

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Rikkihapon valmistus tapana hallita rikki-natriumtasetta  
sulfaattisellutehtaalla

Työn tarkastaja: Professori Esa Vakkilainen

Työn ohjaaja: Professori Esa Vakkilainen

Lappeenranta 14.12.2018

Aatu Mertakorpi

# TIIVISTELMÄ

Aatu Mertakorpi

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyön ohjaaja: Esa Vakkilainen

Kandidaatintyö 2018

Rikkihapon valmistus tapana hallita rikki-natriumtasetta sulfaattiselutehtaalla

41 sivua, 13 kuvaa, 11 reaktioyhtälöä, 6 taulukkoa, 1 yhtälö

Hakusanat: rikki-natriumtase, sulfiditeetti, sulfaattiselutehdas, rikkihappo, hajukaasut

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on tutkia rikin talteenoton mahdollisuuksia sulfaattiselutehtaan rikkitaseen hallinnassa. Työn tavoitteena on tehdä kirjallisuus katsaus rikkihapon valmistustekniikasta sulfaattiselutehtaalla muodostuvista rikkipitoisista hajukaasuista. Työssä käsitellään sulfaattiselutehtaan toimintaa, rikki-natriumtasetta, hajukaasujen keräysjärjestelmiä sekä rikin talteenottotekniikoita. Kandidaatintyön lähdemateriaaleina on käytetty aihetta käsittelevää kirjallisuutta sekä tutkimuksia.

Rikkihapon valmistaminen sulfaattiselutehtaan hajukaasuista olisi yksi askel kohti suljetumpaa kemikaalikiertoa ja se sopii moderniin biojalostamo-konseptiin, jossa halutaan hyödyntää teollisessa tuotannossa syntyvät sivuvirrat. Rikkihapon valmistamisella voitaisiin vähentää korkeasta sulfiditeetista johtuvia ongelmia sekä ympäristön kannalta ongelmallista soodakattilan lentotuhkan poistamista kemikaalikierrosta. Tämä vähentää myös make-up kemikaalien tarvetta. Rikkihapon valmistuksesta teollisessa mittakaavassa sulfaattiselutehtaan yhteydessä on vasta vähäisiä kokemuksia, joten sen pidempiaikaisesta toimintavarmuudesta ja kannattavuudesta ei ole tarkkaa tietoa.

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>Tiivistelmä</b>	<b>2</b>
<b>Sisällysluettelo</b>	<b>3</b>
<b>Symboli- ja lyhenneluettelo</b>	<b>5</b>
<b>1 Johdanto</b>	<b>7</b>
<b>2 Sellutehtaan esittely</b>	<b>8</b>
2.1 Kuitulinja.....	8
2.1.1 Puun käsittely.....	8
2.1.2 Sulfaattikeitto.....	9
2.1.3 Massan pesu ja lajittelu.....	10
2.1.4 Massan jälkikäsittely.....	11
2.2 Sellutehtaan kemikaalien talteenotto.....	11
2.2.1 Lipeäkierto.....	12
2.2.1.1 Haihduttamo.....	12
2.2.1.2 Soodakattila.....	13
2.2.1.3 Valkolipeän valmistus.....	14
2.2.2 Kalkkikierto.....	16
2.2.3 Mäntyöljykeittäjä.....	17
<b>3 Rikki-natriumtase</b>	<b>19</b>
3.1 Rikin ja natriumin häviöt ja lisääntyminen prosessissa.....	20
3.2 Rikki-natriumtaseen säätäminen.....	21
<b>4 Hajukaasujen käsittely moderneissa sellutehtaissa</b>	<b>23</b>
4.1 Laimeiden hajukaasujen keräysjärjestelmä.....	23
4.2 Väkevien hajukaasujen keräysjärjestelmä.....	25
<b>5 Rikin talteenotto tekniikat ja palautuminen kemikaalikiertoon</b>	<b>29</b>
5.1 Soodakattilan sähkösuodattimen tuhkan hyödyntäminen.....	29
5.2 Savukaasupesurien käyttö rikin talteenotossa.....	31
5.2.1 Soodakattilan savukaasupesu.....	31

5.2.2	Hajukaasukattilan savukaasupesuri.....	32
5.3	Rikkihapon valmistus hajukaasujen rikistä sulfaattiselutehtaalla .....	33
5.3.1	Rikkihapon valmistus.....	34
5.3.2	Rikkihapon valmistuslaitteiston materiaalivalinnat .....	36
5.3.3	Rikkihapon säilytyksen materiaalivalinnat .....	38
5.3.4	Rikkihapon valmistus ja säilytys turvallisuuden näkökulmasta .	39
<b>6</b>	<b>Yhteenveto</b>	<b>40</b>
	<b>Lähdeluettelo</b>	<b>42</b>

## SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

### Lyhenteet

Adt	Ilmakuivattu sellutonni, 90-prosentin kuiva-aineessa
BAT	best available technology, paras käytettävissä oleva tekniikka
Ca(OH) <sub>2</sub>	kalsiumhydroksidi
CaO	kalsiumoksidi
CLO <sub>2</sub>	klooridioksidi
CNCG	väkevät hajukaasut
DNCG	laimeat hajukaasut
ESP	electrostatic precipitators, sähkösuodatin
FeSO <sub>4</sub>	ferrosulfaatti
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	rikkihapoke
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	rikkihappo
kg	kilogramma
MgSO <sub>4</sub>	magnesiumsulfaatti
Na	natrium
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	natriumkarbonaatti
Na <sub>2</sub> S	natriumsulfidi
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	natriumsulfaatti

NaHSO <sub>3</sub>	natriumvetysulfiitti eli natriumbisulfiitti
NaHSO <sub>4</sub>	natriumbisulfaatti
NaOH	natriumhydroksidi
NCG	lauhtumattomat kaasut
Nm <sup>3</sup>	normaali kuutiometri
S	rikki
SO <sub>2</sub>	rikkidioksidi
SO <sub>3</sub>	rikkitrioksidi
TRS	Total Reduced Sulphur, pelkistynyt rikki
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	divanadiinipentoksidia

## 1 JOHDANTO

Maailman sellumassan kysynnän ennustetaan kasvavan 2030-luvulle mennessä yli 20 miljoonalla tonnilla. Tämä tarkoittaa n. 2.5 % vuosittaista kasvua kulutuksessa, tällöin etenkin kehittyvillä markkinoilla kasvu on voimakasta. Suomalainen metsäteollisuus on investoinut suotuisten markkinanäkymien ansioista 2010-luvulla kapasiteetin laajennuksiin (Pöyry 2016). Suunnitteilla on muutamia uusia tehdashankkeita kuten Metsä Fibren Kemin sellutehtaan uusinta (Rautiainen 2018), Boreal Bioref:n Kemijärven biosellutehdashanke (Sullström 2018) sekä Finnpulpin tehdas suunnitelma Kuopioon (MTV 2018). Toteutuessaan hankkeet lisäisivät merkittävästi Suomen markkinamassan valmistuskapasiteettia.

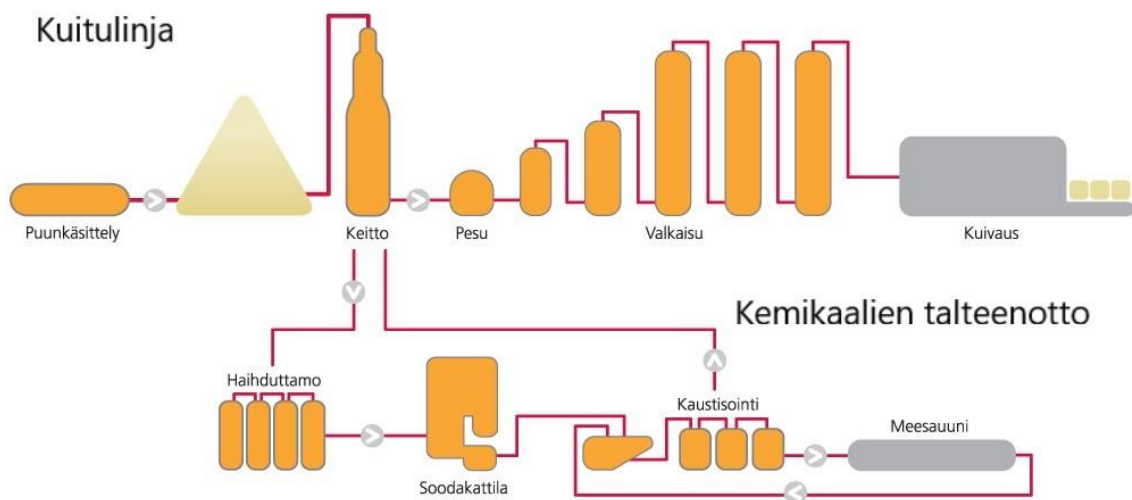
Markkinoiden kasvaessa ja uusien tehdashankkeiden yhteydessä on tärkeää ottaa huomioon ympäristökysymykset ja toimia uusimpien ympäristöstandardien mukaan. Sellutehtaiden kehityssuuntana on ollut siirtyä kohti suljetumpaa kemikaalikiertoa, jolloin voidaan vähentää kemikaalien hankintaa ja siitä aiheutuvia kuluja. Teknologian kehittyessä voidaan parhaassa tapauksessa tuottaa entisistä päästöistä prosessille hyödyllisiä kemikaaleja.

Suomalaisessa selluteollisuudessa erääksi ongelmaksi on noussut prosessiin rikastuvan rikin määrä. Rikastuva rikki aiheuttaa prosessitekniisiä ongelmia, jonka takia sitä on jouduttu poistamaan soodakattilan sähkösuodintuhkan tasapainon ylläpitämiseksi. Sähkösuodattimen lentotuhkaa poistettaessa sitä liuotetaan veteen, jolloin muodostuu jätevettä. Suljetun kemikaalikierron ja ympäristövaikutusten näkökulmasta tämä on muodostunut ongelmaksi. Teknologian kehittyminen on mahdollistanut uusien tekniikoiden soveltamista sellutehtaiden natrium-rikkitaseen ongelmiin.

Työn tavoitteena on tehdä kirjallisuus katsaus sulfaattisellutehtaan rikin talteenotosta ja rikkihapon valmistuksesta sulfaattisellutehtaalla. Työ koostuu sulfaattisellutehtaan prosessien yleiseen tutustumiseen, keskittyen rikin talteenottoon liittyviin osiin, natrium-rikkitaseen hallintaan, hajukaasujen keräilyjärjestelmään sekä rikin talteenottotekniikoihin, etenkin rikkihapon valmistukseen väkevästä hajukaasuista.

## 2 SELLUTEHTAAN ESITTELY

Kandidaatintyössä keskitytään sulfaattiselluprosessin käsittelyyn. Sulfaattiselluprosessi tunnetaan etenkin ulkomaisessa kirjallisuudessa Kraft-prosessina. Yleisesti ottaen sulfaattiselluprosessi voidaan jakaa kahteen osaan: kuitulinjaan ja kemikaalien talteenottoon. Kuvassa 1 on esitetty tyypillisen sellutehtaan osaprosessit. (Knowpulp 2011).



**Kuva 1.** Sellutehtaan yksikköprosessit. (muokattu lähteestä Sahala Works 2018)

### 2.1 Kuitulinja

Kuitulinjaksi kutsutaan sellutehtaan osaa, joka koostuu puun käsittelystä, keitosta, pesusta lajittelusta, valkaisusta, kuivatuksesta ja jälkikäsittelystä. Kuitulinjan tehtävä on muuttaa puu prosessin aikana valmiiksi sellumassaksi, jota voidaan hyödyntää jatkojalostuksessa. (Knowpulp 2011.)

#### 2.1.1 Puun käsittely

Puun käsittelyn tarkoituksena on muokata sellutehtaalle saapuva kuitupuu keittoon sopivaan muotoon. Puun käsittelyn vaiheita ovat puun vastaanotto, varastointi, kuorinta, haketus, seulonta ja hakkeen varastointi. (Knowpulp 2011.)



Perinteisesti puutavara kuljetetaan tehtaalle autolla tai junalla, mutta myös uittaminen vesiteitse on mahdollista. Prosessissa käytetään mahdollisimman tuoretta puuta, joten tehdasalueen varastot pidetään mahdollisimman pieninä. (Knowpulp 2011.)

Puun hyödyntäminen sellunkeitossa vaatii puun kuorimista. Kuoren joutuminen massan sekaan vähentää jopa pieninä määrinä massan vaaleutta sekä heikentää sen lujuusominaisuuksia. Kuitupuun kuorinnassa käytetään yleensä kuorimarumpuja. (Knowpulp 2011.)

Haketuksen tehtävänä on valmistaa kuoritusta puusta laadukasta ja homogeenistä haketta. Tärkeätä haketuksessa on tuottaa sopivan kokoista tai hieman ylisuurta haketta, Liian pieneksi tikuksi tai puruksi mennyt hake joudutaan osittain poistamaan ennen keittoa, sillä se voi aiheuttaa prosessi ongelmia. (Knowpulp 2011.)

Hakkeen seulonnassa erotetaan jatkoprosessia haittaavat jakeet, kuten puru ja ylisuuret jakeet. Ylisuuret jakeet voidaan palauttaa pienentämisen jälkeen muun hakkeen sekaan, mutta puru poistetaan hakevirrasta ja toimitetaan erilliselle purukeittimelle tai poltettavaksi kuorikattilaan. (Seppälä et al. 2005, s.34)

Hake varastoidaan ennen tai jälkeen seulonnan. Tehtailla pyritään pitämään tuotantoon nähden tarpeeksi suuri hakevarasto, jolloin pienet prosessiongelmien haketuksessa ei aiheuta tuotannon menetyksiä. Perinteinen tapa on varastoida hake avovarastoon. (Knowpulp 2011.)

