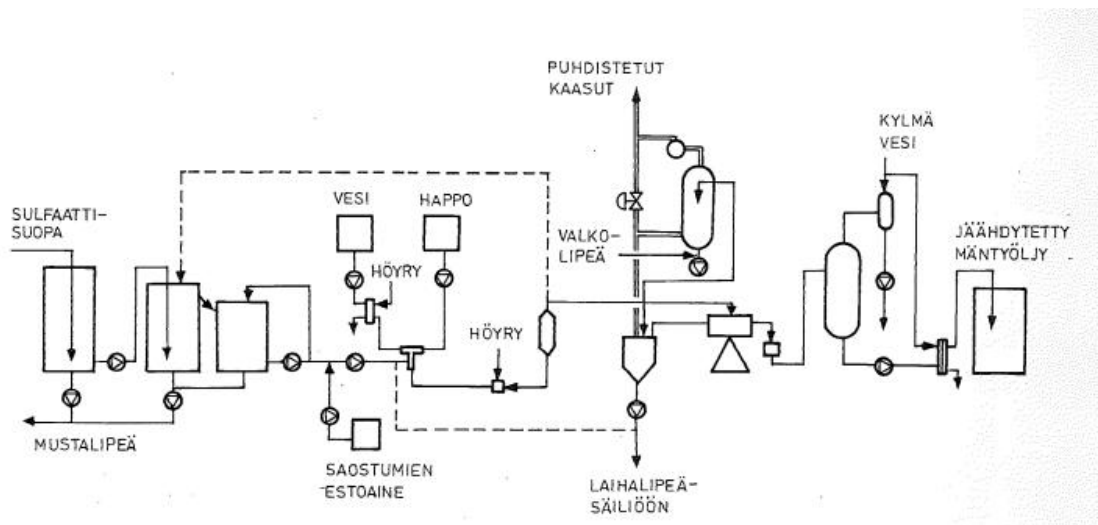
5.6.1 Kalsiumin sitominen saostumisenestokemikaalilla

Saostumisenestokemikaalia käytetään kalsiumin sitomiseen sentrifugeittämöissä, koska sentrifugin kuula tukkeutuu helposti. Saostumisenestokemikaali reagoi suovassa esiintyvän kalsiumin kanssa ennen kuin suopa hapotetaan rikkihapolla. Yleisimmin käytetty kalsiumin saostaja mäntyöljykeittämöllä on natriumheksametafosfaatti $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$. (Ahlgren, S. 1998, s. 32.)

Kalsiumin sitominen heksametafosfaatilla:



Kuvassa 39 on esitetty saostumisen estoaineen syöttö prosessiin. Aine syötetään suopaan ennen vettä ja palstoituskemikaalia.



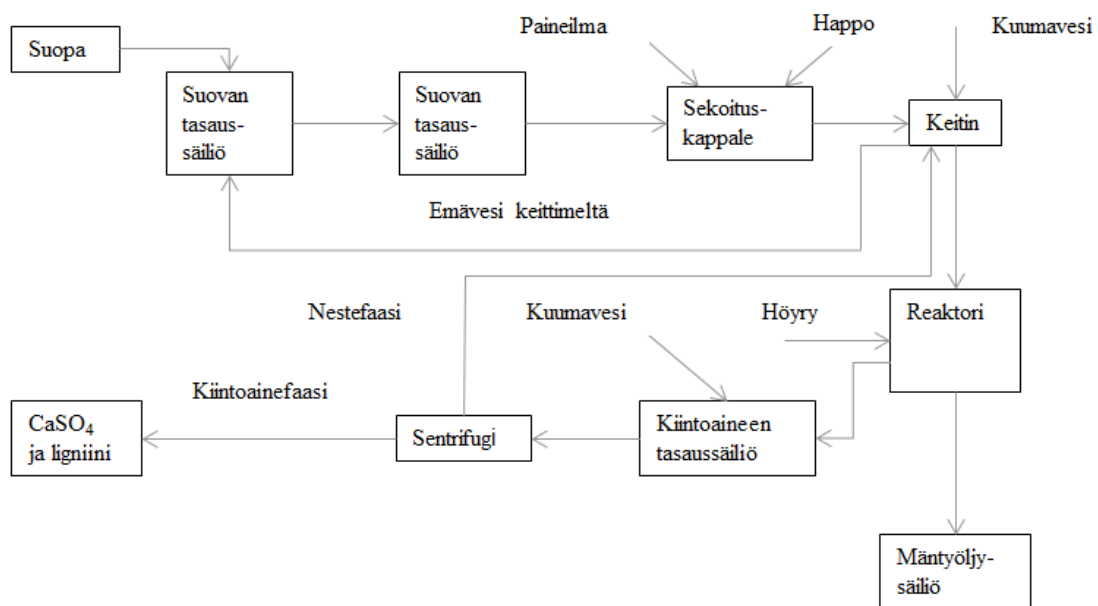
Kuva 39. Periaate saostumisen estoaineen lisäyksestä sentrifugilla toimivaan mäntyöljykeittämöön (Stenlund, B. Ranua, J. 1983, s. 1353).

5.6.2 Ligniini-pitoisen emäveden uudelleenpalstoitus

Suovan palstoituksessa reaktoriin muodostuu kolme faasia: mäntyöljy-, kipsipitoinen emävesi-, sekä ligniinifaasi. Ligniini-faasi voi sitoa suuria pitoisuuksia reagoimatonta suopaa. Suurin osa tästä suovasta voidaan vapauttaa uudelleen palstoituksella. Ligniini

ja kuidut konsentroituvat uudelleen palstoituksessa, joten ne päästetään jaksoittain mustalipeän mukana haihduttamolle. (Ketcham, M. 1990, s 111.)

Kuvassa 40 on esitetty erään mäntyöljykeittämön periaatekaavio, jossa palstoitusreaktorista tulevasta emävedestä erotetaan kiintoainefaasi ja nestefaasi toisistaan sentrifugilla. Nestefaasi syötetään uudelleenpalstoitettavaksi keittimeen. Kyseisessä mäntyöljykeittämössä myös keittimeltä tulevalla reagoineella hapolla pestään suopaa suovantasaussäiliössä. (Wansbrough, H. Rough, M. 2001, s. 7.)

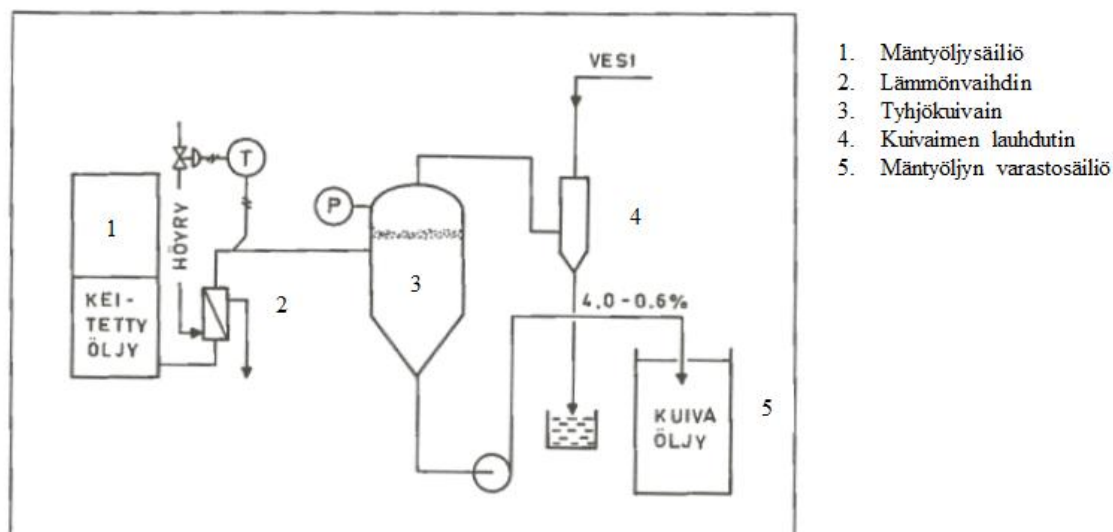


Kuva 40. Esimerkki mäntyöljykeittämöstä, jossa ligniinipitoinen reaktiotuote palstoitetaan uudelleen (Wansbrough, H. Rough, M. 2001, s. 6).

5.6.3 Mäntyöljyn kuivaus

Mäntyöljy on mahdollisesti kuivattava vielä ennen varastosäiliöön pumpaamista, koska se voi sisältää 6–10 % vettä. Myytävän mäntyöljyn vesipitoisuus on tavallisesti alle 1,5 %. (Ketcham, M. 1990, s. 111.)

Kuvassa 41 on esitetty mäntyöljyn tyhjökuivauksen periaate. Mäntyöljyn kuivaaminen tyhjiössä säästää aikaa. Erottunut mäntyöljy lämmitetään höyryllä lämmönvaihtimessa, minkä jälkeen mäntyöljy kulkee kuivaimen. Kuivaimessa vesi erotetaan mäntyöljystä alipaineen avulla. Kuivauksen jälkeen mäntyöljy pumpataan varastosäiliöön.



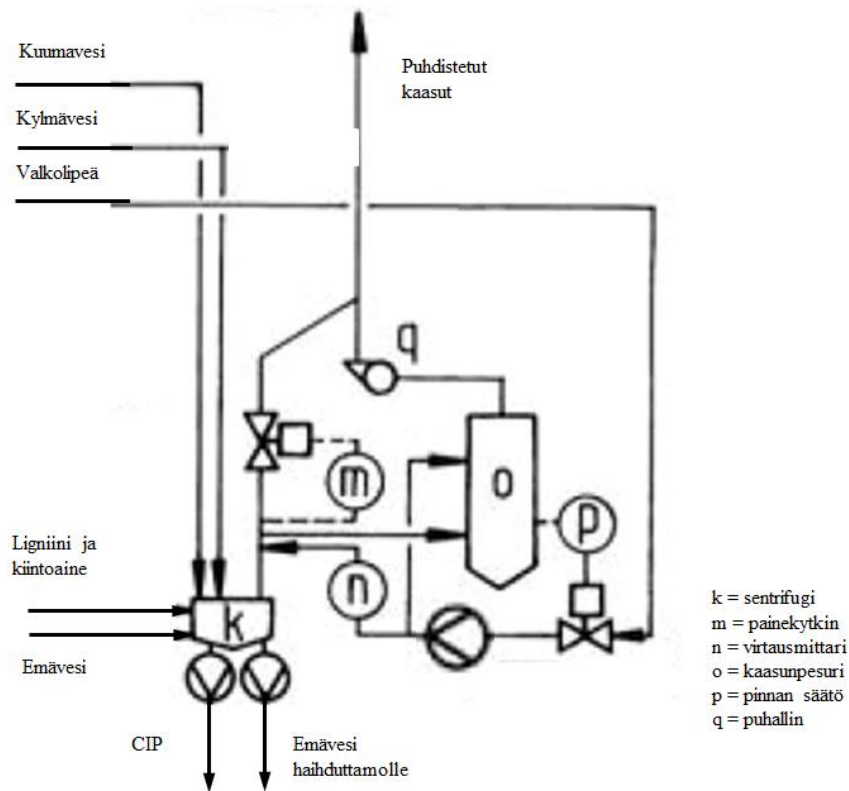
Kuva 41. Mäntyöljyn tyhjökuivauksen periaate (Stenlund, B. Ranua, J. 1983, s. 1350).