### 2.1.2 Sulfaattikeitto

Sulfaattisellun valmistusprosessissa keiton tarkoituksena on poistaa kuituja sitovaa ligniiniä keittokemikaalien ja lämmön avulla. Keittoprosessin onnistumisen kannalta tärkeää on onnistua erottamaan ligniini katkomatta selluloosapitoisia kuituja. Keiton toinen tehtävä on poistaa vaahtoamista ja saostumista aiheuttavia puun uuteaineita. (Knowpulp 2011.)

Sulfaattisellutehtaalla keittokemikaalina käytetään voimakkaasti alkalista valkolipeää. Valkolipeän vaikuttavat kemikaalit ovat natriumhydroksidi (NaOH) sekä natriumsulfidi (Na<sub>2</sub>S). Vaikuttavilla kemikaaleilla on omat tehtävänsä. Natriumhydroksidi pilkkoo

ligniiniä, ja natriumsulfidi nopeuttaa keittoreaktiota sekä estää selluloosan liiallisen liukenemisen. Tyypillinen keittolämpötila on noin 150–170 °C. Nykyään sellunkeitossa on olemassa kaksi päätekniikkaa: eräkeitto ja jatkuvatoiminen keitto. Eräkeitossa sellunkeiton vaiheet tapahtuvat erillisissä reaktoreissa, joita on tehtaalla useita kappaleita. Jatkuvassa keitossa eli vuokeitossa hake ja valkolipeä syötetään keittimen yläosasta, ja valmista sellua poistetaan alaosasta. Keitin on jaettu vyöhykkeisiin, joissa tapahtuvat keiton vaiheet. (Knowpulp 2011.)

### 2.1.3 Massan pesu ja lajittelu

Keitossa liennut puuainees sekä keittokemikaalit erotetaan toisistaan massan pesussa. Tavoitteena pesussa on saada sellu ja jäteliemi erotettua toisistaan mahdollisimman hyvin. Hyvin puhdistettu massa helpottaa valkaisun ja happivaiheen prosesseja. Jäteliemi sisältää liuennun puuaineesen sekä keittokemikaaleja, joten on tärkeää saada se talteen laimentamatta sitä. Jäteliemen kemikaalit regeneroidaan talteenottolaitoksella uusiokäyttöön ja liennut puuainees poltetaan energiaksi. Hyvin onnistuneen pesun jälkeen prosessissa lähtee eteenpäin puhdasta massaa ja haihduttamolle lähtevän jäteliemen kuiva-ainepitoisuus on noin 16–18 massaprosenttia. (Knowpulp 2011; Seppälä et al. 2005, 34.)

Lajittelun tarkoituksena on estää haitallisten epäpuhtauksien pääsy valmiiseen massaan. Yleisimpiä epäpuhtauksia ovat oksat, tikut, hiekka ja kivet. Epäpuhtaudet pyritään erottamaan siten, että syntyy mahdollisimman pieni primäärikituhäviö. Lajittelu voidaan sijoittaa prosessiin monella tavalla, mutta tyypillisesti jatkuvatoimimisessa keitossa se sijaitsee joko pesun tai happivaiheen jälkeen. (Knowpulp 2011.)

Happivaiheen happidelignifioinnissa jatketaan ligniinin poistoa hapen ja alkalien avulla. Alkalisissa olosuhteissa happi reagoi ligniinin ja hiilihydraattien kanssa, jolloin epäpuhtaudet saadaan liuotettua pois massasta. Happivaiheessa saadaan vähennettyä sellun ligniinipitoisuus noin puoleen heikentämättä sellun lujuusominaisuuksia merkittävästi. Ligniininipitoisuutta massassa kuvataan kappaluvulla. Kappaluvun suuruus vaikuttaa suoraan valkaisuvaiheen valkaisukemikaalien kulutukseen. (Knowpulp 2011.)

Keittokemikaalien vaikutuksesta puun jäännösligniini on värjäytynyt voimakkaasti värilliseksi. Valkaisuvaiheen tarkoituksena on jatkaa värillisen jäännösligniinin poistoa

ja värjätä värillinen sellumassa valkoiseksi. Valkaisuvaiheen ligniinin poistossa on mahdollisuus käyttää kuitujen kannalta valkolipeää selektiivisempiä kemikaaleja, jotka hajottavat jäännösligniiniä vähäisemmällä vaikutuksella saantoon ja lujuuteen kuin happivaiheen kemikaalit. Valkaisu sisältää useita vaiheita, koska yhdellä vaiheella ei päästä haluttuun vaaleuteen hyvällä saannolla. Vaiheiden välinen pesu kuuluu olennaisena osana valkaisuprosessia, ja se vähentää valkaisukemikaalien tarvetta. Valkaisussa käytetään yleisesti sekä emäksisiä että happamia vaiheita. (Knowpulp 2011.)

#### **2.1.4 Massan jälkikäsittely**

Integroiduissa sellu- ja paperitehtaissa valmis sellu pumpataan paperitehtaan jauhatusosastolle. Integroimattomissa sellutehtaissa valkaistu sellumassa on kuivatettava varastointiin ja kuljetukseen sopivaan muotoon. Kuivatuskoneella massan kuiva-ainepitoisuutta nostetaan rainaamalla, puristamalla ja haihduttamalla vettä pois sulpusta eli sellumassan vesilietteestä. Kuivatuskoneen jälkeisen sellun kuiva-ainepitoisuus on noin 90 %. Kuivatuskoneen jälkeen selluraina ohjataan paalauslinjaan, jossa arkkileikkurissa rainasta leikataan halutun kokoisia arkkeja. Arkit pakataan paalauslinjalla noin 200 kg:n painoisiksi paaleiksi. (Seppälä et al. 2005, s.138,143)

## **2.2 Sellutehtaan kemikaalien talteenotto**

Sulfaattisellutehtaan keittokemikaaleina käytettävät natriumyhdisteet ovat arvokkaita, joten jo kehityksen alkuvaiheissa aloitettiin kemikaalien regenerointi mustalipeästä takaisin prosessiin kelpaavaan muotoon. Modernissa sellutehtaassa pyritään maksimoimaan kemikaalien uudelleen käyttö. Talteenoton tarkoituksena on kierrättää kuitulinjalla syntynyt jäteliemi, joka sisältää arvokkaita kemikaaleja sekä liuenneen puuaineksen. Jäteliemi on väriltään mustaa, joten sitä kutsutaan mustalipeäksi. Sellutehtaan talteenoton pääasialliset tehtävät ovat regeneroida kemikaalit käyttökelpoiseen muotoon sekä hyödyntää liuenneen puuaineksen energiasisältö. Kemikaalientalteenotto voidaan jakaa pääpiirteittäin jakaa kahteen osaan lipeäkiertoon ja kalkkikiertoon. (Seppälä et al. 2005, s.145)

## 2.2.1 Lipeäkierto

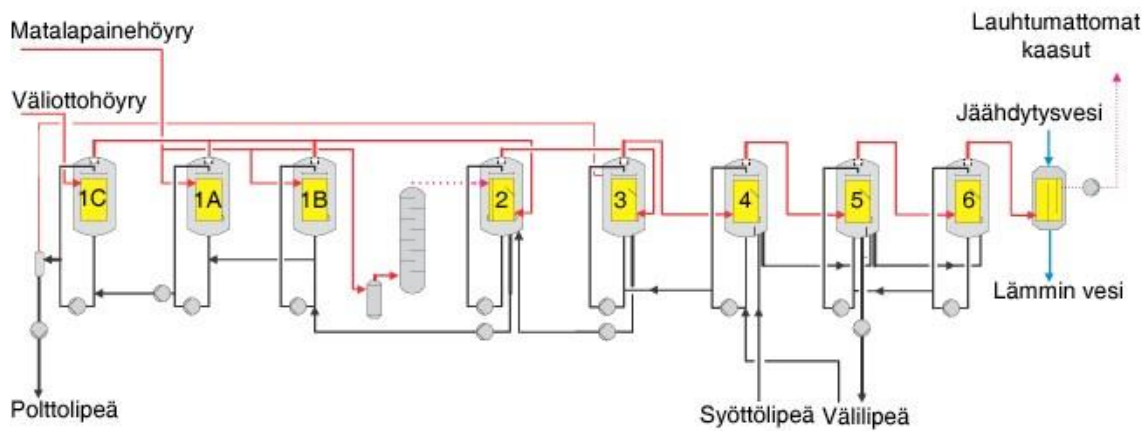
Lipeäkierrrossa sellumassan valmistuksessa käytettävä keittoliuos eli valkolipeän uudelleen regeneroidaan. Lipeäkierrrossa on neljä osaprosessia: keitto, haihdutus, soodakattila ja kaustisointi. (Knowpulp 2011.)

### 2.2.1.1 Haihduttamo

Mustalipeän käsittelyn päätehtävät ovat keittokemikaalien talteenotto sekä puusta liuenneet orgaanisen aineen sisältämän energian hyödyntäminen. Massan pesussa eroteltu jäteliemi pumpataan eteenpäin haihduttamolle. Haihduttamon tarkoituksena on tuottaa soodakattilalle kelpavaa polttolipeää. Tämä tarkoittaa mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden nostamista noin 16 %:sta polttolipeän vaatimaan noin 60–80 %:iin. Haluttu polttolipeän kuiva-ainepitoisuus riippuu sellutehtaasta, moderneissa 2000-luvulla rakennetuissa talteenottolaitoksissa pyritään pääsemään noin 80 %:n kuiva-ainepitoisuuksiin, kun taas vanhemmissa laitoksissa kuiva-ainepitoisuus jää noin 70 %:iin. (Knowpulp 2011.)

Haihduttamossa saadaan eroteltua mustalipeästä sivutuotteita kuten mäntyöljyn raaka-aine suopa, sekä tärpätti ja metanoli. Suovan erotus tapahtuu kahdessa osassa ensin heikkolipeässä, jolloin saadaan talteen noin puolet suovasta. Suopa liukenee hyvin matalakuiva-ainepitoiseen mustalipeään, joten loppuerotus tapahtuu niin sanotussa välilipeässä, jossa kuiva-ainepitoisuus on noin 25–35 %:a (Seppälä et al. 2005, s. 148.). Haihdutuksessa vapautuva metanoli otetaan talteen tiivistämällä se likaislauhteisiin. Metanoli erotetaan likaislauhteesta stripperissä, ja laitoksesta riippuen johdetaan suoraan polttoon tai varastoidaan. (Knowpulp 2011.)

Sulfaattisellutehtaan haihduttamo koostuu tyypillisesti viidestä seitsemään sarjaan kytketystä vaiheesta kuvan 2 mukaan. Monivaihehaihduttamon haihdutinyksiköt ovat vastavirtakytkennässä, jolloin kuumin höyry haihduttaa vahvinta mustalipeää. Haihdutinyksiköiden primäärihöyrypiirit ovat kytketty sarjaan, joten lämpötilaa ja painetta alentamalla saadaan käytettyä höyryn energia tehokkaasti hyödyksi. (Knowpulp 2011.)

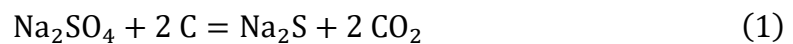


**Kuva 2.** 6-vaiheisen haihduttamon virtauskaavio. (Knowpulp 2011)

### 2.2.1.2 Soodakattila

Haihduttamolta mustaliipeä pumpataan eteenpäin polttoliipeänä eli noin 60–80 %:n kuiva-ainepitoisena mustaliipeänä poltettavaksi soodakattilalle. Soodakattilalla on kaksi päätehtävää prosessissa. Soodakattilassa polttoliipeän sisältämät rikki- ja natriumyhdisteet vapautuvat polttoliipeästä. Toinen päätehtävä on polttaa liennut puuaines ja tuottaa lämpöä. (Knowpulp 2011.)

Polttoliipeä ruiskutetaan kattilaan pisaroina. Liipeäpisaroista palaa orgaaninen aines ja samalla natriumyhdisteet reagoivat hapen kanssa muodostaen natriumkarbonaattia  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ja natriumsulfaattia  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Soodakattilan pohjalla on kemikaalikeko, jossa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pelkistyy natriumsulfidiksi  $\text{Na}_2\text{S}$  reaktioyhtälöiden 1 ja 2 mukaisesti. (Seppälä et al. 2005, s. 155-157)



Natriumsulfaatin pelkistymisen eli reduktion hyvyden mittana käytetään reduktioastetta, joka on määritetty yhtälön 1 mukaan. (Seppälä et al. 2005, s. 157).

$$\text{Reduktioaste(mooli - \%)} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (1)$$

Suolakeosta kemikaaliturha valuu liuottimeen, jossa sula liuotetaan laihavalkolipeään. Syntyneitä seosta kutsutaan värinsä mukaan viherlipeäksi. (Seppälä et al. 2005, s. 157). Taulukossa 1 on esitetty tyypillisen viherlipeäanalyysin tulos.

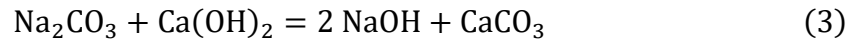
**Taulukko 1.** Viherlipeän rikki- ja natriumyhdistepitoisuudet (Knowpulp 2011.)