5.6.4 Reaktiokaasujen puhdistus

Palstoitusreaktiossa vapautuvat reaktiokaasut on puhdistettava ennen ilmaan pääsyä. Palstoituksen yhteydessä muodostuvia pelkistyneitä rikkiyhdisteitä rikkivedyn (TRS) lisäksi ovat: metyylimerkaptaani (MesH), dimetyylisulfidi (DMS) sekä dimetyylidisulfidi (DMDS). Kyseiset rikkiyhdisteet ovat kemiallisesti rikkivedyn kaltaisia. (Kangas, A. et al. 2011, s. 40.)

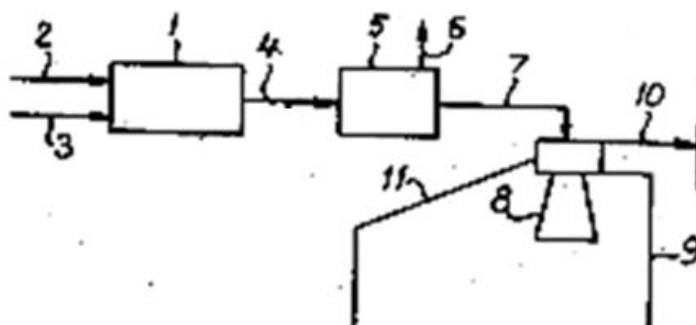
Suovassa oleva mustalipeä lisää rikkivedyn ja hiilidioksidin muodostumista (Norlin, L-H. 2012, s. 586–587). Toisaalta TRS-pitoisuuden nousu voi johtua myös suovan korkeasta tärpättipitoisuudesta, joka nostaa dimetyylisulfidin määrää päästöissä (Ellis, M. Urry, A. 2004, s. 27).

Kuvassa 42 on esitetty mäntyöljykeittämön reaktiokaasujen puhdistuksen periaate sentrifugeikettämöllä. Kaasut poistetaan emävesisäiliöstä kaasunpesurille, jossa kaasut puhdistetaan valkolipeällä. Kaasunpesuri on varustettu täytekappalekerroksella riittävän viipymääjan takaamiseksi. (Norlin, L-H. 2012, s. 587.)



Kuva 42. Reaktiokaasujen puhdistuksen periaate (Stenlund, B. Ranua, J. 1983, s. 1353).

Puhdistukseen meneviä reaktiokaasuja voidaan kerätä myös ennen faasien erotusta. Kuvassa 43 on esimerkki, jossa sentrifugia (8) ennen on kaasunpoistosäiliö (5), josta reaktiokaasuja ohjataan kaasunpuhdistukseen.



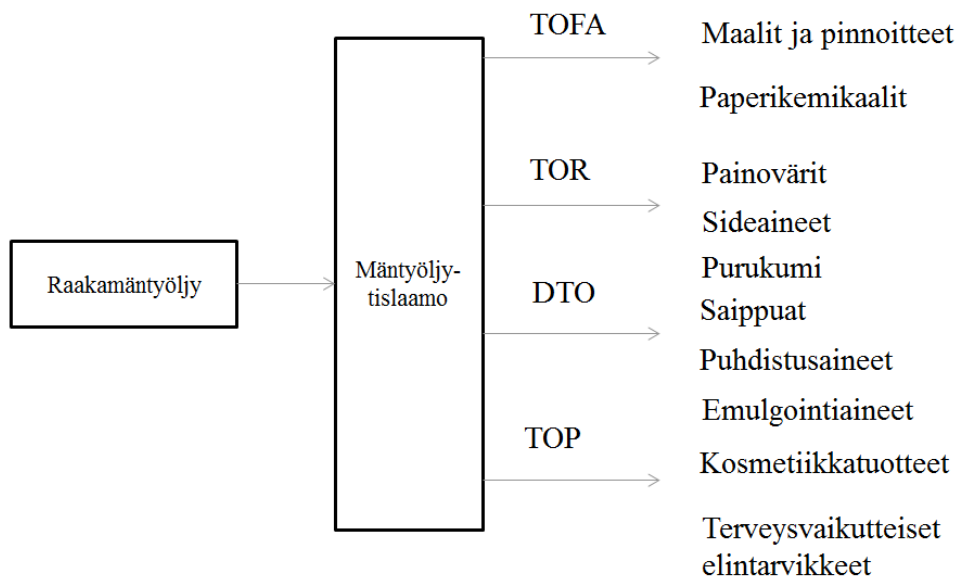
Kuva 43. Esimerkki kaasunpoistosäiliön sijoituksesta sentrifugikeittämöllä (Palmqvist, F. 1976, s. 5)

6 RAAKAMÄNTYÖLJYN JALOSTUS

Tässä osassa kerrotaan raakamäntyöljyn jatkojalostuksesta. Raakamäntyöljyä jalostamalla saadaan raaka-aineita monelle eri toimialalle.

6.1 Raakamäntyöljyn jalostuksesta saatavat tuotteet

Kuvassa 44 on esitetty mäntyöljyn eri tislusjakeiden jatkojalostusmahdollisuudet. Ylimpänä olevat tisleet eli rasvahapot (TOFA) käytetään maalien, pinnoitteiden ja paperikemikaalien raaka-aineina. Hartsihappoja (TOR) käyttävät esimerkiksi painovärien ja sideaineiden valmistajat. Saippuoiden, muiden puhdistusaineiden ja emulgointiaineiden valmistuksessa käytetään tislattua mäntyöljyä (DTO). Mäntyöljypikeä voidaan käyttää kosmetiikkateollisuudessa ja terveysvaikutteisten elintarvikkeiden valmistuksessa. (Fredrikson, M. 2009. s. 9.)

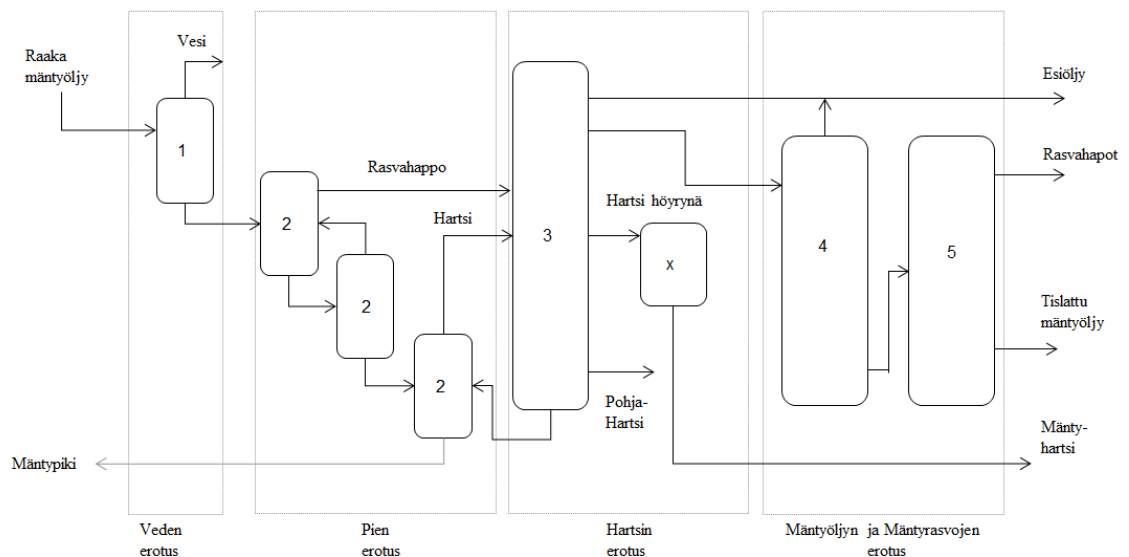


Kuva 44. Raakamäntyöljyn jalostuksesta saatavat tuotteet (Fredrikson, M. 2009. s. 9).

6.2 Raakamäntyöljyn tislus

Kuvassa 45 on esitetty raakamäntyöljyn tislauksen periaate. Ensimmäisenä raakamäntyöljystä erotetaan vesi vedenpoistoyksikössä (1). Tämän jälkeen mäntyöljystä

poistetaan piki ohutfilmihaihduttimissa (2). Hartsin ja rasvahappo jatkavat hartsin erotukseen, joka tapahtuu hartsikolonniissa (3). Rasvahappo jatkaa mäntyöljyn ja mäntyrasvojen erotukseen, esiöljykolonniin (4). Rasvahappokolonniissa (5) erotetaan tislattu mäntyöljy ja rasvahapot. (Riistama, K. Laitinen, J. Vuori, M. 2003, s.140.)



Kuva 45. Raakamäntyöljyn tislauksen periaate (Riistama, K. Laitinen, J. Vuori, M. 2003, s.140).

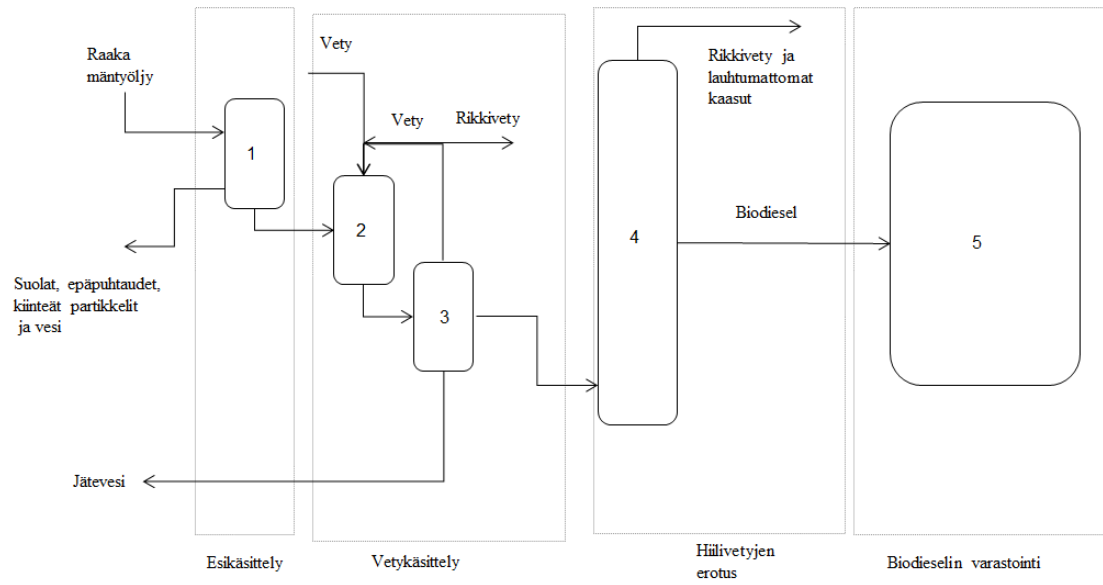
6.3 Raakamäntyöljyn jalostus biodieseliksi

Mäntyöljystä voidaan jalostaa biodieseliksi. Tätä kutsutaan niin sanotusti toisen polven biopolttoaineeksi eli siihen ei käytetä ravinnoksi kelpaavaa raaka-ainetta.