Yhdiste	Määrä [g/litra]
NaOH	18.8
Na <sub>2</sub> S	42.7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	134.9
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1.41
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.08
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.7

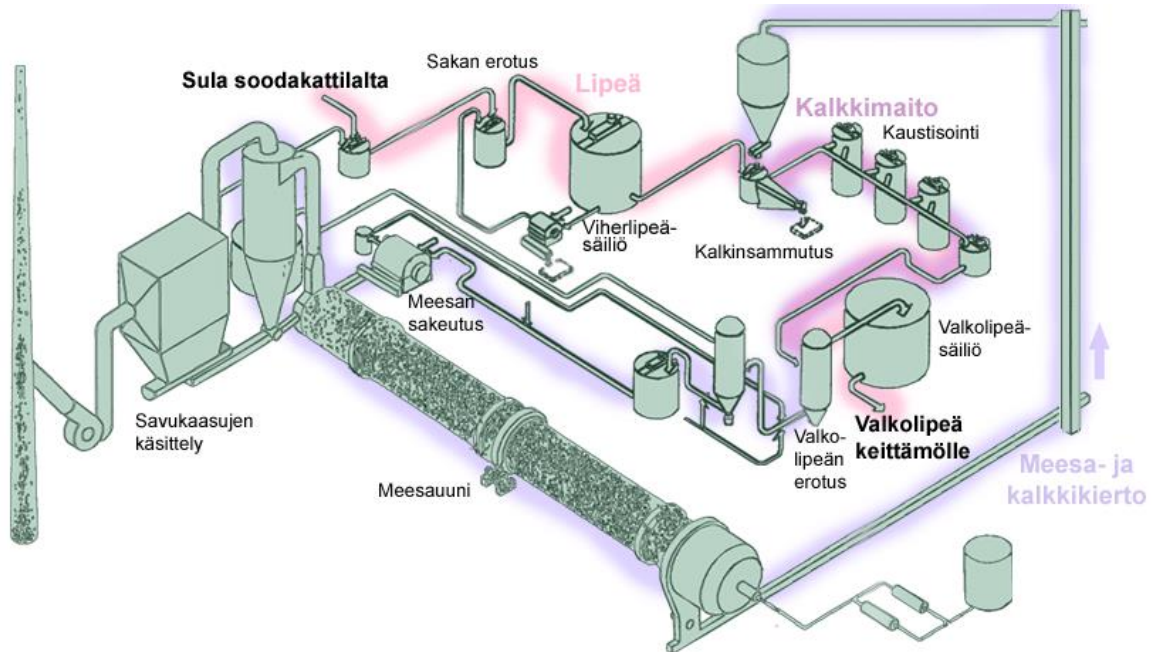
Soodakattilan toinen päätehtävä on ottaa talteen polttolipeän poltossa vapautuva energia. Polttolipeän lämpöarvo riippuu sen kuiva-ainepitoisuudesta, ja tyypillisesti sen kalorimetrinen lämpöarvo on noin 13–15 MJ/kg (Alakangas et al. 2016, s. 111). Soodakattilassa palavan polttolipeän lämpöenergia otetaan talteen kattilan vesi- ja höyryjärjestelmään, jossa sitä voidaan hyödyntää sähkön ja prosessihöyryn tuotannossa. (Knowpulp 2011.)

### 2.2.1.3 Valkolipeän valmistus

Valkolipeän aktiiviset keittokemikaalit ovat natriumsulfidi ja natriumhydroksidi, liuottimelta saatava viherlipeä sisältää vain tarvittavan määrän natriumsulfidia. Kaustisoinnin tarkoituksena on regeneroida valkolipeän natriumhydroksidipitoisuutta keittokemikaalille vaaditulle tasolle. Valkolipeän valmistuksessa on kaksi pääkomponenttia, jotka ovat viherlipeän sisältämä natriumkarbonaatti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ja sammutettu kalkki eli kalsiumhydroksidi Ca(OH)<sub>2</sub>. Reaktioyhtälössä 3 nähdään kaustisointireaktio. (Knowpulp 2011.)



Kuvassa 3 on esitetty valkolipeän valmistuksen kemikaalikierto.



**Kuva 3.** Valkolipeän valmistuksen osaprosessit. (Knowpulp 2011)

Raakaviherlipeä sisältää huomattavan määrän sakkaa, joka on poistettava ennen kaustisointireaktiota. Moderneissa tehtaissa sakan poisto hoidetaan suodattamalla niin sanotulla X-Filterillä. Suodattimen jälkeen viherlipeä on valmiina kaustisointia varten. (Knowpulp 2011.)

Kaustisointireaktiossa tarvittava kalsiumhydroksidi eli sammutettu kalkki valmistetaan poltetusta kalkista eli kalsiumoksidista CaO sen reagoiessa veden kanssa reaktioyhtälön 4 mukaan. Reaktio tapahtuu kalkin sammuttimessa, jossa poltetu kalkki ja viherlipeä syötetään samaan säiliöön ja ne sekoitetaan. (Knowpulp 2011.)



Sammutettu kalkki reagoi välittömästi viherlipeän natriumkarbonaatin kanssa, jolloin tapahtuu reaktioyhtälön 3 mukainen reaktio. Reaktion tasapainotilan saavuttaminen vaatii aikaa, tämän takia reaktiota jatketaan sarjassa olevissa kaustisointisäiliöissä, joiden

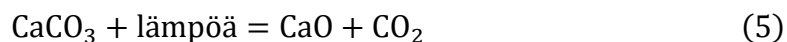
viipymääjäksi on mitoitettu n. 2–3 tuntia. Viimeisen kaustisointisäiliön jälkeen kalkkimaito pumpataan valkolipeän erotukseen, joko selkeytykseen tai suodatukseen (Knowpulp 2011). Taulukossa 2 on esitetty tyypillisen valmiin suodatetun valkolipeän rikki- ja natrium yhdisteiden pitoisuudet.

**Taulukko 2.** Valkolipeän rikki- ja natriumyhdisteiden pitoisuuksia (Knowpulp 2011.)

Yhdiste	Määrä [g/litra]
NaOH	88.2
Na <sub>2</sub> S	41.8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40.3
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.1
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.99
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5

### 2.2.2 Kalkkikierto

Valkolipeän valmistuksessa tarvittava kalsiumhydroksidin valmistus vaatii oman niin sanotun kalkkikierron, joka on nähtävissä kuvassa 3. Kalkkikierron tarkoituksena on kierrättää kaustisoinnin sivutuotteena syntyvä kalsiumkarbonaatti CaCO<sub>3</sub> eli meesa uudelleen käytettävään muotoon poltetuksi kalkiksi. Meesa poltetaan meesauunissa. Palamisreaktio on esitetty reaktioyhtälössä 5. (Knowpulp 2011.)



Meesa erotetaan viimeisen kaustisointisäiliön jälkeen kalkkimaidosta samassa yhteydessä kuin valkolipeä. Meesa muodostaa veden kanssa seoksen, jonka tyypillinen kuiva-ainepitoisuus on erotuksen jälkeen 25–30 %. Ennen polttoa meesasta poistetaan meesasuodattimessa epäpuhtaudet ja samalla kuiva-ainepitoisuutta nostetaan halutulle tasolle eli noin 75–80%:iin. (Knowpulp 2011.)

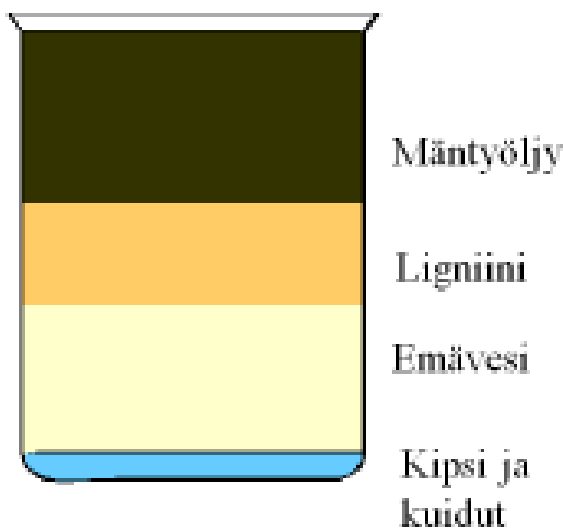
Yhtälössä 5 esitetty meesan palamisreaktio vaatii korkean yli 850 °C lämpötilan tapahtuakseen, mutta käytännössä meesauunin lämpötila on tyypillisesti noin 1100 °C. Meesauunissa käytetään polttoaineena tyypillisesti öljyä tai maakaasua, näiden lisäksi



voidaan käyttää sellutehtaan prosessien sivuvirtoina syntyviä aineita kuten mäntyöljyä, hajukaasuja sekä metanolia. Polton jälkeen valmis poltettu kalkki jäädytetään ja varastoidaan meesakalkkisiiloon. (Knowpulp 2011.)

### 2.2.3 Mäntyöljykeittäjä

Mäntyöljyn keittoprosessi koostuu kolmesta osasta: palstoituksesta, pesusta ja kuivatuksesta. Palstoituksessa raakamäntyöljyn raaka-aineena käytettävä suopa käsitellään pääsääntöisesti rikkihapolla  $H_2SO_4$ , vaihtoehtoisesti voidaan käyttää klooritehtaan jätehappoa tai natriumbisulfaattia  $NaHSO_4$  (Tikka 2008, s.376). Tällöin happo muuntaa rasva- ja hartsihapojen suolat erilaisiksi hapoiksi. Näihin happoihin liukenee myös muita orgaanisia yhdisteitä, joista on muodostunut raakamäntyöljyä. Palstoituksessa siis muodostuu mäntyöljyä, ligniiniä, emävetä ja kipsiä sekä kuitua. Tuotteet muodostavat kuvan 4 mukaisen neljän faasin seoksen, josta mäntyöljy on helppo erotella muista faaseista. (Knowpulp 2011, Södervik 2015.)



**Kuva 4.** Raakamäntyöljyn valmistuksessa syntyvän seoksen faasit. (Muokattu kohteesta Södervik 2015, s. 41.)

Raakamäntyöljystä voidaan tislaamalla erotella eri jakeet, kuten mäntyrasvahappo ja mäntyhartsi. Näistä voidaan jatkojalostaa esimerkiksi alkydihartseja maaliteollisuuden tarpeeseen sekä mäntysaippuaa. Suomessa UPM Kymmene Oyj on aloittanut

raakamäntyöljyn jalostamisen biodieseliksi ja naftaksi (UPM 2018). Itse sulfaattiselutehtaalla raakamäntyöljyä voidaan käyttää meesauunin polttoaineena. (Tikka 2008, s. 176, 379.)

Mäntyöljyn palstoituksessa syntyvä emävesi koostuu natriumsulfaatista, joka muodostuu, kun hapon sulfaatti-ionit reagoivat suovan sisältämään natriumin kanssa sekä reagoimattomasta haposta. Emäveden sisältämät kemikaalit otetaan talteen neutraloimalla ne valkolipeällä ja palauttamalla ne mustalipeään sekaan haihduttamossa. (Södervik 2016, s.41.)

### 3 RIKKI-NATRIUMTASE

Rikki-natriumtasetta seurataan tuotannon toimivuuden sekä tuotannon kustannusten takia. Sellutehtaan käynnin kannalta on tärkeää tuntea rikki-natriumtase, sillä se vaikuttaa sulfiditeettiin. Sulfiditeetillä ja muilla taulukossa 3 esitetyillä prosessikemikaalien laatua kuvaavilla suureilla on vaikutusta hakkeenkeittoaikaan, sellun laatuun ja syntyviin päästöihin. Tasetta voidaan ajatella prosessista poistuvan ja lisääntyvän rikin ja natriumin avulla. (Andersson 2014, s.11)

Modernilla sellutehtaalla pyritään suljettuun kemikaalikiertoon, kuitenkin prosessissa tapahtuu kemikaalihäviöitä ja prosessiin tulee yhdisteitä raaka-aineiden mukana, jotka vaikuttavat kemikaalitasapainoon. Sellutehtaan kemikaalitasapainoa seurataan rikki-natriumtaseen avulla. Tehtaan rikki-natriumsuhde pyrkii asettumaan tasapainoon, ja tällöin rikkipitoisia yhdisteitä haihtuu enemmän prosessin eri osissa. Tasetta seurataan valkolipeän koostumuksesta, yleisimpänä suurena käytetään sulfiditeettiä. Sulfiditeetti kertoo natriumsulfiitin suhteen koko aktiivialkalipitoisuuteen. Kuitenkaan prosessin ohjaamiseen ei voida käyttää pelkästään sulfiditeettiä, esimerkiksi kaustisoitumisasteen pudotessa voi sulfiditeetti nousta, mutta rikki-natriumtase pysyy vakiona. (Tikka 2008, s.124-128.) Rikki-natriumtaseen kannalta tärkeimmät suuret on esitetty taulukossa 3.

**Taulukko 3.** Prosessikemikaalien laatua kuvaavat suuret (Seppälä et al. 2005, s.164; Tikka 2008, s. 128.).

Suure	Yhtälö	Selite
Total titratable alkali, TTA [g/l]	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{NaCO}_3$	Natrium yhdisteiden pitoisuus valkolipeässä
Aktiivialkali pitoisuus, AA [g/l]	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$	Aktiivisten keittokemikaalien määrä
Tehollinen alkali, EA [g/l]	$\text{NaOH} + 1/2 \text{Na}_2\text{S}$	
Sulfiditeetti [%]	$\text{NaS} / (\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH})$	Natriumsulfiitin osuus aktiivialkalista
Kaustisoitumisaste [%]	$\text{NaOH} / (\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3)$	Kaustisoitumisreaktion tehokkuus
Reduktioaste [%]	$\text{NaS} / (\text{NaS} + \text{Na}_2\text{SO}_4)$	Soodakattilassa tapahtuvan reduktion tehokkuus

Soodakattilassa tapahtuva reaktioyhtälöiden 1 ja 2 mukainen reduktio ei ole täydellinen vaan reduktioaste on tyypillisesti 90–95 %. (Hupa 2015, s. 2.)

### **3.1 Rikin ja natriumin häviöt ja lisääntyminen prosessissa**

Natriumia lisätään prosessiin niin sanottujen make-up-kemikaalien mukana. Natriumia tuodaan prosessiin natriumhydroksidina ja natriumsulfaattina. Rikkiä tulee prosessiin happidelignifointi- ja valkaisuvaiheen kemikaalien mukana, mäntyöljykeittämöllä suovan palstoitukseen käytetystä rikkihaposta sekä klooridioksidireaktorista. Lisäksi hakkeen mukana prosessiin tulee rikkiä ja natriumia (Andersson 2014, s. 12).

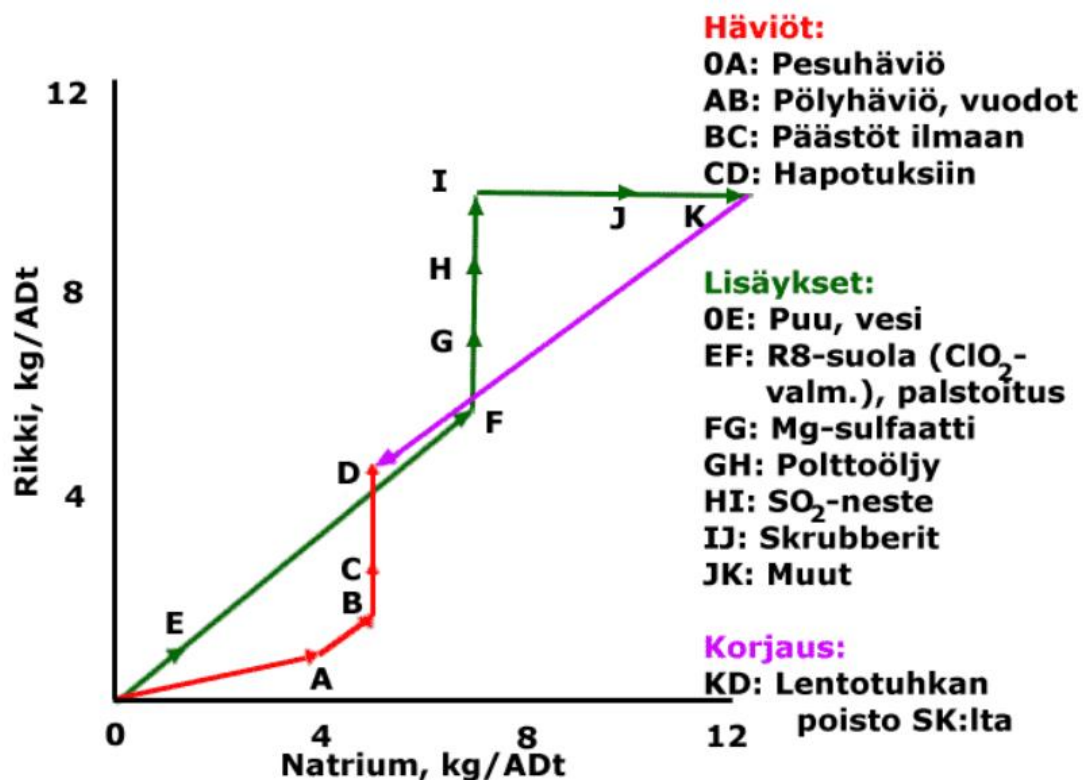
Rikkiä ja natriumia poistuu prosessista ruskean massan pesuhäviöinä sekä niin sanotuissa liemihäviöissä. Soodakattilan savukaasujen mukana rikki ja natriumyhdisteitä, pääasiassa natriumsulfaattia kulkeutuu sähkösuodattimelle eli ESP:lle (electrostatic precipitator), jossa arvokkaat yhdisteet pyritään ottamaan talteen ja palauttamaan polttoliipeän mukana takaisin kattilaan (Andersson 2014, s.12). Pääosin rikkiä poistuu hajukaasuina sekä soodakattilan ja meesauunin savukaasujen mukana. Taulukossa 4 on esitetty rikin ja natriumin häviöt sekä lisääntyminen prosessiin eri lähteistä. Rikki-natriumtaseenn kannalta haasteellisempia häviöitä ovat kaasumaiset päästöt, joissa rikkiä poistuu suhteessa enemmän kuin natriumia. Moderneissa tehtaissa on kuitenkin panostettu savukaasujen puhdistamiseen ja hajukaasujen talteenottoon, jolloin kaasumaiset päästöt eivät ole nykyään niin suuri ongelma. (Knowpulp 2011.)

**Taulukko 4.** Rikin ja natriumin lisäys- ja häviömäärät. (Knowpulp 2011.)

<b>Lisäys</b>	<b>S(kg/ADt)</b>	<b>Na(kg/ADt)</b>
Puu ja vesi	0.5	0.5
MgSO <sub>4</sub> happivaiheeseen	0.53	-
Meesauunin polttoöljy	1	-
Suovan palstoitus	3	-
CLO <sub>2</sub> :n valmistus	3	-
<b>Häviöt</b>		
Soodakattilapäästöt	0.47	0.16
Meesauunin päästöt	0.2	-
Kaustisoinnin päästöt	0.24	0.75
Laimeat hajukaasut	0.5	-

### 3.2 Rikki-natriumtaseen säätäminen

Rikki-natriumtasapainon säädöllä vaikutetaan samalla tehtaan lipeävarantoihin. Tasapainoa voidaan säätää sekä kemikaalilisäyksin että poistamalla kemikaaleja kierrosta. Tasetta voidaan hahmottaa vektoridiagrammin avulla, johon merkitään kunkin vaiheen häviöt ja josta saadaan natriumin ja rikin lopullinen kokonaishäviö. Kuvassa 5 on esitetty modernin tehtaan rikki-natriumtaseen vektoridiagrammi. Rikki-natrium-suhteen pitämiseksi vakiona on taseiden oltava yhtä suuret. (Knowpulp 2011.)



**Kuva 5.** Rikki-natriumtaseen vektoridiagrammi modernissa sellutehtaassa. (Muokattu kohteesta Knowpulp 2011.)

Nykyisin etenkin pohjoismaisissa sellutehtaissa sulfiditeetti on korkea verrattuna muualla sijaitseviin sellutehtaisiin. Kuvasta 5 huomataan, että kyseisen tehtaan kemikaalikiertoon tulee ilman korjausta liikaa rikkiä ja natriumia, mikä tarkoittaisi sulfiditeetin nousua ilman korjaavia toimenpiteitä. Perinteisesti sulfiditeettiä säädetään poistamalla lentotuhkaa kierrosta, jolloin lentotuhkan sisältämä natriumsulfaattia eli Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> poistuu kierrosta, ja sulfiditeetti laskee. Samalla kemikaalikierron poistuu ei-toivottuja aineita, kuten klooria ja kaliumia. Liiallisen lentotuhkan poiston takia voidaan joutua tilanteeseen, jossa natriumia on lisättävä prosessiin make-up-kemikaaleilla (Andersson 2014, s.13.). Nykyisissä sellutehtaissa rikin talteenotto on niin tehokasta, että sitä ei käytännössä jouduta lisäämään prosessiin. (Knowpulp 2011.)

## **4 HAJUKAASUJEN KÄSITTELY MODERNEISSA SELLUTEHTAISSA**

Sellutehtaiden tavoite pitää kemikaalihäviöt pieninä on vähentänyt vuosien saatossa rikin eri yhdisteiden häviöitä. Tavoite tarkempaan rikin hallintaan tulee tiukentuneista ympäristöluvista, joissa rajoitetaan sellutehtaiden päästöjä. Ympäristöluvista kerrotaan selkeästi haisevien rikkipäästöjen eli TRS (Total Reduced Sulphur) raja-arvo. Raja-arvot määritetään sellutehtaiden parhaan mahdollisen teknologian eli BAT (best available technology) –asiakirjoissa (Pöyry 2015). Nykyaikaisella hajukaasujen käsittelyjärjestelmällä on parannettu selvästi sellutehdas paikkakuntien viihtyisyyttä, sillä teknologian ja lainsäädännön kehittyessä on päästy suurimmaksi osaksi eroon sellutehdas paikkakuntien ominaishajusta (Suhr et al. 2015, s. 294.).

Kappaleessa käsitellään yleisesti hajukaasujen koostumuksia ja mistä niitä kerätään. Aiheen rajauksen vuoksi ei ole mahdollisuutta tarkempaa tarkasteluun hajukaasujen syntymekanismeista. Sulfaattisellutehtaalla muodostuvat lauhtumattomat kaasut eli Non-Condensable Gas (NCG) on jaoteltu kahteen osaan niiden räjähdysrajojen avulla. Laimeat hajukaasut eli Diluted Non-Condensable Gas (DNCG) ovat räjähdysrajan alapuolella ja väkevät hajukaasut eli Concentrated Non-Condensable Gas (CNCG) ovat räjähdysrajan yläpuolella. DNCG:lle ja CNCG:lle on olemassa omat keräysjärjestelmät, jotta ne eivät sekoittuisivat, jolloin seoksen koostumus voisi olla räjähdysrajojen sisällä (Lipponen 2016, s. 12.). Lähteestä riippuen hajukaasuiksi on myös luokiteltu esimerkiksi liuottajan ja sekoittajan hönkäkaasut, nestemäinen metanoli ja nestemäinen tärpätti (Heinola et al. 2013, s. 3.).

### **4.1 Laimeiden hajukaasujen keräysjärjestelmä**

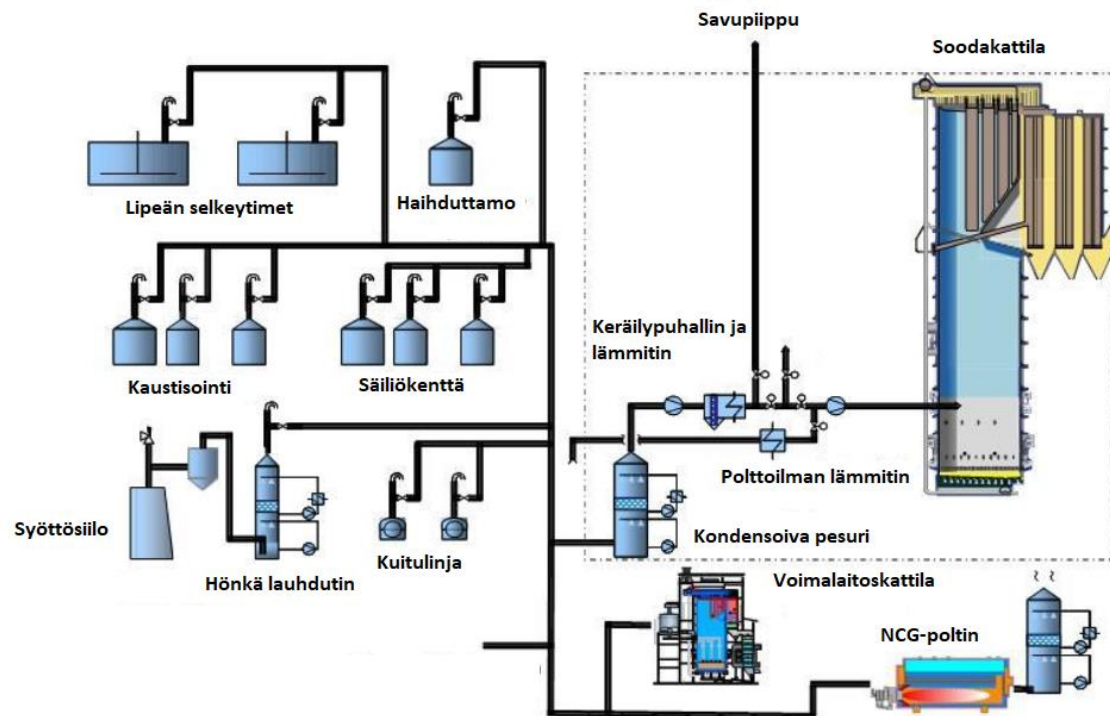
Laimeita hajukaasuja ei lasketa polttoaineiksi, sillä ne koostuvat pääasiassa ilmasta ja vesihöyrystä. Kemikaalilain mukaan ne ovat kuitenkin haitallisia aineita, joten laimeiden hajukaasujen keräysjärjestelmä tulee olla asetusten mukainen. Laimeiden ja väkevien hajukaasujen rajana pidetään 0,5 kgS/ADt. Raja-arvoa pienemmän pitoisuuden omaava hajukaasu on laimeata hajukaasua. Taulukossa 5 on esitetty tyypillisiä laimeiden hajukaasujen syntypaikkoja ja niiden määriä. (Heinola et al. 2013, s. 19-20.)