Kuvassa 46 on esitetty periaate raakamäntyöljyn jalostuksesta biodieseliksi. Esikäsittelyssä raakamäntyöljy puhdistetaan suoloista, kiinteistä partikkeleista ja muista epäpuhtauksista sekä vedestä. (Tekniikka ja talous, 2014, s. 6–7.)

Vetykäsittelyssä mäntyöljy syötetään tuorevedyn ja kiertovedyn kanssa reaktoriin, jossa sen kemiallinen rakenne muuttuu. Reaktorista tuleva vesi ohjataan jätevedenkäsittelyyn. (Tekniikka ja talous, 2014, s. 6–7.)

Seuraavaksi reaktioseos ohjataan hiilivetyjen erotukseen, jossa loput syntyneestä rikkivedystä ja muista lauhtumattomista kaasuista poistetaan. Jäljelle jäävä neste tislataan dieselin erottamiseksi. (Tekniikka ja talous, 2014, s. 6–7.)



Kuva 46. Raakamäntyöljyn jalostus biodieseliksi (Tekniikka ja talous, 2014, s. 6).

7 MARKKINOILLA OLEVAT MÄNTYÖLJYTEKNOLOGIAT

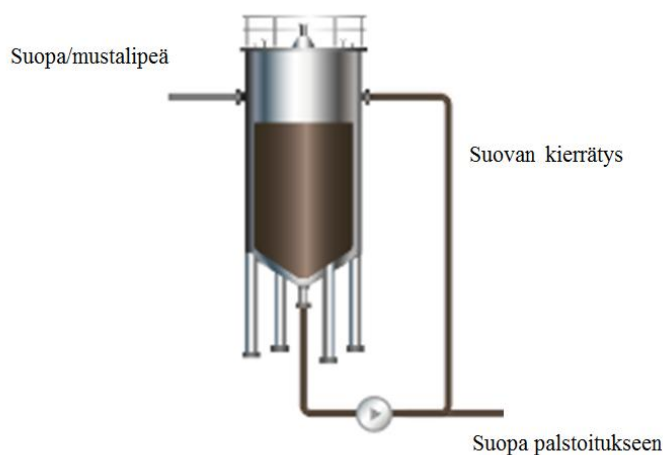
Tässä osiossa esitellään erilaisia suovan erotusratkaisuja sekä mäntyöljyprosesseja. Suopaa voidaan erottaa mustalipeästä säiliöerotuksella, sentrifugilla, painelajittimilla tai hydrosykloneilla. Suovan erotukseen voidaan vaikuttaa myös erotustekniikoiden erilaisilla vaiheistuksilla. Tässä esitellään STS:n eli Swedish Talloil Solutionin ja Head Engineering Ab:n suovan erotusteknologiat.

Mäntyöljyn palstoituksessa voidaan käyttää eräprosessia, sentrifugiprosessia, dekantointisäiliöprosessia tai HDS-prosessia. Näistä teknologioista käsitellään STS:n eräprosessi, Head Engineering:in sentrifugiprosessi sekä Pöyry Energy:n HDS-prosessi.

7.1 STS-suovanerotusteknologia

STS:n prosessissa suovan erotusta mustalipeästä tehostetaan vielä tasaussäiliöllä. Lisäksi suopaa on tarkoitus homogenisoida palstoitukseen menevän suovan laatua.

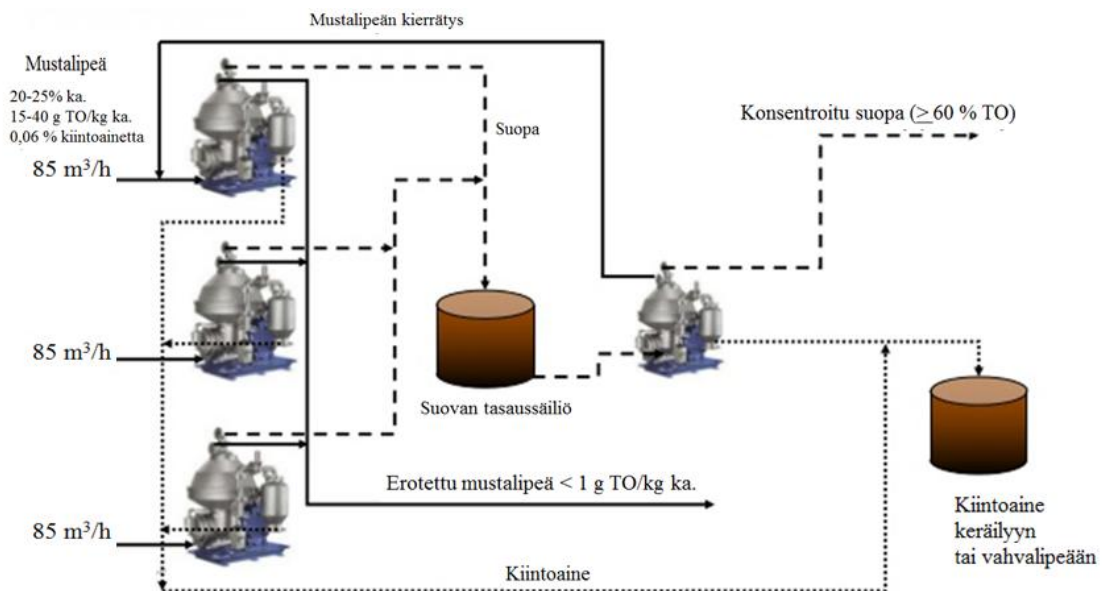
Tasaussäiliöön pumpataan yhden keittoerän verran suopaa kerrallaan. Säiliössä tapahtuu vielä mustalipeän erotusta suovasta. Erotus tapahtuu painovoiman avulla. Erottunut mustalipeä poistetaan säiliön pohjasta ja pumpataan mustalipeän haihduttamolle. Tämän jälkeen suopaa kierrätetään pumpaamalla sitä takaisin säiliöön. (STS, 2015, s. 4.) Kuvassa 47 on esitetty STS:n suovan tasaussäiliön periaate.



Kuva 47. Suovan tasaussäiliö (STS, 2015, s.4).

7.2 Head Engineering-suovanerotusteknologia

Head Engineering:in BLISS-prosessissa suovan erotukseen käytetään sentrifugeja, joilla suopa erotetaan mustalipeästä. Kuvassa 48 on esitetty Head Engineering:in periaate mustalipeän erotuksesta. Suopaa erotetaan jatkuvatoimisesti rinnan olevilla sentrifugeilla. Sen jälkeen suopa johdetaan suovantasaussäiliöön tai suoraan mäntyöljykeittämölle. Erottunut mustalipeä poistetaan erillisen yhteen kautta haihduttamolle. Suovan erotus sentrifugeissa tapahtuu myös kiintoaineen kuten kuitujen erotus. Tasaussäiliön jälkeen suopaa voidaan konsentroida erillisellä sentrifugilla. (Passanisi, S. 2013 s. 9.)

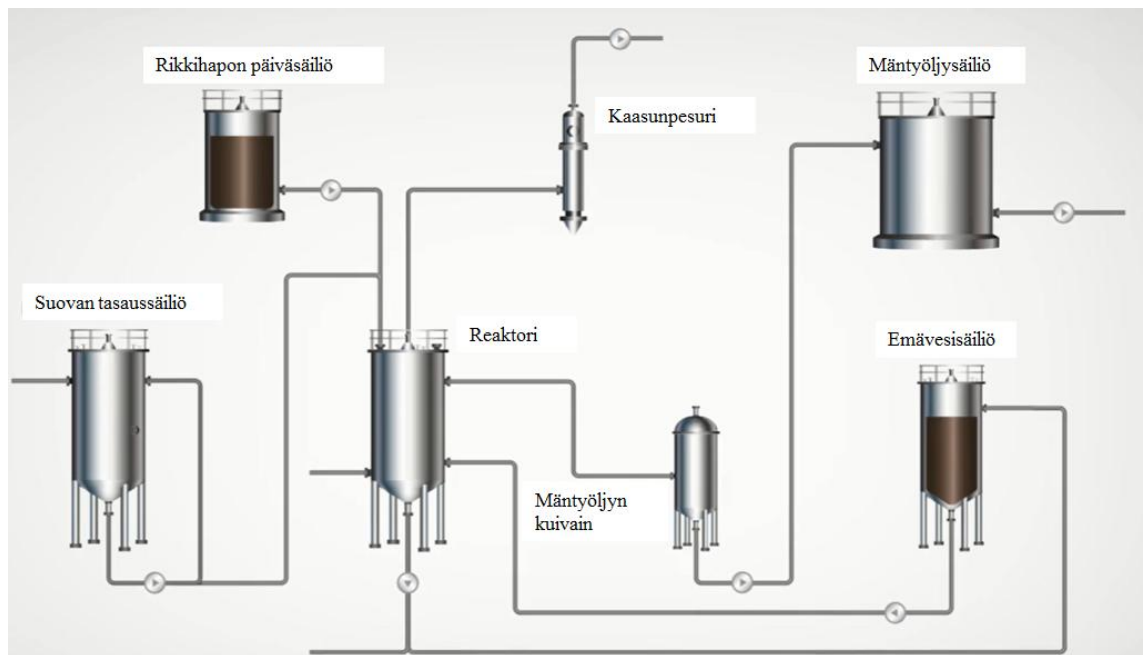


Kuva 48. Suovan erotus mustalipeästä (Passanisi, S. 2012, s. 9).

7.3 STS-eräkeittoprosessi

STS:n laitostyyppi on panosprosessi, jossa mäntyöljyä valmistetaan keittoerä kerrallaan. Konseptiin kuuluvat seuraavat vaiheet: suovankäsittely, palstoitus, mäntyöljyn erotus ja muiden reaktiotuotteiden erotus, mäntyöljyn kuivaus, emäveden neutralointi, emäveden ja ligniinin palautus haihduttamolle sekä reaktiokaasujen käsittely. (STS, 2015, s. 4.)