**Taulukko 5.** Laimeiden hajukaasujen (DNCG) syntymisosastoja ja niiden määriä. (Heinola et al. 2012, s. 20.)

<b>Sellutehtaan osasto</b>	<b>kg S/ADt</b>	<b>Nm<sup>3</sup>/ADt</b>
Jatkuvatoimisen keiton höngät	0,1–0,5	100–400
Superbatch keiton höngät (evakuointi-ilma, paineettomien säiliöiden hönkä)	0,1–0,5	150–300
Kuitulinjan pesemön höngät	0,05–0,1	100–200
Mäntyöljykeittämön höngät	0,05–0,2	2–3
Säiliöhöngät, haihduttamo (ilmanpaineiset säiliöt)	0,1–0,4	20–30
Kaustistamo- ja meesauunialue	0,01–0,1	5–10
Yhteensä	0,1 –0,5	300 –400

Laimeiden hajukaasujen koostumus riippuu voimakkaasti niiden keräyskohteesta sekä eri tehtaiden välillä ne vaihtelevat. Kuitenkin niille yhteinen tekijä on pieni rikkikonsentraatio sekä suuri tilavuus. Tyypillisesti niiden ilmapitoisuus on alle 90 tilavuus-% ja vesipitoisuus lämpötilasta riippuen 7–12 til.-%. Laimeat hajukaasut käsitellään hönkäjähdyttimellä, jolloin niiden vesipitoisuus laskee huomattavasti. Laimeiden hajukaasujen käsittelyssä niiden konsentraatio on pidettävä räjähdysrajan alapuolella ja konsentraation nousu on estettävä. Tämän jälkeen niitä voidaan käsitellä kuin palamisilmaa. (Heinola et al. 2013, s. 20-21.)





**Kuva 6.** Laimeiden hajukaasujen keräysjärjestelmä. (Muokattu kohteesta Suhr et al. 2015, s. 295.)

Kuvassa 6 on esitetty laimeiden hajukaasujen käsittelyjärjestelmä, sekä vaihtoehtoiset laimeiden hajukaasujen käsittelytavat. Tyypillinen laimeiden hajukaasujen käsittelytapa on syöttää ne palamisilman mukana soodakattilaan, lisäksi ne on mahdollista syöttää voimalaitoskattilaan tai hajukaasukattilaan palamisilman mukana. Tärkeää laimeiden hajukaasujen poltossa on estää hajukaasujen lauhteen pääseminen tulipesään sekä pitää niiden vesihöyrykonsentraatio mahdollisimman pienenä. Tulipesässä laimeiden hajukaasujen sisältämät rikkiyhdisteet hapettuvat termisesti, jolloin niiden TRS-yhdisteet hapettuvat rikkidioksidiksi, joka on mahdollista saada talteen savukaasuista. (Heinola et al. 2013, s. 21; Dahl 2008, s. 123-124.)

## 4.2 Väkevien hajukaasujen keräysjärjestelmä

Väkeviä hajukaasuja voidaan pitää energiasisältönsä puolesta matalalämpöarvoisena polttoaineena. Käsittelyssä on noudatettava räjähtävien kaasujen poltosta annettuja määräyksiä ja suosituksia. Taulukossa 6 on esitetty väkevien hajukaasujen lähteitä,

keräyspaikkoja, niiden sisältämän rikin määriä sekä kaasujen tilavuuksia. Väkevät hajukaasut koostuvat suurimmaksi osaksi rikkiyhdisteistä, ammoniakista ja vedestä, mutta niissä on pieniä määriä muitakin yhdisteitä. Sisältönsä mukaan väkevät hajukaasut luokitellaan erittäin myrkyllisiksi, myrkyllisiksi tai palaviksi kaasuiksi. (Heinola et al. 2013, s. 34.)

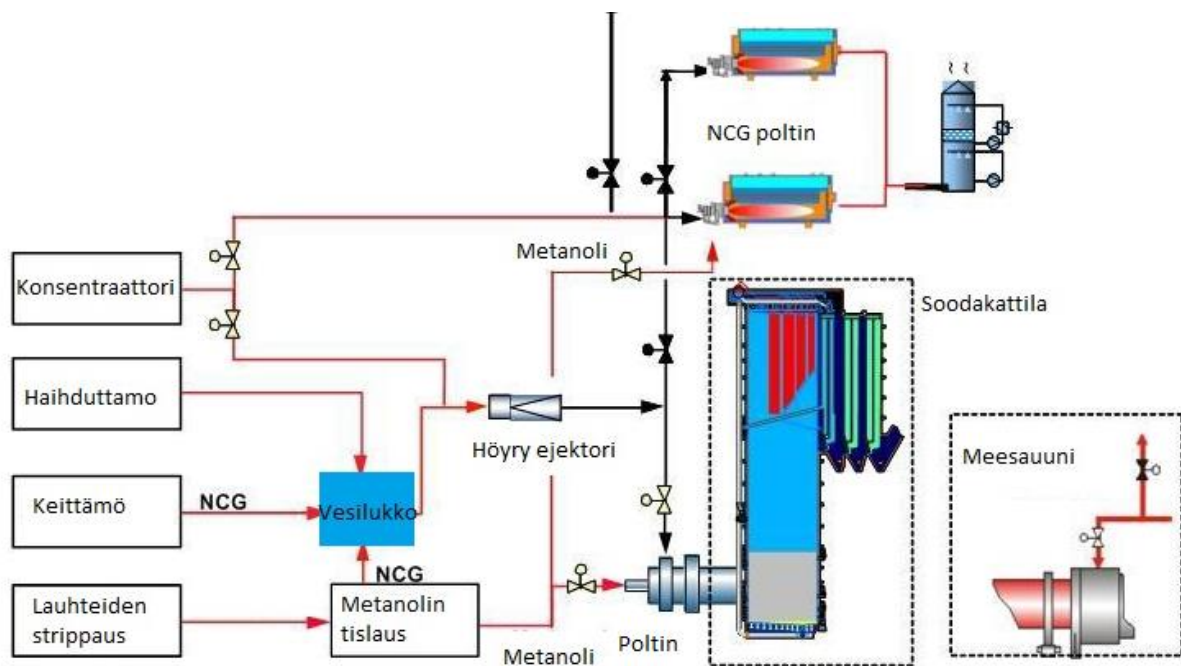
**Taulukko 6.** Väkevien hajukaasujen (CNCG) lähteitä ja niiden määriä. (Suhr et al. 2015, s. 245.)

Lähde	kg S/ADt	Nm <sup>3</sup> /ADt
Eräkeitto pusku	0,4–0,8	5,0–15,0
Eräkeitto kaasaus	0,1–0,2	1,0–3,0
Jatkuvakeitto	0,1–0,4	1,0–4,5
Stripperi	0,5–1,0	15,0–25,0
Haihduutamo	0,4–0,8	1,0–10,0
Metanolin käsittely	0,5–2,0	1,0–2,0
Mustalipeän lämpökäsittely	2,0–3,0	1,5–3,0
Konsentraattori	2,0–5,0	1,5–6,0
Yhteensä	2,0–5,0	3,0–40,0

Väkevät hajukaasut sisältävät rikkiä monissa eri yhdisteissä, nykyisin termistä hapettamista eli polttamista pidetään parhaana käytettävissä olevana tekniikkana TRS-yhdisteiden käsittelyssä. Polttaminen ei varsinaisesti vähennä TRS-päästöjä, vaan muuttaa ne helpommin käsiteltävään ja talteen otettavampaan muotoon rikin oksideiksi. (Dahl 2008, s. 123.)

Tyypillisesti väkevät hajukaasut ohjataan keräysjärjestelmästä poltettavaksi soodakattilalle, meesauunille tai hajukaasukattilalle. Väkevien hajukaasujen poltolla on aina oltava varajärjestelmä. Tyypillisesti ensisijainen järjestelmä on soodakattilalla poltto ja varalla on erillinen NCG-poltin, mutta myös meesauunilla tai NCG-polttimella poltto

voi olla ensisijainen järjestelmä. Osassa tehtaissa on myös käytössä erillinen hajukaasujen polttoon tarkoitettu soihtu varajärjestelmänä. Kuvassa 7 on esitelty järjestelmä, jossa ensisijaisena vaihtoehtona on joko soodakattila tai meesauuni ja varalla on NCG-poltin. (Suhr et al. 2015, s. 294-296, 300.)



**Kuva 7.** Yksinkertaistettu väkevien hajukaasujen keräysjärjestelmä. (Muokattu lähteestä Suhr, M et al. 2015, s.295.)

Soodakattilalla polton hyötyinä ovat väkevien hajukaasujen sisältämän energian hyödyntäminen ja rikkiyhdisteiden palauttaminen kemikaalikiertoon. Väkevien hajukaasujen polttaminen korkealla kuiva-ainepitoisuudella ajettavan soodakattilan tulipesässä ei nosta merkittävästi rikki päästöjä (Suhr et al. 2015, s. 294-296.). Heinolan mukaan soodakattilalla poltettaessa väkevät hajukaasut poltetaan tarkoitukseen suunnitellulla erillispolttimella. Poltin sijoitetaan kattilaan lipeäruiskujen alapuolelle, jolloin TRS-päästöt eivät kasva merkittävästi, mikäli polttolämpötila ylittää 900 °C:n lämpötilan. Vaihtoehtoisesti poltin voidaan sijoittaa lipeäruiskujen yläpuolelle, mikäli palamisvyöhykkeen lämpötila on yli 900 °C. (Heinola et al. 2013, s. 12, 38-39.)

Meesauunilla voidaan polttaa muun polttoaineen seassa väkeviä hajukaasuja, kuitenkin siten että maksimissaan 15 % polttoaineesta on väkeviä hajukaasuja. Väkevät hajukaasut

johdetaan höyryejektorilla meesauunille, joten niiden kosteuspitoisuus on korkea. Kosteus voi liian suurina pitoisuuksina pienentää liekin lämpötilaa sekä laskea meesapedin lämpötilan liian alhaiseksi, jolloin poltetun kalkin saanto pienenee. Meesauunissa osa hajukaasuista tai polttoaineista tulevista rikkiyhdisteistä reagoivat ensin rikkidioksidiksi SO<sub>2</sub>, jonka jälkeen SO<sub>2</sub> reagoi reaktioyhtälön 6 mukaan sammutetun kalkin CaO kanssa ja muodostuu kalsiumsulfaattia CaSO<sub>4</sub>, joka palautuu kemikaalikiertoon. Kuitenkin meesauunin lämpötilan ollessa yli 1000 °C kalsiumsulfaatti ei ole vakaa yhdiste, vaan osa siitä hajoaa takaisin rikin yhdisteiksi ja ne päätyvät meesauunien savukaasun mukana savukaasujärjestelmään. Meesauunin savukaasujärjestelmään voidaan asentaa sähkösuodattimen lisäksi kuvan 8 mukainen savukaasupesuri, jolla saadaan vähennettyä rikkipäästöjä ja samalla saadaan otettua rikkiä talteen (Tikka 2008, s. 178-179, Lipponen 2016.)



Väkevien hajukaasujen poltto voidaan tehdä omalla hajukaasukattilalla. Kattilan ideana on ottaa talteen väkevän hajukaasun komponenttien kemiallinen energia ja hapettaa termisesti rikin yhdisteet talteenotettavaan muotoon rikin oksideiksi. Rikin talteenottoon käytetään savukaasupesuria. Savukaasupesurilla saadaan kuumista savukaasuista talteen siihen sitoutunutta lämpöenergiaa, jolla voidaan tehdä tehtaalle tarvittaessa lämmintä vettä. Kuvassa 9 nähdään savukaasupesurin rakenne ja sen vaiheet. (Suhr et al. 2015, s. 299.)

Väkevien hajukaasujen käsittelyssä tulee olla niiden sisältämien palavien kaasujen takia erityisen varovainen. Keräyslaitteisto on oltava ilmatiivis, jolloin sinne ei vuoda ilmaa, mikä voisi muuttaa kaasun konsentraation räjähdysalueelle. Väkevien hajukaasujen siirtoon ei saa käyttää puhallinta, sillä puhaltimen käytössä on kipinöinti riski, josta voi seurata räjähdys. Väkevien hajukaasujen siirrossa on käytettävä ejektoria tai nesterengaskompressorina. (Heinola et al. 2013, s. 34, 43, 70.)

## **5 RIKIN TALTEENOTTO TEKNIIKAT JA PALAUTUMINEN KEMIKAALIKIERTOON**

Kappaleessa 4 käsiteltiin hajukaasujen keräily ja sivuttiin hieman rikintalteenottoa tekniikoita hajukaasuista. Tämän kappaleen tarkoituksena on esitellä periaatteita rikin hyödyntämisestä sekä kertoa niiden vaikutuksesta prosessiin. Osa tekniikoista on yleisessä käytössä ja osa puolestaan on vasta kehitteillä. Rikin talteenoton vaikutus tehtaan natrium-rikkitaseseen riippuu siitä, että voidaanko sillä korvata rikkipitoisia make-up-kemikaaleja, poistetaanko sitä prosessista vai otetaanko sitä talteen kemikaalikiertoon. Rikkipitoisien make-up-kemikaalien vähentäminen helpottaa rikki-natriumtasetta tehtailla, joissa haasteena on korkea sulfiditeetti, samoin rikin poistaminen prosessista. Muutoin rikin talteenotto voi jopa huonontaa rikki-natriumtasetta. Ympäristölainsäädäntö on velvoittanut sulfaattiselutehtaita pysymään luparajoissa rikkipäästöjen suhteen, joten on tarkoituksenmukaista hyödyntää kerätyt rikkiyhdisteet.

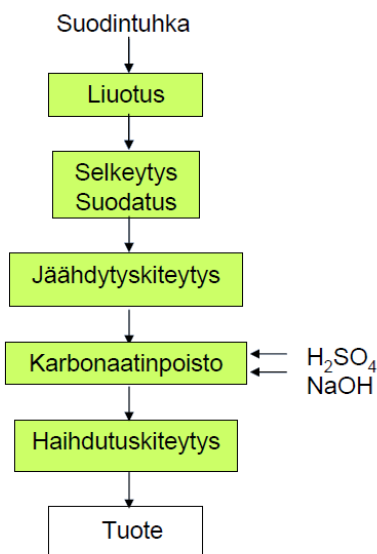
### **5.1 Soodakattilan sähkösuodattimen tuhkan hyödyntäminen**

Moderneissa sellutehtaissa hyödynnetään soodakattilan savukaasuista sähkösuodattimella (ESP) savukaasuista eroteltu lentotuhka sekoittamalla se haihduttamolle syötettävään mustalipeään. Sähkösuodattimen keräämä tuhka sisältää pääasiassa natriumsulfaattia  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tyypillisesti noin 10 % mustalipeän natriumista on peräisin sähkösuodattimelta erotetusta tuhkasta. Soodakattilan lentotuhkasta saadaan talteen myös huomattava määrä rikkiä. Rikin määrä lentotuhkassa on voimakkaasti riippuvainen soodakattilan tulipesän lämpötilasta. Soodakattilaa ajettaessa liian pienellä lämpötilalla höyrystyneen rikin määrä kasvaa voimakkaasti verrattuna optimilämpötilaan, jolloin myös lentotuhkassa on enemmän rikkiä. (Hupa 2015, s. 2, 4.)

Sähkösuodattimen tuhkan palauttaminen prosessiin tuo haasteita raaka-aineena käytettävän puun sisältämien kloridien ja kaliumin rikastuessa kemikaalikiertoon. Korkeat kloridi- ja kaliumipitoisuudet polttolipeässä aiheuttavat soodakattilassa korroosiota sekä tulipesän ja tulistimien likaantumista. Vanhanaikainen ratkaisu ongelmaan on poistaa kemikaalikierrosta sähkösuodattimelta tuhkaa saatavaa, jonka mukana myös ongelmalliset yhdisteet poistuvat prosessista. Ongelmana tässä lähestymistavassa ovat kemikaalihäviöt, joita joudutaan paikkaamaan make-up-

kemikaaleilla sekä likaisen tuhkan loppusijoittaminen. Moderneissa sellutehtaissa on käytössä AshLeach-järjestelmä, jonka avulla voidaan palauttaa tuhkassa oleva natriumsulfaatti prosessiin ja samalla puhdistaa tuhka kaliumista ja klorideista. Järjestelmässä tuhka liuotetaan veteen, jolloin oikeissa olosuhteissa pääosa natriumsulfaatista pysyy kiinteässä olomuodossa, kun taas suurin osa kaliumista ja klorideista liukenee veteen. Toinen vaihe on nesteen erottaminen kiinteästä jakeesta sentrifugoimalla. Tämän jälkeen kiinteä jae, joka sisältää sulfaattiselluprosessissa tarvittavaa natriumsulfaattia palautetaan haihduttamolle, ja neste jae johdetaan jäteveden puhdistukseen. (Knowpulp 2011.)

AshLeach-järjestelmä ei poista lentotuhkan poistamisen alkuperäistä syytä eli sulfiditeetin nousua. Perinteisessä tekniikassa suolan poistaminen on toteutettu liottamalla se veteen, joka johdetaan jätevedenpuhdistamolle. Vuosien ajan tämä on ollut ympäristöviranomaisien huomion kohteena. Ratkaisuksi on tutkittu suolan puhdistamista markkinoille kelpaavaksi raaka-aineeksi natriumsulfaatiksi  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Tutkimuksissa on löydetty mahdollinen melko yksinkertainen prosessi natriumsulfaatin puhdistamiseksi, joka on esitetty kuvassa 8. Toisena vaihtoehtona on tutkittu sähkökemiallisia menetelmien soveltuvuutta natriumsulfaatin puhdistamiseksi. Taloudellisessa mielessä haasteita tuo natriumsulfaatin alhainen markkinahinta, kuljetus sekä potentiaalisten asiakkaiden vähäinen määrä (Sirén 2013, s. 5-6.). Suolan myyminen ulos tehtaalta voisi olla ratkaisu muutamien tehtaiden natrium-rikkitaseeseen, mutta markkinoiden pienehkö koko rajoittaa sen laajamittaista käyttöä. (Siren 2009.)



**Kuva 8.** Soodakattilan sähkösuodatin tuhkan puhdistusprosessi puhtaaksi natriumsulfaatiksi. (Sirén 2009.)

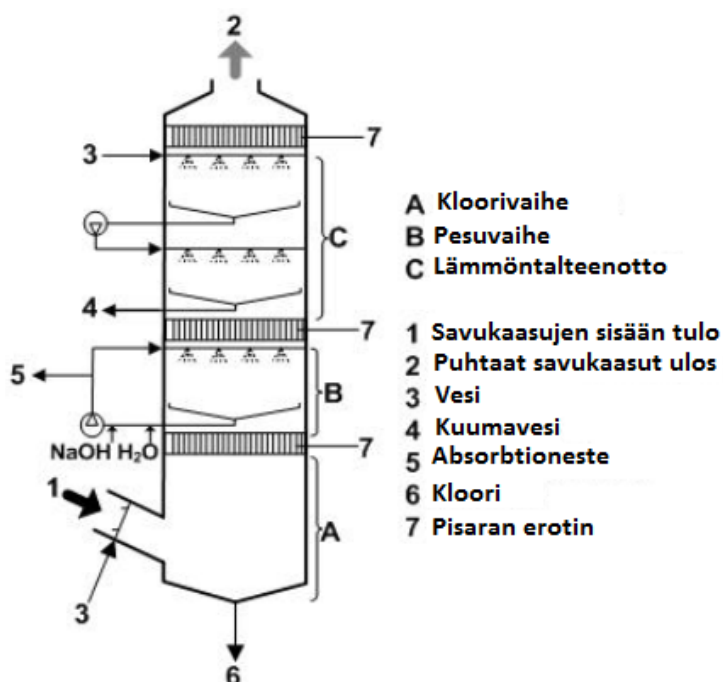
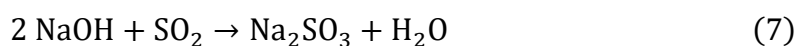
## 5.2 Savukaasupesurien käyttö rikin talteenotossa

Metsäteollisuudessa on yleisesti käytössä erilaisia savukaasupesureita rikkidioksidin sekä muiden saasteiden erottamiseen savukaasuista. Erityisesti hajukaasujen poltton käytettävien kattiloiden savukaasujärjestelmässä on syytä olla savukaasupesuri, sillä se vähentää rikkipäästöjä huomattavasti. Savukaasupesureita on asennettu soodakattiloiden, meesauunien ja erillisten hajukaasukattiloiden savukaasujärjestelmiin. Lisäksi se vähentää pienhiukkaspäästöjä, joka on etenkin meesauunin yhteydessä hyödyllistä. Selluteollisuuden sopivia savukaasupesureita on monen tyyppisiä: kuiva-, puolikuiva-, märkä- tai venturisavukaasupesuri. Kuitenkin selluteollisuudessa on pääasiassa käytössä märkäsavukaasupesureita, sillä ne kykenevät vähentämään rikkipäästöjä jopa 90–95 % savukaasujen rikkipitoisuudesta. (Dahl 2008, s. 132-134.). Savukaasupesuri investoinnista tekee kuitenkin taloudellisesti järkevän sen lämmöntalteenottopotentiali. (Suhr et al. 2015, s. 307-308.)

### 5.2.1 Soodakattilan savukaasupesuri

Tyypillisesti soodakattilan savukaasujärjestelmässä on sähkösuodatin sekä mahdollisesti kuvan 8 tyyppinen savukaasupesuri. Päästöjen takia soodakattila voi tarvita

savukaasupesuria, jos sitä ajetaan pienellä mustalipeän kuiva-ainepitoisuudella tai jos sitä ajetaan mitoitustaan suuremmalla kuormalla. Tyypillinen soodakattilan savukaasupesuri on kolmivaiheinen. Ensimmäisessä vaiheessa (kuvassa 8 alue A) kloori erotetaan savukaasuista kylmän veden avulla, jolloin saadaan vähennettyä klooripäästöjä 60 – 70 %. Toinen vaihe on rikkidioksidin pesuvaihe, jossa savukaasujen joukkoon ruiskutetaan natriumhydroksidia tai hapetettua valkolipeää, jolloin muodostuu reaktioyhtälön 7 mukaisesti natriumsulfiittia. Muodostunut natriumsulfiitti-vesiliuos johdetaan yleensä takaisin kaustisointiin. Kolmas vaihe on lämmöntalteenottovaihe. (Suhr et al. 2015, s. 307.)



**Kuva 9.** Tyypillisen soodakattilalla käytetyn savukaasupesurin rakenne. (Muokattu lähteestä Suhr et al. 2015, s. 249.)

### 5.2.2 Hajukaasukattilan savukaasupesuri

Väkevien hajukaasujen käsittely hajukaasukattilalla ei itsessään vähennä rikkipäästöjä, vaan muuttaa TRS-yhdisteet helpommin talteenotettavaan muotoon esimerkiksi



rikkidioksidiksi. Tämän takia hajukaasukattilan savukaasujärjestelmään kuuluu osaksi märkäsavukaasupesuri. Pesurin rikintalteenotto perustuu natriumhydroksidi absorptioon, jossa rikkidioksidi reagoi natriumhydroksidin kanssa reaktioyhtälön 8 mukaan (Zhang 2014, s. 6456.). Pesurissa voidaan käyttää natriumhydroksidin lisäksi hapettua valkolipeää pesukemikaalina (Suhr et al. 2015, s. 299.).



Hajukaasukattilajärjestelmässä syntyneitä natriumbisulfiitteja eli natriumvetysulfiittia voidaan käyttää tehtaanomissa prosesseissa esimerkiksi pH:n hallinnassa. Kemikaalilla voidaan korvata kuitulinjan valkaisuvaiheen aktiivisen kloorin pelkistyksessä käytettävää kaupallista SO<sub>2</sub>-pitoista kemikaalia (Väisänen 2013, s. 17.). Natriumbisulfiitin käyttö tehtaan omissa prosesseissa ei auta natrium-rikkitasetta, ellei sillä voida korvata make-up-kemikaaleja. Natriumbisulfiitin suurin ongelma on kohtalaisen korkea pH happamaksi liuokseksi, yli 5, joka rajoittaa sen käyttöä pH:n hallintaan sellutehtaan eri prosesseissa (Chenne et al, 2018, s. 3.) Kuitenkin natriumbisulfiitilla on olemassa pienet markkinat, jolloin sitä voidaan tehdaskohtaisesti mahdollisesti myydä ulos. Tällöin kemikaalitaseesta saadaan poistettua natriumia ja rikkiä, mikä laskee sulfiditeettia.

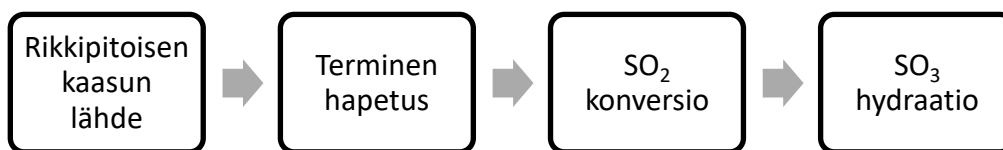
### 5.3 Rikkihapon valmistus hajukaasujen rikistä sulfaattisellutehtaalla

Nykyinen kehityssuunta kohti mahdollisimman suljettua kemikaalikiertoa sulfaattisellutehtailla on mahdollistanut uusien tekniikoiden kehittämisen ja käyttöönoton teollisessa mittakaavassa. Muilla teollisuuden aloilla on ollut jo vuosikymmeniä omien prosessien yhteydessä toimivia pienen mittakaavan rikkihappotehtaita, mutta sellutehtaiden yhteydessä ne eivät ole yleistyneet. Rikkihappotehdasta sulfaattisellutehtaan yhteydessä on testattu Ruotsissa 1990-luvun lopulla (Valeru et al. 2000, s. 8-11.). Vasta vuonna 2017 Metsä Fibre on ottanut käyttöön suuren mittakaavan laitteiston Äänekosken sellutehtaallaan. Sellutehtaalla rikkihapolla on useita käyttökohteita, joista tärkein on mäntyöljyn palstoitus, mutta lisäksi sitä on mahdollista käyttää valkaisukemikaali kloorioksidin ClO<sub>2</sub> valmistuksessa, lisäveden valmistuksessa, kuitulinjojen pH:n hallinnassa. Tulevaisuuden käyttökohteena on ligniinin erottaminen mustalipeästä. (Metsä Fibre 2017.) Sulfaattisellutehtaan hajukaasuista valmistetulla rikkihapolla voidaan vähentää make-up-kemikaalina tuodun rikkihapon määrää, jolloin

se auttaa rikki-natriumtaseen hallintaa. Rikki-natriumtaseen parempi hallinta puolestaan vähentää soodakattilan lentotuhkan poistamistarvetta, jolloin voidaan vähentää natriumtasapainon ylläpitämiseksi lisättävän make-up natriumhydroksidin määrään. Make-up-kemikaalien eli ostetun rikkihapon ja natriumhydroksidin määrää vähentämällä saadaan merkittäviä säästöjä kemikaalikustannuksissa (Chenne et al. 2018, s. 6.).