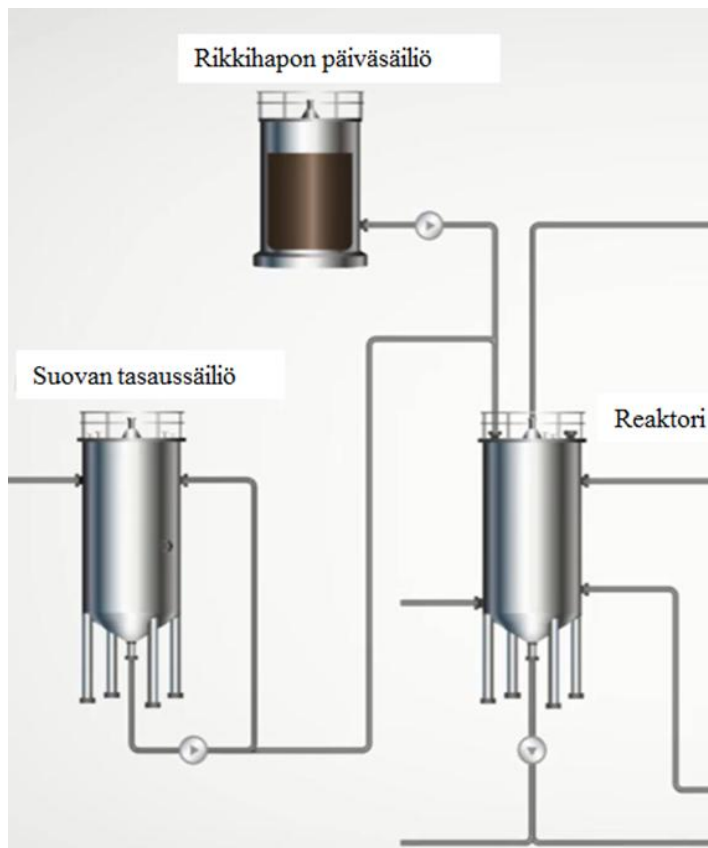
Yhden keittoerän kierto kestää 6 tuntia. Tähän kuuluu reaktorin lämmitys, suopatäyttö, itse palstoitus, reaktorin tyhjennys, reaktorin täyttö emävedellä ja reaktorin täyttö lämpimällä vedellä (STS, 2015, s. 4.) Kuvassa 49 on esitetty STS:n mäntyöljyn eräkeittämön prosessi.



Kuva 49. STS:n mäntyöljykeittämön periaatekaavio (STS, 2015, s. 4–5).

7.3.1 Suovan palstoitus

Kuvassa 50 on selvitetty periaate palstoituksesta mäntyöljynkeittämöllä. Reaktori lämmitetään höyryllä ennen suovan syöttöä. Kun haluttu lämpötila on saavutettu, pumpataan suopa staattisen sekoittajan kautta, jossa tapahtuu rikkihapon lisäys, reaktoriin. Kun reaktorissa on täysi keittoerä, lopetetaan suovan, rikkihapon ja höyrynsyöttö. Tämän jälkeen faasit alkavat erottua reaktorissa. (STS, 2015, s. 5.)



Kuva 50. Suovan käsittely ja palstoitus (STS, 2015, s.5).

7.3.2 Mäntyöljyn ja muiden reaktiotuotteiden poisto reaktorista

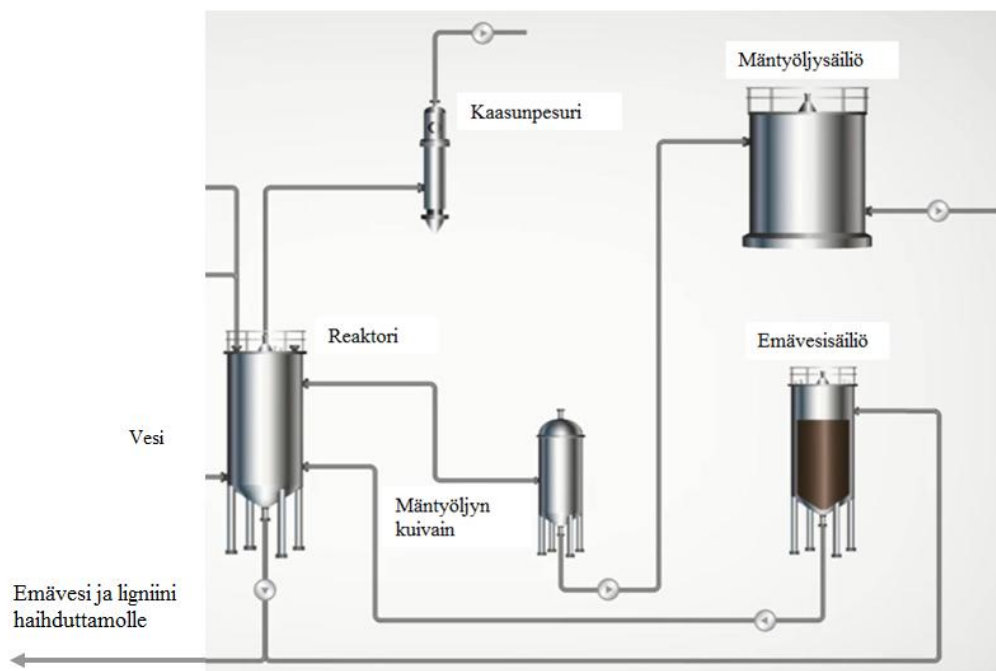
Kuvassa 51 on esitetty reaktiotuotteiden poisto reaktorista. Reaktion jälkeen mäntyöljy ja muut reaktiotuotteet erottuvat omiksi faaseikseen reaktorissa. Tiheyserosta johtuen mäntyöljy nousee säiliön pinnalle. (STS, 2015, s. 5.)

Reaktoriin pumpataan emäettä emävesisäiliöstä, jolloin mäntyöljy ylikaatuu reaktorista mäntyöljysäiliöön. Ylikaatoa seurataan johtokyvyn mittauksella. (STS, 2015, s. 5.)

Jos mäntyöljyn kosteusprosentti ei ole halutulla tasolla, voidaan mäntyöljyä kuivata erillisellä mäntyöljykuivaimella. STS:n prosessissa mäntyöljyn kosteusprosentti on alempi kuin 1,5, joten kuivainta ei välttämättä tarvita. (STS, 2015, s. 5–6.)

Ennen haihduttamolle pumpaamista emäettä käytetään mäntyöljyn poistamisessa reaktorista. Emäveden ollessa reaktorissa, sen sekaan pumpataan kylmää vettä, jotta

emäveden pumppaus haihduttamolle helpottuisi. Reaktoriin lisätään myös natriumhydroksidia emäveden neutralointiin. Jokaisen keittoerän jälkeen reaktori ja siihen kuuluva laitteisto puhdistetaan kuumalla vedellä. Reaktorista poistuvat kaasut puhdistetaan valkolipeällä kaasunpesurissa, josta ne johdetaan keräilyyn tai ulkoilmaan. (STS, 2015, s. 6–7.)

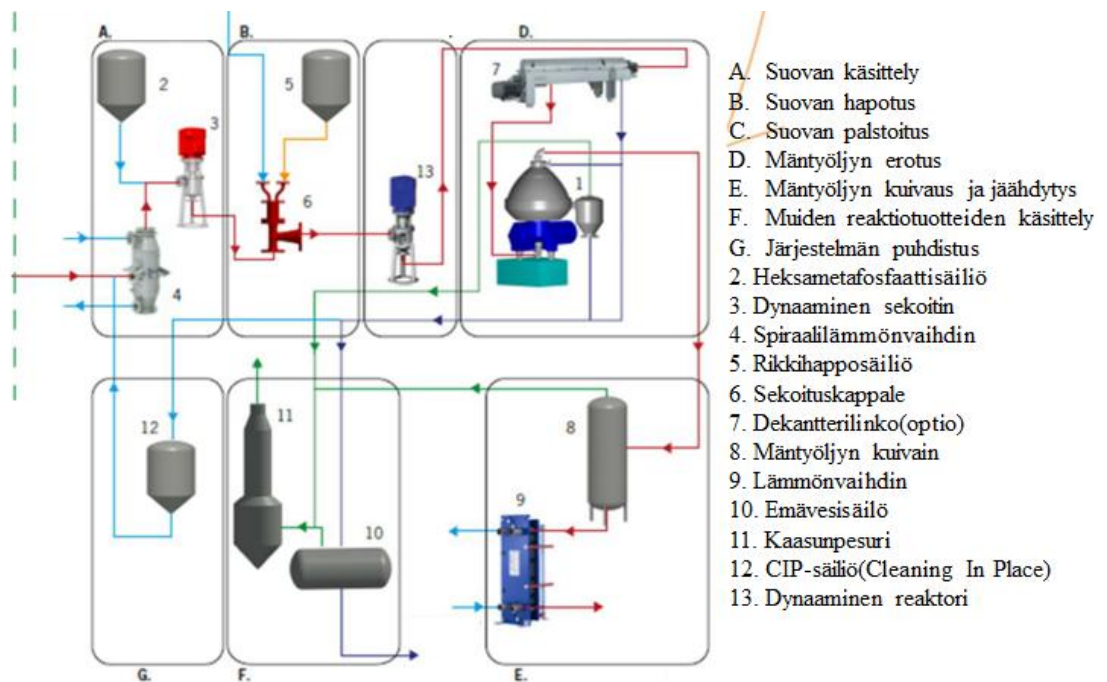


Kuva 51. Reaktiotuotteiden poisto reaktorista ja niiden käsittely (STS, 2015, s. 5–6).

7.4 Head Engineering-sentrifugiprosessi

Head Engineering:in TOPP laitostyyppi perustuu Alfa Laval:in Celleko prosessiin. Mäntyöljyn erotus tapahtuu jatkuvatoimisesti sentrifugilla.

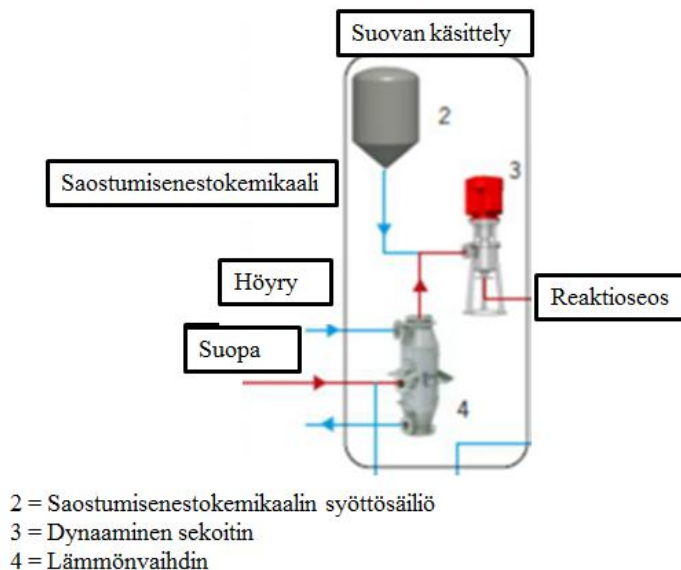
Konseptiin kuuluvat seuraavat vaiheet: suovan käsittely, hapotus, palstoitus, erotus, mäntyöljyn kuivaus ja jäähditys sekä muiden reaktiotuotteiden käsittely (Passanisi, S. 2012, s. 23). Kuvassa 52 on esitetty TOPP mäntyöljyprosessin periaate.



Kuva 52. Head Engineering:in TOPP mäntyöljykeittoprosessin periaatekaavio (Passanisi, S. 2012 s. 23).

7.4.1 Suovan käsittely

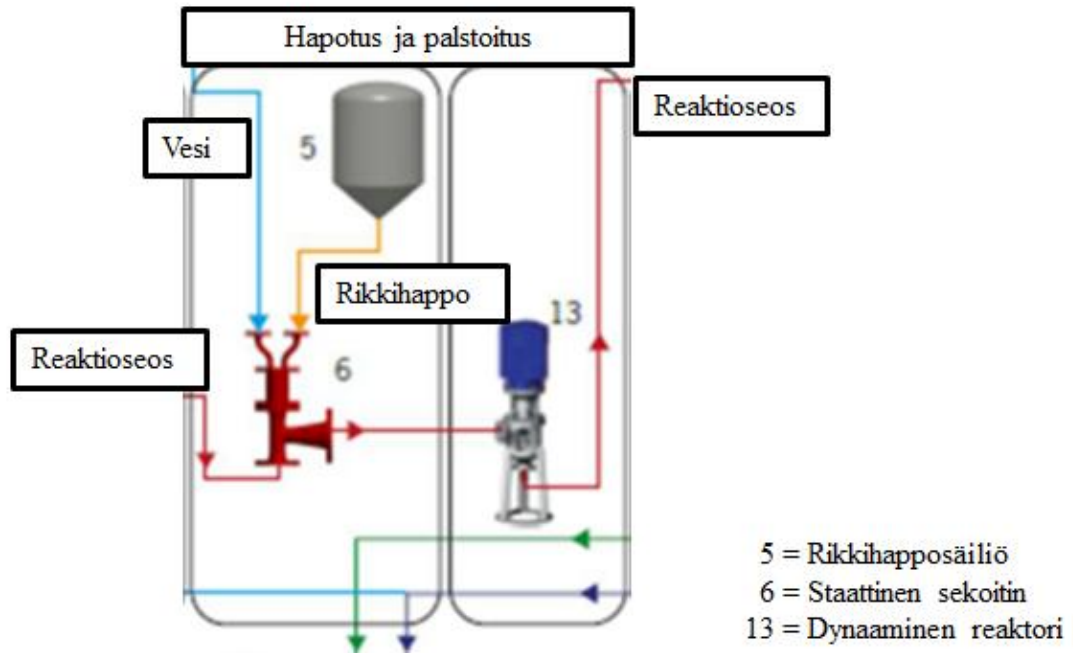
Kuvassa 53 on selvitetty periaate suovan käsittelystä. Erotettu suopa pumpataan lämmönvaihtimen (4) kautta dynaamiseen sekoittajaan (3). Lämmönvaihtimessa suopaa lämmitetään höyryllä. Ennen dynaamista sekoittajaa suopaan sekoitetaan saostumisenestokemikaalia esimerkiksi heksametafosfaattia (2) kalsiumin sitomiseen. Dynaamisen sekoittajan tarkoituksena on homogenisoida reaktioseos ja estää faasien erottuminen toisistaan. Sekoittajasta reaktioseos pumpataan suovan hapotukseen. (Passanisi, S. 2012, s. 23.)



Kuva 53. Suovan käsittely (Passanisi, S. 2012, s. 23).

7.4.2 Suovan hapotus ja palstoitus

Kuvassa 54 on esitetty suovan hapotuksen ja palstoituksen periaate. Suovan käsittelystä reaktioseos ohjataan staattiseen sekoittajaan (6), jossa siihen sekoitetaan vettä ja rikkihappoa. Tämän jälkeen reaktioseosta sekoitetaan dynaamisessa reaktorissa (13). Dynaamisen reaktorin tarkoituksena on jatkaa palstoitusreaktio loppuun ja estää faasien erottuminen ennen mäntyöljyn erotusta. Reaktorista seos ohjataan mäntyöljyn erotukseen. (Passanisi, S. 2012 s. 23.)

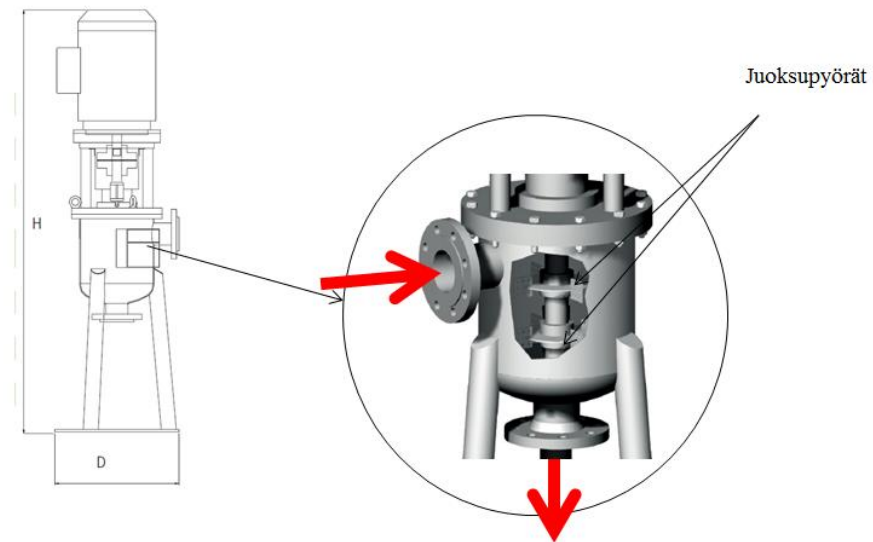


Kuva 54. Suovan hapotus ja palstoitus (Passanisi, S. 2012 s. 23).

7.4.3 Dynaaminen sekoitin ja reaktori

Kuvassa 55 on esitetty dynaamisen sekoittimen ja reaktorin leikkauskuva. Dynaamisella sekoittimen tarkoituksena on homogenisoida suopa-saostumisenestokemikaaliseosta, jolloin saostumisenestokemikaalin annostusta voitaisiin pienentää. (Head Engineering, 2015, s. 6–9)

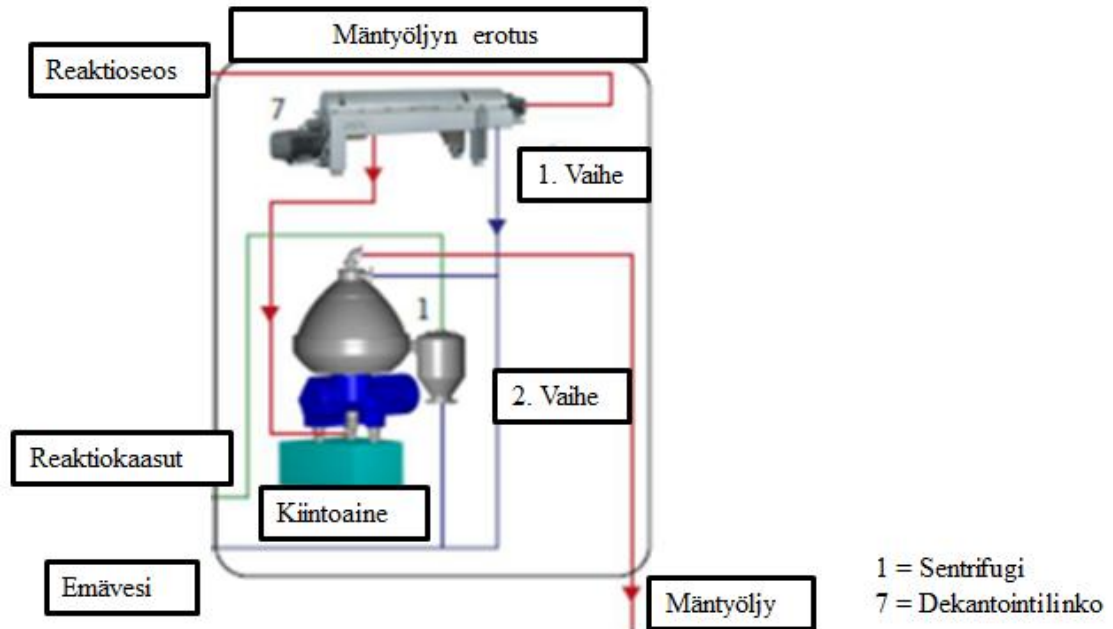
Dynaamisen reaktorin tehtävänä on palstoitusreaktion parantaminen. Tämä tehdään kaksikammioisessa pesässä, joissa molemmissa on omat sekoittimet. Dynaamisen sekoittimen ja reaktori avulla pyritään parantamaan reaktiossa reagoivien komponenttien sekoittumista eli välttämään ns. short circulation-ilmiötä eli virtauksen oikaisua. (Head Engineering, 2015, s. 6–9)



Kuva 55. Dynaamisen sekoittimen/reaktorin periaatekuva (Head Engineering, 2015, s. 6–7).

7.4.4 Mäntyöljyn erotus

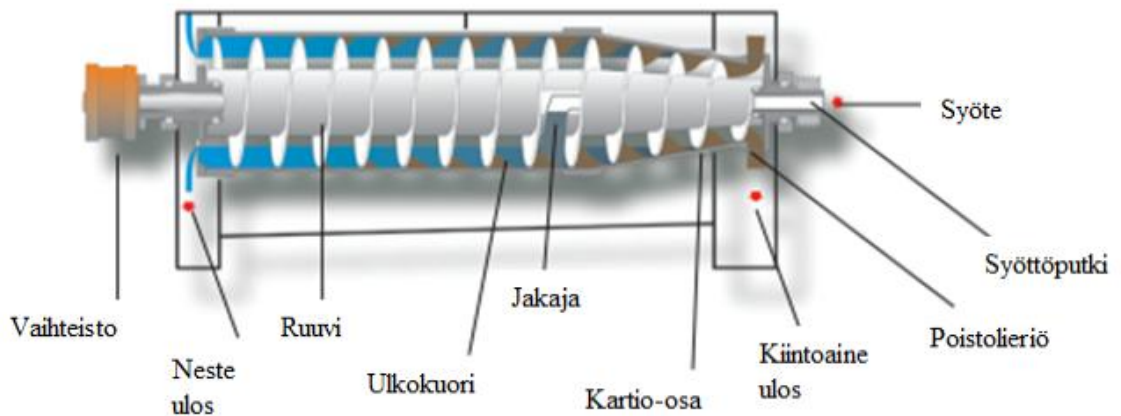
Kuvassa 56 on esitetty mäntyöljyn erotuksen periaate. Ensimmäisessä erotusvaiheessa mäntyöljy erotetaan dekantointilingolla (7). Erottunut emävesi ohjataan jatkokäsittelyyn. Mäntyöljy johdetaan toiseen vaiheeseen, jossa erotus tapahtuu sentrifugilla (1). Sentrifugi erottaa mäntyöljyn ja emäveden lisäksi kiintoainetta poistoventtiilin kautta erillisen sekvenssin avulla. Erottunut emävesi ja kiintoaine johdetaan jatkokäsittelyyn. (Passanisi, S. 2012 s. 23)



Kuva 56. Mäntyöljyn erotus (Passanisi, S. 2012 s. 23).