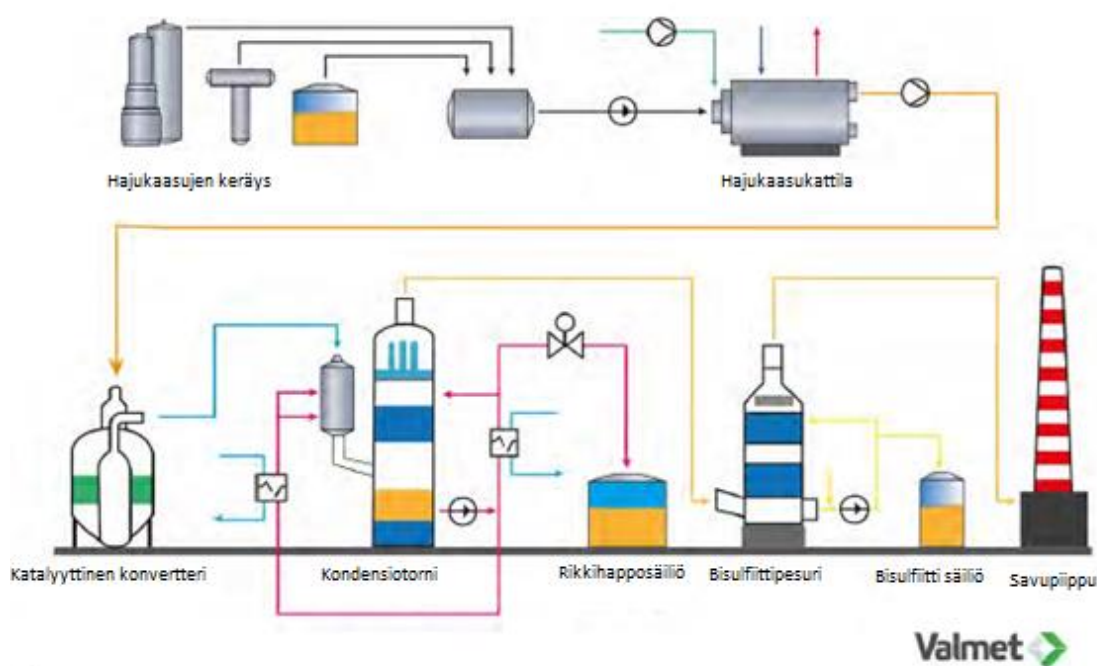
### 5.3.1 Rikkihapon valmistus

Sulfaattisellutehtaan monissa rikkihapon käyttökohteissa, kuten mäntysuovan palstoituksessa, valkaisu laitoksen pH:n säädössä ja lisäveden valmistuksessa 55 – 60 %:n vahvuinen rikkihappo on riittävä. Rikkihapon valmistamiseen on olemassa monta teknologiaa, mutta ainakin eräs sulfaattisellutehtaan yhteyteen sopiva prosessi voidaan kuvata kuvien 10 ja 11 mukaisella Wet Contact Process:lla.



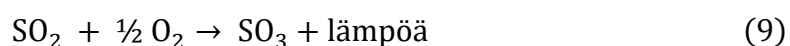
**Kuva 10.** Wet Contact Process:n päävaiheet (Almirall, 2009, s. 4-5.)

Prosessi koostuu kolmesta eri vaiheesta, jotka ovat palaminen hajukaasukattilassa, katalyyttisestä hapettaminen ja hydraatiosta. Wet Contact Process eroaa yleisimmin käytössä olevasta rikkihapon valmistusprosessista siten, että rikkipitoista kaasua ei tarvitse kuivattaa ennen prosessia.



**Kuva 11.** Periaatekuva Metsä Fibren Äänekosken sellutehtaan rikkihapon valmistusjärjestelmästä (Muokattu kohteesta Humalajoki et al. 2018, s. 2.)

Prosessin periaatteena on se, että olemassa on rikkidioksidin lähde. Sulfaattisellutehtaan tapauksessa rikkidioksidi tuotetaan polttamalla hajukaasuja hajukaasukattilassa. Kaasuseos jäädytetään tyypillisesti noin 400 °C lämpötilaan ennen katalyyttistä konvertertia. Katalyyttisessä konverterissa kaasumainen rikkidioksidi reagoi hapen kanssa katalyytin avustuksella reaktioyhtälön 9 mukaisesti ja muodostuu rikkitrioksidia  $\text{SO}_3$  (European Commission 2007, s. 151). Katalyyttinä voidaan käyttää esimerkiksi divanadiinipentoksidia  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Valeur et al. 2000, s. 7, 11). Kaasun lämpötila nousee eksotermisen reaktion myötä. Reaktion jälkeen rikkitrioksidi ja vesi voivat muodostaa rikkihappoa reaktioyhtälön 10 mukaisesti, ja mikäli lämpötila laskee liian alhaiseksi rikkihappo happo kondensoitua. Tämän takia prosessin hallinnassa on oltava erityisen tarkkana lämpötilan kanssa, muuten laitteisto altistuu voimakkaalle korroosiolle. (Chenne et al. 2018, s. 4.)



Savukaasu jäähdytetään haluttuun lämpötilaan ennen kondensiotornia. Hydraatio tapahtuu absorptiokolonissa, jossa rikkiatrioksidi reagoi kaasuseoksen kosteuden sekä lisätyn veden kanssa reaktio yhtälön 10 mukaisesti ja muodostaa rikkihappoa. Reaktio on eksoterminen, joten reaktoria on jäähdytettävä. Muodostuneen rikkihapon vahvuus riippuu hajukaasujen rikkipitoisuudesta, tyypillisesti muodostuneen rikkihapon väkevyys on noin 50–70 % (Chenne et al. 2018, s. 4). Vahvan rikkihapon valmistus vaatisi lisäksi kierrätysyksikköä, jolla saataisiin nostettua rikkihapon konsentraatio yli 90 %: n. (Valeur et al. 2000, s. 8.)



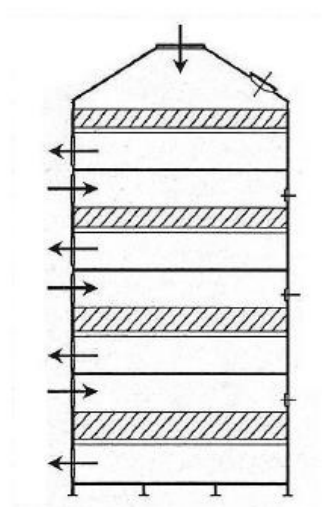
Valmis rikkihappo poistetaan konsentraatiotornin kierrosta ja jäähdytyksen jälkeen johdetaan happosäiliöön valmiina tuotteena. Valmetin ratkaisussa Metsä Fibren sellutehtaalla savukaasu johdetaan vielä puhdistettavaksi bisulfiittipesurille, jolloin savukaasusta poistetaan loppu rikki ja epäpuhtaudet ennen savupiippua. (Humalajoki et al. 2018, s. 2.)

### 5.3.2 Rikkihapon valmistuslaitteiston materiaalivalinnat

Rikkihapon valmistuslaitteiston materiaalivalinnat ovat haastavat, sillä rikkihapon valmistusprosessissa syntyy laimeaa rikkihappoliuosta. Laimea rikkihappoliuos syövyttää hiiliterästä huomattavasti voimakkaammin kuin väkevä rikkihappoliuos (Stress Engineering Services, s. 1-6). Hajukaasukattilan savukaasujen rikkidioksidipitoisuus on pieni, noin 2 %, mutta jo pieni määrä kondensoitunutta rikkihappoa saa aikaan nopeaa korroosiota. Etenkin ylös- ja alasajo tilanteissa, joissa prosessilaitteiston lämpötila on alle happopisteen, voi rakenteisiin aiheutua voimakasta korroosiota. Rikkihapon kastepiste on noin 135 °C. Ratkaisuna korroosio-ongelmiin teollisuus on kehittänyt muutamia ratkaisuja. Putken sisäpinnat voidaan pinnoittaa haponkestävällä polymeeripinnoitteella, putkisto voidaan varustaa puhdistuslaitteilla alasajo tilanteita varten sekä paljaiden metallipintojen lämpötilat pidetään yli happopisteen alasajotilanteissa (Stress Engineering Services, s. 1-2.).

Katalyyttinen konverteri on rakenteeltaan kuvan 12 mukainen, tyypillisesti pystysuora sylinterimäinen astia, johon on sijoitettu katalyyttikerroksia päällekkäin. Katalyyttipedin materiaalina voidaan käyttää suunnittelusta riippuen haponkestäviä keramiikkatiiliä,

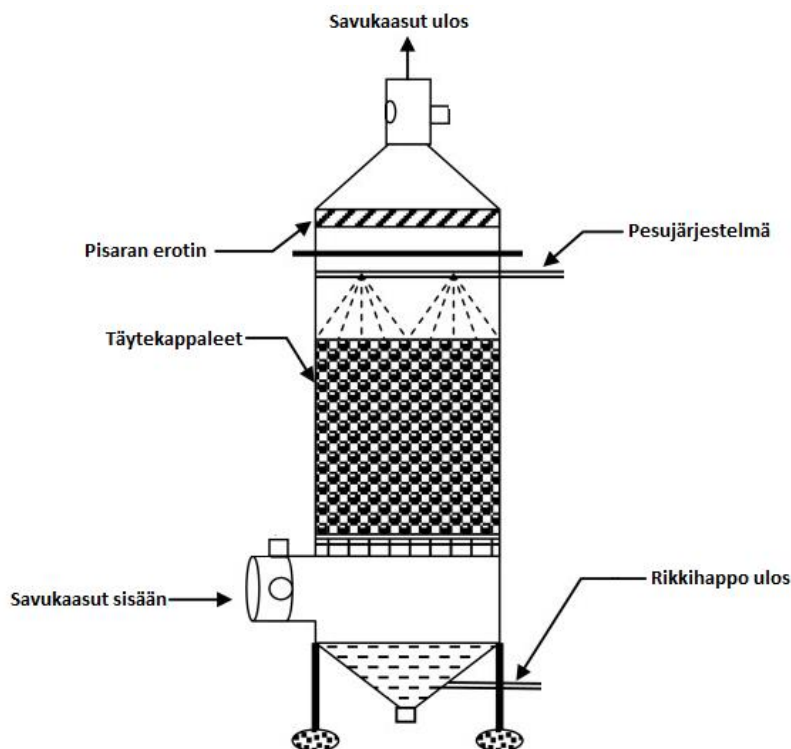
terästä tai ruostumatonta terästä. Nykyisin käytetään pääasiallisesti ruostumattomasta teräksestä valmistettuja konverttereja. Korroosion kannalta on erityisen tärkeää pitää katalyyttisen konvertterin jälkeinen kaasuseos happokastepisteen yläpuolella, sillä rikkiatrioksidi reagoi jo kaasuseoksen vesihöyryn kanssa reaktioyhtälön 11 mukaisesti ja reaktiotuotteena muodostuu rikkihappoa. Tiivistyessään rikkihappo aiheuttaa vakavaa korroosiota prosessilaitteistossa sekä muodostuu rikkihapposumua. (Almirall, 2009, s. 7.)



**Kuva 12.** Katalyyttisen konvertterin katalyyttipetirakenne ( Almirall, 2009, s. 12.)

Rikkiatrioksidin  $\text{SO}_3$  hydratoinnissa käytetään täytekappalekolonnia (kuva 13) jonka rakenne voidaan jakaa kolmeen osaan, jotka ovat yläosa, keskiosa ja alaosa. Rikkihapon valmistuksessa käytetyn täytekappalekolonnin toimintaperiaate on vastaava kuin savukaasupesurin. Kolonni on ruostumattomasta teräksestä valmistettu putkimainen astia. Kolonnin yläosasta savukaasut poistuvat, sekä yläosassa sijaitsee savukaasujen pesujärjestelmä. Pesujärjestelmän materiaalina on tyypillisesti valurauta tai ruostumaton teräs. Kolonnin yläosassa sijaitsee myös pisaranerotin, jonka tehtävä on erottaa happopisararat savukaasuista. Keskiosassa sijaitsee kolonnin täytekappaleet, joiden tehtävä on jakaa kaasun sekä muodostuneen rikkihapon virtaukset tasaisiksi, jolloin saadaan mahdollisimman paljon kontaktipinta-alaa. Keskiosassa tapahtuu kaasuseoksen sulfiitti-ionien reaktio veden kanssa. Täytekappaleet ovat haponkestävää keramiikasta valmistettuja pieniä kappaleita tai valmistettuja rakenteita. Alaosassa sijaitsee

savukaasujen tuloaukko sekä nesteenkerääjä, johon reaktiossa syntynyt happo kerääntyy. (Almirall 2009, s. 12-13.)