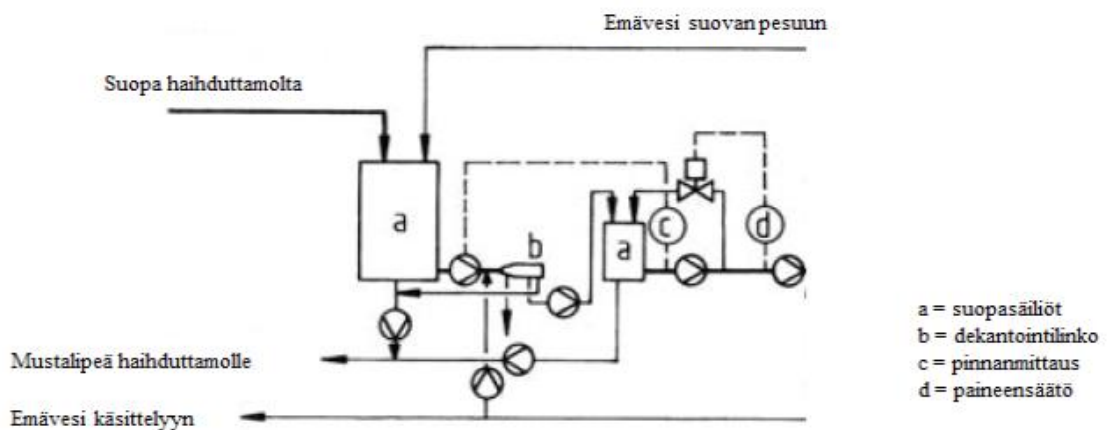
7.4.5 Dekantointilinko

Kuvassa 57 on esitetty dekantointilingon periaate. Syöte tulee dekantointilingoon kartion päästä. Lingon ruuvi pyörii samaan suuntaan kuin lingon ulkokuori, mutta eri nopeudella. Tällöin syötteessä oleva kiintoaine liikkuu keskipakoisvoiman ansiosta kartionpuoleiseen päättyyn, josta poistuu lingosta poistolieriön kautta. Syötteessä oleva nestefaasi liikkuu vaihdelaatikonpuoleiseen päättyyn ja poistuu lingosta poistolieriön kautta. (Alfa-Laval, Products, 2014.)



Kuva 57. Dekantointilingon periaate (Alfa-Laval, Products, 2014).

Dekantointilinkoa voidaan käyttää myös suovan erotuksessa kiintoaineen poistoon. Kuvassa 58 on esimerkki dekantointilingon sijoituksesta suopasäiliöiden välissä.

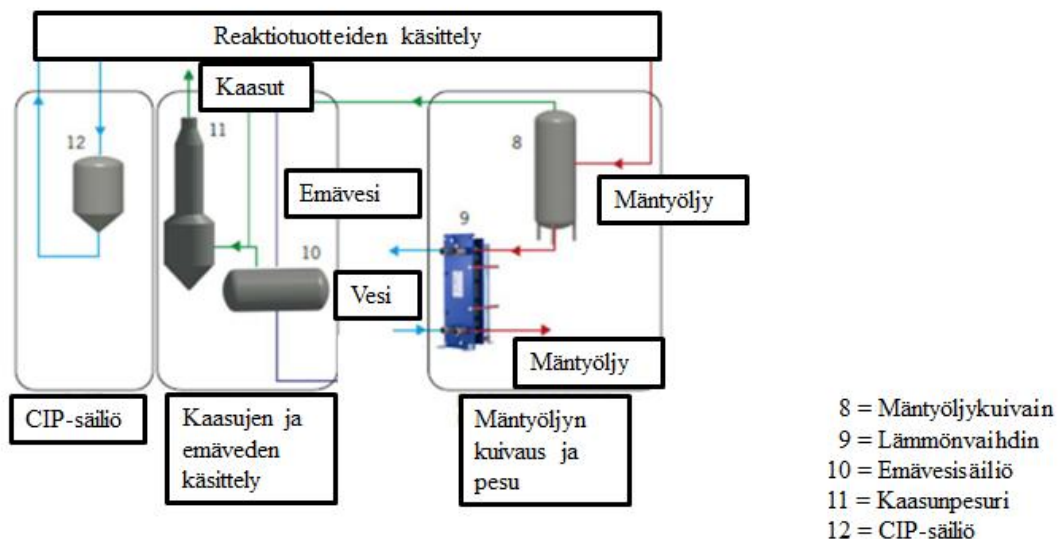


Kuva 58. Dekantointilingon sijoitus suopasäiliöiden yhteydessä (Norlin, L-H. 2012. s. 587).

7.4.6 Reaktiotuotteiden käsittely

Kuvassa 59 on esitetty reaktiotuotteiden käsittelyn periaate. Erottunut mäntyöljy kuivataan tyhjässä säiliössä (8). Tämän jälkeen mäntyöljy jäädytetään lämmönvaihtimessa (9) vedellä. (Passanisi, S. 2012 s. 23.)

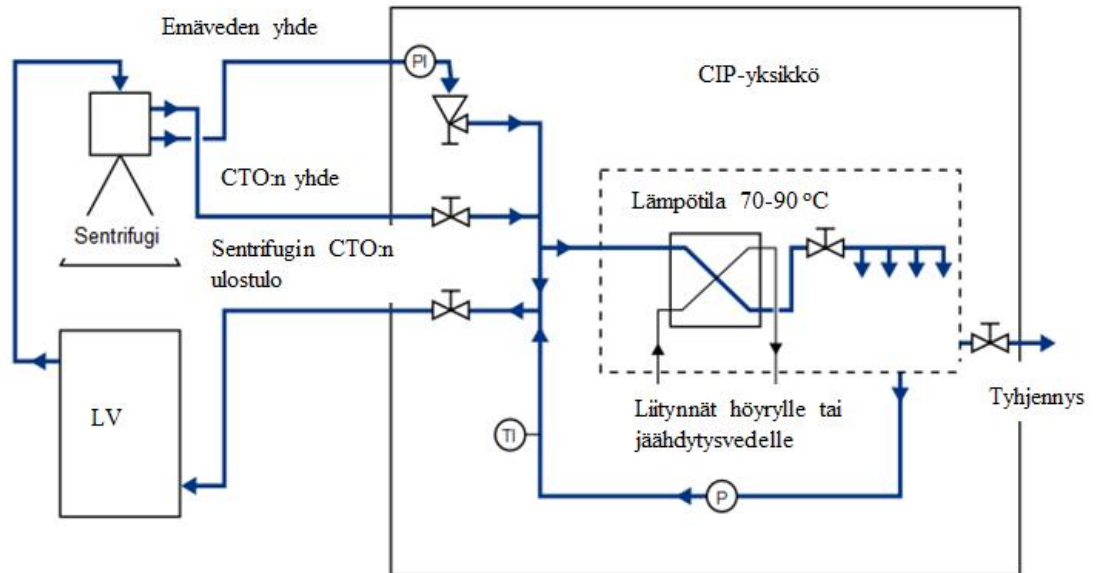
Emävesi ja kiintoaine ohjataan emävesisäiliöön, jonka jälkeen ne jäädytetään ennen haihduttamolle menoa. Mäntyöljyn erotuksesta, kuivauksesta ja emävesisäiliöstä vapautuneet reaktiokaasut käsitellään kaasunpesurissa. (Passanisi, S. 2012 s. 23.)



Kuva 59. Reaktiotuotteiden käsittely (Passanisi, S. 2012 s. 23).

7.4.7 CIP-yksikkö

Kuvassa 60 on esitetty CIP-yksikön periaate. CIP on lyhenne sanoista cleaning in place. CIP-yksikön avulla puhdistetaan mäntyöljykeittämön sentrifugia. CIP-pesujärjestelmän avulla sentrifugia ei tarvitse avata puhdistuksen ajaksi. Näin voidaan lyhentää pesuihin kuluva aikaa. Mäntyöljyprosessin pysähtyttyä puhdistusta varten, CIP-säiliö täytetään vedellä ja valkolipeällä tai Natriumhydroksidilla. Pesuneste lämmitetään lämmönvaihtimessa 70–90 °C:seen. Puhdistuskierto on päällä kaksi tuntia, jonka jälkeen systeemi tyhjenetään pesunesteestä. Ennen prosessin uudelleenkäynnistystä, systeemi täytetään vedellä ja huuhdellaan. (Alfa Laval, Products, 2014).



Kuva 60. Sentrifugin pesu CIP-systeemillä. CIP-yksiköltä pesuneste pumpataan lämmönvaihtimen LV kautta sentrifugiin. Pesuneste poistuu sentrifugista emäveden ja mäntyöljyn poistoyhteistä. Sentrifugilta tulevasta virrasta pieni osa kulkeutuu CIP-yksikölle, jotta kierrossa olevan nesteen kiintoainepitoisuus ei nouse liikaa. (Alfa Laval, Products, 2014).

7.5 Pöyry HDS-keittäjä

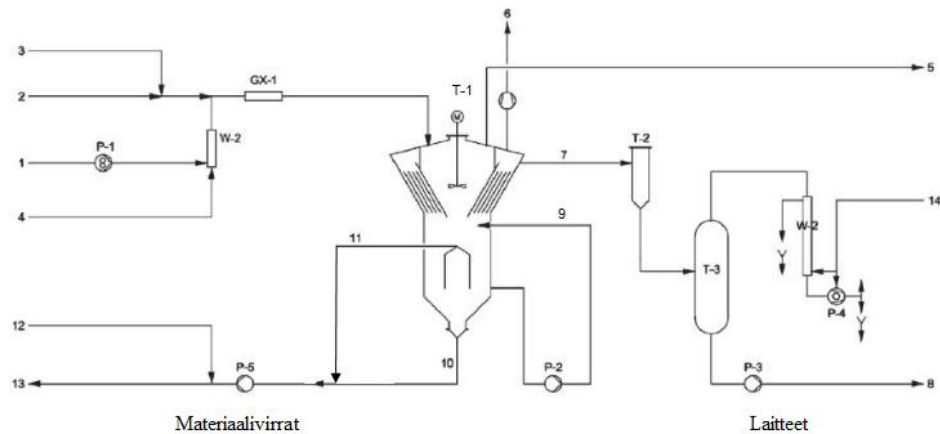
Pöyryn HDS-keittäjä perustuu jatkuvatoimiseen suovan palstoitukseen, jossa eri faaseiksi erottuneet mäntyöljy, ligniini ja emävesi-kipsisakka poistetaan reaktorista jatkuvatoimisesti.

Kuvassa 61 on esitetty HDS-prosessin periaate. Suopa lämmitetään suorahöyrykuumentimessa (W-1). Lämmityksen jälkeen suopaan sekoitetaan rikkihappo ja vesi. Reaktioseos kulkee staattisen sekoittimen GX-1 kautta HDS-dekantteriin (T-1). Dekantterin yläosassa eli reaktio-osassa faasit alkavat erottua toisistaan. Reaktio-osa on varustettu sekoittimella, jonka tarkoituksena on estää reaktiotuotteiden sedimentoitumista dekantterissa. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 375.)

Reaktiotuotteet erottuvat toisistaan tiheyseron takia. Mäntyöljy kulkeutuu lamelliosaan, jossa tapahtuu vielä hienoerotusta. Ligniini, emävesi ja kipsi kulkeutuvat dekantterin alaosaan. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 375.)

Mäntyöljy poistuu dekantterista ylikaatona mäntyöljyn pintasäiliöön (T-2), jonka tarkoituksena on pitää HDS-dekantterin halutulla tasolla. Pintasäiliöstä mäntyöljy kulkeutuu mäntyöljyn kuivaimiin (T-3), jossa mäntyöljystä poistetaan vettä. Sen jälkeen mäntyöljy pumpataan mäntyöljypumpulla (P-3) varastosäiliöön. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 375.)

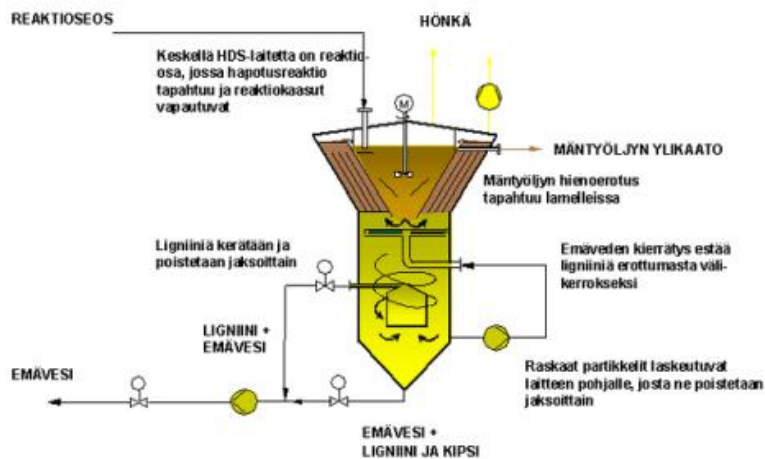
Ligniini-, emävesi- ja kipsifaasit erottuvat toisistaan erotusosassa. Ligniinipitoinen emävesi kerätään erotusosan keskellä olevan ligniiniloukun kautta emävesilinjaan emävesipumpun imupuolelle. Kipsipitoinen emävesi poistetaan dekantterin pohjakartiosta ja pumpataan emävesipumpulla (P-5) neutraloinnin jälkeen haihduttamolle. Lisäksi erotusosaan kierrätetään emävettä emäveden kierrätyspumpulla (P-2), jotta ligniinikerros ei jähmettyisi. (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 375.)



- | | | | |
|--|---------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1. Suopa | 8. Kuivattu mäntyöljy | GX-1 Staattinen sekoitin | T-1 HDS-dekanteri |
| 2. Rikkihappo | 9. Kierrätetty emävesi | P-1 Suopapumppu | T-2 Mäntyöljyn pintasäiliö |
| 3. Laimennusvesi | 10. Kipsi | P-2 Emäveden kierrätyspumppu | T-3 Mäntyöljyn kuivain |
| 4. Höyry | 11. Ligniiniipitoinen emävesi | P-3 Mäntyöljypumppu | W-1 Suorahöyrykuumennin |
| 5. Reaktiokaasut | 12. Valkolipeä | P-4 Tyhjöpumppu | W-2 Lauhutin |
| 6. Reaktiokaasut huoltopuhaltimen kautta haiduttamolle | 13. Neutraloitu emävesi haiduttamolle | P-5 Emävesipumppu | |
| 7. Mäntyöljy reaktorista | | | |

Kuva 61. HDS-keittämö (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 375).

Kuvassa 62 on esitetty HDS-dekanterin toimintaa. Palstoitusreaktio saatetaan loppuun HDS:n reaktio-osassa. Reaktiotuotteiden hienoerotus tapahtuu HDS:n lamelliosassa. Erotusosaan kierrätetään emävetä, jotta ligniini ei erotu erilliseksi välikerrokseksi. Erotusosassa olevalla ligniiniiloukulla kerätään ligniiniä ja se poistetaan jaksottain HDS-dekanterista. Reaktiotuotteiden raskaimmat partikkelit poistetaan dekanterin pohjalta. (Knowpulp, rinnakkaistuotteet, 2010.)



Kuva 62. HDS-dekanteri (Knowpulp, rinnakkaistuotteet, 2010).

7.6 Mäntyöljynkeittoprosessien toiminnan vertailua

Taulukossa 5 on esitetty mäntyöljyn keittoprosessien erilaisia parametreja, kuten saanto, happoluvun taso, käyttöön liittyvät asiat sekä ongelmat.

Taulukko 5. Keittoprosessien vertailu (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010)

Suure	Eräkeitto	Sentrifugi	HDS
Saanto [%]	70–80	95–98	95–98
Happoluku	Happoluku laskee	Korkea	Korkea
Käyttö	Vaatii operaattorin	Vähätöinen puhtaalla suovalla	Vähätöinen
Ongelmat	Suuret hetkittäiset kaasupäästöt	Kalsium tukkii laitteiston, kuidut laskevat saantoa, lisäainekustannus	Kiintoaine laskee saantoa
Kunnossapito	Vähäistä	Puhdistustyötä, kuulan uusiminen	Vähäistä

Perinteisesti eräkeiton saantoa on pidetty alhaisempana kuin HDS- ja sentrifugiprosessien. Hyvissä prosessiolosuhteissa eräkeitämön mäntyöljysaanto voi kuitenkin olla jopa yli 95 % (STS, 2015, s. 8).

Eräkeitämöt ovat vaatineet erillisen operaattorin. Nykyään eräprosessit ovat laajemmin instrumentoituja, joten erillistä mäntyöljykeitäjää ei tarvita (STS, 2015, s. 8). Sentrifugi- ja HDS-prosessi ovat olleet jo aiemmin täysin automatisoituja (Laxen, T. Tikka, P. 2010 s. 360).

Sentrifugiprosessin erityisongelmana on, että palstoitusreaktiossa syntyvä kipsi tukkii sentrifugin lamellit. Tämän vuoksi sentrifugikeittämöllä käytetään yleensä saostumisen estokemikaalia (Passanisi, S. 2012 s. 23).

Kunnossapidon kannalta eräprosessi ja HDS-prosessi ovat vähätöisempiä kuin sentrifugikeittämö. Sentrifugia joudutaan puhdistamaan useasti kipsin muodostumisen takia. Kuulan uusiminen sentrifugista on suurin kustannus. (Knowpulp, Rinnakkaistuotteet, 2010)

7.7 Johtopäätökset

Markkinoille on tullut perinteisten suovanerotussäiliöiden rinnalle sentrifugeihin perustuva suovanerotussysteemi. Kyseisen erotussysteemin etuna on esimerkiksi pienempi tilantarve säiliöerotukseen verrattuna.

Markkinoilla on edelleen tarjolla sekä mäntyöljyn eräprosessi että jatkuvatoimisia prosesseja, vaikka on epäilty, että eräkeittotyypisiä keittämöitä ei enää toimitettaisi. Eräprosessilla on kuitenkin etunsa. Se on helppo hallita, vaikka sellutehtaan tuotantovauhti vaihtelisi. Nykypäivänä eräprosessissa on enemmän instrumentointia, joten erillistä mäntykeittäjää ei välttämättä tarvita.

Sentrifugikeittämöt ovat olleet toinen vartenotettava vaihtoehto jatkuvatoimisissa prosesseissa. Nykypäivänä prosesseja on pyritty yksinkertaistamaan, mutta tämä ei kuitenkaan varsinaisesti näy sentrifugikeittämöissä, joihin on lisätty esimerkiksi sekoittimia. Näillä on tarkoitus saada reaktioseos homogeenisemmaksi, jotta keittämö pysyisi puhtaampana eikä puhdistusseisokkeja tarvitsisi tehdä niin usein. Näiden sekoittimien myötä sentrifugikeittämön sähkönkulutus kasvaa.

HDS-keittämöä on pidetty vähätoisena prosessina, jota on helppo hallita. HDS-dekanterin koko on pienempi verrattuna samalla kapasiteetilla toimivaan eräkeittämön reaktoriin. HDS-keittämön puhdistustarve ei ole niin suurta kuin sentrifugikeittämön.

8 YHTEENVETO

Mielenkiinto mäntyöljyä kohtaan on kasvanut viime vuosina, joten sellutehtaat ovat kiinnittäneet yhä enemmän huomiota mäntyöljyn valmistukseen. Uudet raakamäntyöljystä valmistettavat lopputuotteet, kuten biodiesel, ovat olleet syynä mäntyöljyn kasvaneeseen kiinnostukseen. Jopa media on ollut kiinnostunut mäntyöljystä metsäteollisuuden uutena ”hittituotteena”.

Puun uuteaineiden koostumus vaihtelee eri puulajien välillä. Lisäksi uuteainekoostumukseen vaikuttavat: kasvupaikka, maaperän laatu sekä varastointitapa. Yleisesti uuteainekoostumus on suurempi kylmässä ilmastossa ja ravinneriukassa maaperässä kasvaneilla puilla.

Mäntyöljyn raaka-aineena oleva suopa tulee erottaa mustalipeästä mahdollisimman hyvin. Suopa voi aiheuttaa ongelmia kuitulinjalla: massan pesuissa, mustalipeän haihduttamalla tai soodakattilassa.

Suopa erotetaan mustalipeän haihduttamalla yleensä säiliöerotuksena. Säiliöiden lisäksi suovan erotukseen on muitakin vaihtoehtoja, kuten sentrifugit tai hydrosyklonit. Suovan erotusta voidaan tehostaa esimerkiksi suopakonsentraattoreilla, jotka poistavat suovasta ilmaa.

Suopa voidaan palstoittaa rikkihapolla tai klooridioksidilaitoksen jätehapolla. Rikkihapon määrän pienentämiseksi suovalle voidaan tehdä esipalstoitus hiilidioksidilla. Mäntyöljykeittämisprosessit voidaan jakaa erä- ja jatkuvatoimisiin prosesseihin. Jatkuvatoimisia prosesseja ovat sentrifugi-, säiliödekantointi- sekä HDS-prosessi.

Raakamäntyöljyn jatkojalostus voidaan jakaa kahteen ryhmään: raakamäntyöljyn jalostaminen kemianteollisuuden tuotteiksi tai jalostaminen biodieseliksi. Raakamäntyöljyn tislauksessa eri tislauksjakeet poistuvat tislaukskolonnista eri korkeuksilta. Maalien ja paperikemikaalien raaka-aineena toimivat rasvahapot poistuvat kolonnista kaikkein ylimpänä jakeena. Hartsihapot (painovärien, sideaineiden ja purukumin raaka-aine) poistuvat kolonnista toiseksi ylimpänä jakeena. Puhdistusaineiden ja emulgointiaineiden raaka-aine, tislattu mäntyöljy, poistuu toiseksi

alimpana jakeena. Pohjatuotteena kolonnista saadaan mäntyöljypikeä, jota käytetään raaka-aineena esimerkiksi kosmetiikkateollisuudessa.

Raakamäntyöljystä jalostettava biodiesel on uusi tuote, joka valmistetaan mäntyöljystä vetykäsittelyllä. Biodiesel on nostanut raakamäntyöljyn valmistuksen merkitystä sellutehtailla.

Perinteiselle suovan säiliöerotussysteemille on kehitetty vaihtoehdoksi sentrifugierotukseen perustuvan suovan erotusratkaisu. Sentrifugien etuna on, että ne vaativat huomattavasti vähemmän tilaa kuin suuret suovan erotussäiliöt.

Mäntyöljyn eräprosessi on tullut takaisin markkinoille, vaikka sen on ennustettu olevan vanhaa ja toimimatonta tekniikkaa. Kuitenkin tietyissä tilanteissa eräprosessi on vielä varteenotettava vaihtoehto. Tällaisia tapauksia ovat esimerkiksi kampanjasellutehtaat sekä yhdessä tai kahdessa vuorossa toimivat mäntyöljykeittämöt.

Sentrifugiteknologiaan on tehty muutoksia, joilla pyritään pitämään sentrifugin kuula pidempään puhtaana. Näitä ovat dynaamiset sekoittajat ja reaktorit, joilla pyritään sekoittamaan reaktioseoksen eri komponentit niin hyvin, ettei ns. short circuiting-ilmioitä tapahtuisi.

HDS-keittämöä on pidetty vähätöisenä ja hyvälaatuisen mäntyöljyn sekä korkean saannon prosessina. Keittämö on varsin yksinkertainen, eikä siinä tarvita pyöriviä apulaitteita reaktioseoksen homogenointiin.

Mäntyöljykeittämöt pyritään pitämään mahdollisimman yksinkertaisina, jotta niiden käyttö olisi mahdollisimman helppoa. Vaikka kiinnostus mäntyöljyä kohtaan on kasvanut, on se kuitenkin sellutehtaan sivutuote, jota valmistetaan sellun tuotannon yhteydessä. Mäntyöljyn valmistuksessa joudutaan tekemään kompromissi tuotantokapasiteetin ja laitteiston likaantumisen välillä.

LÄHTEET

1. Laxen, T. Tikka, P. 2010. Soap and tall oil. Teoksessa Papermaking science and technology, Chemical pulping part 2: Recovery of chemicals and energy. Helsinki: Paperi ja puu Oy, s. 360–380.
2. Stenlund, B, Ranua, J. 1983. Kemiallisten tuotteiden talteenotto. Teoksessa Puumassan valmistus, toim. Virkola, N-E. 2. painos, osa 2, Suomen paperi-insinöörien yhdistys r.y, Turku, s. 1301–1372.
3. Isotalo, K. 2004. Puu- ja sellukemia. 3 painos, Opetushallitus, Helsinki, 149 s.
4. Vuorinen, T. 2011. Puun rakenne, luentokalvot, Aalto-yliopisto, Espoo, 35 s.
5. VTT, Prowledge Oy, Knowpulp 10.0, Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö. LUT intranet, vaatii salasanan [viitattu 1.10.2013]
6. Gullichsen, J. 2000. Fiber line operations. Teoksessa Papermaking science and technology, Chemical pulping book 6A, toim. Gullichsen, J. Fogelholm, C-J. Fapet Oy, Helsinki, s. A19-A243
7. Räsänen, U. 2000. Tall recovery. Soodakattilapäivä, Raportti 8/2000, 16A0913-99, 00-A221-16A/E19, Vantaa, Suomen soodakattilayhdistys ry, 10 s.
8. Vakkilainen, E. 2013. Tall oil manufacture, luentokalvot, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta, 23 s.
Foran, C. 2006. Tall oil soap recovery. [Verkkodokumentti]. Savannah: Arizona Chemical Company. [viitattu 16.08.2013] 23 p. + 17 p Saatavissa: <http://www.tappi.org/>
9. Tervola, P. Andersson, R. Danielsson, M. Engelfeldt, A. Kiero, S. Olsson, K. Pilkka, O. Samuelsson, A. Silk, S. 2010. Washing, screening and cleaning of pulp. Teoksessa Chemical pulping part 1. Helsinki: Paperi ja puu Oy, s. 384–451
10. Parviainen, K. Jaakkola, H. Nurminen, K. 2010. Evaporation of black liquor. Teoksessa Papermaking science and technology, Chemical pulping part 2: Recovery of chemicals and energy. Helsinki: Paperi ja puu Oy, s. 38–84.
11. Niemelä, K. 2003. Sulphate soap separation and acidulation. KCL reports 2720 Espoo: KCL, 55 s.
12. Siren, K. 2007. Mechanisms and rate of soap separation, KCL report 2875, KCL, 66 s.

13. Rigsby, T. A. 1993. Black liquor soap skimmings and CTO - soap quality, reaction products and crude tall oil uses. Tappi Pulping Conference. 3 p. Rigsby544857.pdf. Saatavissa: <http://www.tappi.org/>
14. Bowles, R. Foran, C. Griffin, J. Swann, F. 2013. Patentti: Method for producing crude tall oil by soap washing with calcium carbonate removal. [verkkodokumentti]. Patenttinumero: US20120123087, Jacksonville, Yhdysvallat: Arizona Chemical Company, LLC [Viitattu 19.4.2015]
Saatavissa: <http://worldwide.espacenet.com>
15. Holmlund, K. Parviainen, K. 2000. Evaporation of black liquor. Teoksessa Papermaking science and technology, Chemical pulping book 6B, toim. Gullichsen, J. Fogelholm, C-J. Fapet Oy, Helsinki, s. B36-B92
16. Passanisi, S. 2013. Pinola kraft soap technology. [verkkodokumentti]. Head Engineering Ab [viitattu 16.08.2013]
Saatavissa: http://issuu.com/verticaltalk/docs/head_pinola_presentation
17. Alfa Laval Ab. 2013. Virtual showroom. Verkkosivut. [viitattu 8.10.2013]
Saatavissa: <http://www.alfalaval.com/showroom>
18. Kettunen, A. 2012. Patentti: Menetelmä ja laitteisto suovan erottamiseksi. [verkkodokumentti]. Patenttinumero: FI 123023 B, Kotka: Andritz Oy [viitattu 8.10.2013] Saatavissa: <http://patent.prh.fi>
19. Ahlgren, S. 1998. Eräiden lisäaineiden vaikutus mäntyöljyn erottumiseen. Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, 98 s. + 62 s.
20. A. H. Lundberg, [verkkosivut], A.H. Lundberg inc. [viitattu 20.1.2015]
Saatavissa: <http://www.ahlundberginc.com/>
21. Wansbrough, Heather; Rough, Malcolm, 2001. Tall oil production and processing. [verkkodokumentti]. New Zealand Institute of Chemistry, 14 p. Saatavissa: <http://www.nzic.org.nz/ChemProcesses/forestry/TallOil4G.pdf>.
22. Niemelä, K. 2007. Sulphate soap separation and acidulation. KCL reports 2874. Espoo: KCL, 73 s.
23. Jääskeläinen, A-S. 2007. Ligniinin biosynteesi, rakenne ja ominaisuudet, luentokalvot, Aalto-yliopisto, Espoo, 9 s.
24. Panda, H. 2008. Handbook on Tall oli rosin, production, processing and utilization, Kamla Nagar, Delhi, Intia

25. Gullichsen, J. Lindeberg, H. 2000, Byproducts of chemical pulping. Teoksessa Papermaking science and technology, Chemical pulping book 6B, toim. Gullichsen, J. Fogelholm, C-J. Fapet Oy, Helsinki, s. B375-B389
26. Bowles, R. Griffin, J. 2014. Patentti: Semi-continuous acidulation process. [verkkodokumentti]. Patenttinumero: WO2013173077, Jacksonville, Yhdysvallat: Arizona Chemical Company, LLC [Viitattu 19.4.2015]
Saatavissa: <http://worldwide.espacenet.com>
27. Norlin, L-H. 2012. Tall oil, Teoksessa: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Saatavissa: onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007/pdf
28. Ketcham, M. 1990. Black liquor soap separation and acidulation: changing some old habits, Tappi Journal, vol. 73, No. 2 s. 107–111.
29. Kangas, A. Lund, C. Liuksia, S. Arnold, M. Merta, E. Kajolinna, T. Carpen, L. Koskinen, P. Ryhänen, T. 2011. Energiätehokas lietteenkäsittely, Helsinki
30. Ellis, M. Urry, A. 2004. Managing TRS emissions during black liquor processing: New discoveries. [verkkodokumentti]. Pulp & Paper Canada, vol. 105(5) s. 104–107 Saatavissa:
<http://www.pulpandpapercanada.com/paptac/PDFs/May04/PollutionControl.pdf>
31. Palmqvist, F. 1976. Patentti: Method for removing lignin from tall oil. Patenttinumero: US3948874, Tumba, Ruotsi: Alfa Laval AB
Saatavissa: worldwide.espacenet.com
32. Fredriksson, M. 2009. Mäntyöljyn jalostaminen – suomalaista biorefine pioneerityötä, esityskalvot, Forchem Oy, Rauma, 23 s.
33. Riistama, K. Laitinen, J. Vuori, M. 2003. Suomen kemianteollisuus, Chemas Oy, Helsinki
34. Raunio, H. 2014. Kaukaan biojalostamo valmistautuu starttiin. Tekniikka ja talous: 19 s. 6–7.
35. Swedish Tall Oil Solutions, 2015. High-yield tall oil production. [Verkkodokumentti]. [viitattu 26.4.2015] Saatavissa:
www.swedishtalloilsolutions.com
36. Head Engineering, 2012. Pinola Kraft Soap Technology- esite. [Verkkodokumentti]. [viitattu 18.7.2014]
Saatavissa:
http://www.pulpapernews.com/sites/default/files/pinola_brochure.pdf