**Kuva 13.** Täytekappalekolonnin rakenne. (Muokattu kohteesta Jafari, M.J. et al, 2012, s. 2.)

Yleisesti rikkihappoa valmistaessa on oltava tarkkana materiaalivalintojen kanssa, etenkin katalyyttisen konvertterin jälkeisissä osissa. Laimea rikkihappo aiheuttaa voimakasta korroosiota metalleista, mutta toisaalta hapon kestävä materiaalit eivät kestä hyvin korkeita lämpötila. Laitteistossa on pyrittävä löytämään sopivat materiaalit ja ymmärrettävä, että korroosiota tapahtuu, jolloin järjestelmät voidaan suunnitella kunnossapidon näkökulmasta järkeviksi. (Chenne et al. 2018, s. 5.)

### 5.3.3 Rikkihapon säilytyksen materiaalivalinnat

Rikkihapon valmistuksessa ja käsittelyssä haasteena ovat laitteiston materiaalien valinta ja niiden korroosion kesto. Tyypillisesti väkevää rikkihappoa säilytetään hiiliteräksestä valmistetuissa säiliöissä, tällöin teräksen rauta reagoi hapon kanssa muodostaen pintaa suojaavan ferrosulfaatti kerroksen reaktioyhtälön 11 mukaisesti. (Reddy 2015, s. 45.)



Virtaava happo voi saada aikaan niin sanotun hydrogen grooving ilmiön, jossa rikkihapon reaktiossa raudan kanssa muodostuvat vetykuplat rikkovat ferrosulfaattikerroksen. Tällöin tapahtuu korroosiota ja ajan kanssa riskinä on putken kuluminen puhki. Esimerkkinä ilmiötä voidaan havaita rikkihapposäiliöiden tuloputkissa. (Reddy 2015, s. 45.)

Toinen tyypillinen korroosimuoto väkevän rikkihapon säilytyksessä on niin sanottu rajakerroksen korrosio. Rikkihaposta haihtuu rikkidioksidia, joka yhdessä ilmankosteuden kanssa muodostaa rikkihapoketta  $H_2SO_3$ . Rikkihapoke tiivistyy säiliön sisäpinnoille ja aiheuttaa korroosiota sen muissa rautaa sisältävissä osissa. (Reddy 2015, s. 45.)

Korroosioita voidaan hallita oikeilla materiaalivalinnoilla. Etenkin putkistoissa ja venttiileissä sekä muissa virtaavissa paikoissa on tärkeää käyttää soveltuvia materiaaleja. Väkevän rikkihapon tapauksessa materiaali voidaan valita esimerkiksi putkiston virtausnopeuden mukaan. (Reddy 2015, s. 48.)

### 5.3.4 Rikkihapon valmistus ja säilytys turvallisuuden näkökulmasta

Väkevän rikkihapon käsittely vaatii laitteistolta erityisesti haponkestävyyttä, sekä rikkihapon kulkeutuminen luontoon on estettävä. Rikkihappo on väritön ja hajuton öljymäinen hygroskooppinen neste, joka on vahva happo. Se reagoi voimakkaasti yleisempien metallien sekä palavien ja pelkistävien aineiden kanssa, jolloin syntyy räjähdys- ja palovaara. Rikkihappo absorboi ilmasta vettä ja sen reagoidessa veden kanssa muodostuu lämpöä. Rikkihappo aiheuttaa ihmiselle terveysvaaraa hengitettäessä. Rikkihappo höyrystyy niukasti huoneen lämmössä. Roiskuessa iholle se syövyttää syviä ja tuskallisia haavoja. Tulipalotilanteessa rikkihappo ei pala, mutta vaikeuttaa palon sammutustöitä. Palavan aineen sammuttamisen yhteydessä on riskinä rikkihappo roiskeet sekä ympäristövahingot. Vuototilanteessa on pyrittävä estämään hapon leviäminen ympäristöön esimerkiksi patoamalla se, kuitenkin on erityisen tärkeää estää kontakti veden kanssa. Saastunut alue tulee puhdistaa ja tarvittaessa rikkihappoa voidaan neutraloida kalkilla. (Työterveyslaitos 2017.)

## 6 YHTEENVETO

Sulfaattiselutehtaissa on tärkeää tuntea ja hallita kemikaalikierron rikki-natriumtasetta. Prosessin toimivuuden kannalta on olennaista, että sulfiditeetti pidetään oikealla tasolla. Pohjoismaissa sulfaattiselutehtaissa pääasiallinen haaste on sulfiditeetin nousu liian korkeaksi. Nykyisin rikki-natriumtasetta korjataan poistamalla soodakattilan lentotuhkaa, joka sisältää natriumsulfaattia  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Tällöin prosessista poistuu rikkiä ja natriumia, jolloin sulfiditeetti laskee, mutta poistunutta natriumia joudutaan korvaamaan make-up-kemikaaleilla esimerkiksi natriumhydroksidilla. Toisaalta kemikaalikierrosta poistettu lentotuhka on ympäristön kannalta ongelmallinen, sillä se poistetaan prosessista liuottamalla lentotuhkaa veteen. Työssä on selvitetty sulfaattiselutehtaan hajukaasuista valmistetun rikkihapon käyttömahdollisuutta rikki-natriumtaseen hallinnassa. Tällöin rikkihappoa voidaan valmistaa kemikaalikierrossa olevasta rikistä, joka vähentää make-up-rikkihapon mukana prosessiin tulevaa rikkiä.

Sulfaattiselutehtaassa on ennestään käytössä rikkihappoa, mutta rikkihapon valmistamisprosessi aiheuttaa kuitenkin omat haasteet. Rikkihapon kuljettaminen putkistolla ympäri tehdasalueetta vaatii laitteiston suunnittelussa erityistä huomiota, sillä putkien sijoittelussa on otettava huomioon mahdollisista happovuodoista aiheutuvat ongelmat ja vaaratilanteet. Perinteisesti tehdasympäristössä kemikaaliputket ja kaapelihyllyt kulkevat samoissa putkisilloissa, mutta erityisen syövyttävän rikkihapon kanssa tarvitsisi tämäkin ottaa huomioon suunnitteluvaiheessa. Putkivuodon sattuessa ympärillä olevat muut putket ja kaapelit ovat vaarassa vaurioitua. Etenkin laitteiston ja putkiston materiaalivalintojen kanssa tarvitaan suunnittelu- ja materiaalitietämystä rikkihapon kanssa toimimisesta.

Rikkihapon valmistuksesta teollisessa mittakaavassa sulfaattiselutehtaan yhteydessä on vasta vähäisiä kokemuksia, joten rikkihapon valmistuslaitteiden pidempiaikaisesta toimintavarmuudesta ja taloudellisesta kannattavuudesta ei ole tarkkaa tietoa. Kokemuksen kertyessä voidaan kehittää prosessin puutteita sekä heikkouksia paremmiksi, ja mikäli rikkihapon valmistaminen sulfaattiselutehtaalla todetaan toimivaksi konseptiksi, tulevaisuudessa metsäteollisuusyhtiöt saattavat investoida laitteistoihin.



Jatkotutkimukseksi rikkihapon valmistamisesta sulfaattiselutehtaalla on mahdollista pohtia aihetta ainetaseiden ja talouden näkökulmasta. Tutkimuksessa on mahdollista laskea ja pohtia teoreettisia sekä käytännöllisiä rikkihapon valmistusmääriä, ja niiden laskennallista vaikutuksia kemikaalitaseisiin sekä samoin voidaan tehdä karkeita kannattavuustarkasteluita. Samalla on mahdollista pohtia, mahdollistaisiko tasapainossa oleva rikki-natriumtase suuremmat tuotantomäärät sellun valmistuksessa esimerkiksi ligniinin erotuksen kautta.

## LÄHDELUETTELO

Alakangas, E., Hurskanen, M., Laatikainen-Luntama, J., Korhonen, J. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT Technology. 215. [verkkojulkaisu]. [viitattu 28.3.2018]. ISBN 978-951-38-8419-2. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2016/T258.pdf>

Almirall, B. 2009. Introduction to Wet Sulfuric Acid Plants Optimization Through Exergoeconomics. [opinnäytetyö]. Technische Universität Berlin. Saatavissa: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/9246/index.pdf>

Andersson Per. 2014. A dynamic Na/S balance of a kraft pulp mill. [opinnäytetyö]. Karlstad University. Department of Engineering and Chemical Science, Chemical Engineering. Saatavissa: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:704466/FULLTEXT01.pdf>

Bartocci, A. High Efficiency SO<sub>2</sub> Scrubber Design to Reduce Caustic Consumption. [verkkojulkaisu]. Envitech, Inc. San Diego. Saatavissa: [https://cdn2.hubspot.net/hub/62003/file-26219387-pdf/docs/it311\\_so2\\_scrubber\\_rev\\_3.pdf](https://cdn2.hubspot.net/hub/62003/file-26219387-pdf/docs/it311_so2_scrubber_rev_3.pdf)

Chenna, N. Smolander, E. Juutilainen, T. Hamaguchi, M. 2018. SULPHURIC ACID PRODUCTION PLANT TO MAINTAIN PULP MILL CHEMICAL BALANCES – ADVANCES IN BIOREFINERIES. The 51st ABTCP International Pulp and Paper Congress and X IberoAmerican Congress on Pulp and Paper Research. October, 23-25. 2018. Sao Paulo Brazil.

Dahl, O. 2008. Papermaking science and technology: Book 19, Environmental Management and Control. 2nd ed, totally updated version. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association. ISBN 978-952-5216-30-1

European Commission, 2007. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and

Fertilisers. [verkkodokumentti]. Publications Office of the European Union. Saatavissa: [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvic\\_aaf.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvic_aaf.pdf)

Heinola, M et al. 2013. Hajukaasujen polttopuositus. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Suositus 1. Rev B.

Humalajoki, A. Kiuru, J. 2018. RIKKIHAPON VALMISTUS ÄÄNEKOSKEN TEHTAAN HAJUKAASUISTA. Soodakattilapäivä. Sokos hotelli Tornio, Tampere. 25.10.2018. Suomen Soodakattilayhdistys ry.

Hupa Mikko. 2015. RECOVERY BOILER CHEMICAL PRINCIPLES. [verkkójulkaisu]. Åbo Akademi University. Department of Chemical Engineering. Turku. Saatavilla: [https://www.researchgate.net/profile/Mikko\\_Hupa/publication/266218376\\_Recovery\\_boiler\\_chemical\\_principles/links/54edcedb0cf24a16e60803c2/Recovery-boiler-chemical-principles.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Mikko_Hupa/publication/266218376_Recovery_boiler_chemical_principles/links/54edcedb0cf24a16e60803c2/Recovery-boiler-chemical-principles.pdf)

Jafari, M.J. Ghasemi, R., Mehrabi, Y., Yazdanbakhsh, A.R., Hajibabaei, M. 2012. Influence of liquid and gas flow rates on sulfuric acid mist removal from air by packed bed tower. Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering.

Lipponen, T. 2016. SULFAATTISELLUTEHTAAN HAJUKAASUJEN KERÄILY JA KÄSITTELY. [opinnäytetyö]. Lappeenranta teknillinen yliopisto. Saatavissa: [http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/123391/Diplomity%C3%B6\\_Torsti\\_Lipponen.pdf?sequence=2&isAllowed=y](http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/123391/Diplomity%C3%B6_Torsti_Lipponen.pdf?sequence=2&isAllowed=y)

Metsä Fibre. 2017. ISO ASKEL KOHTI SULJETTUA KEMIKAALIKIERTOA. [artikkeli]. Saatavilla: <http://biotuotetehdas.fi/artikkelit/iso-askel-kohti-suljettua-kemikaalikiertoa>

MTV. 2018. Kiinalaisjätin mukaan Kuopion sellutehdashankkeeseen. [verkkouutinen]. [viitattu 8.9.2018]. MTV uutiset. Saatavilla:

<https://www.mtv.fi/uutiset/talous/artikkeli/kiinalaisjatti-mukaan-kuopion-sellutehdashankkeeseen/6876976#gs.=CfawuU>

Pöyry. 2015. YMPÄRISTÖVAIKUTUSTEN ARVIOINTISELOSTUS Finnpulp Oy Kuopion biotuotetehdas [verkkojulkaisu]. [viitattu 10.4.2018]. Saatavissa: <http://www.ymparisto.fi/download/noname/%7BB3DA0129-F42F-4395-8C87-BA03B0F80979%7D/113785>

Pöyry. 2016. SUOMEN METSÄTEOLLISUUS 2015 – 2035 [verkkojulkaisu]. [viitattu 8.9.2018]. Saatavissa: [https://tem.fi/documents/1410877/2772829/P%C3%B6yry\\_Suomen+mets%C3%A4teollisuus+2015-2035.pdf/ac9395f8-8aea-4180-9642-c917e8c23ab2](https://tem.fi/documents/1410877/2772829/P%C3%B6yry_Suomen+mets%C3%A4teollisuus+2015-2035.pdf/ac9395f8-8aea-4180-9642-c917e8c23ab2)

Rautiainen, R, Aula, M. 2018. Metsä Group selvittää miljardiluokan tehdasinvestointia Kemiin: "Olisiko parempi vaihtoehto uusia koko tehdas" [verkkouutinen]. [viitattu 8.9.2018]. Yle uutiset. Saatavilla: <https://yle.fi/uutiset/3-10188767>

Reddy, K. 2015. Safety in Sulfuric Acid Storage Tanks. FACT Engineering & Design Organization. Chemical Engineering (United States), 122(11), pp. 44-49.

Sullström, H. 2018. Kiinalaiskotka tuuppasi Kemijärven sellutehdashanketta eteenpäin. [verkkouutinen]. [viitattu 8.9.2018]. Yle uutiset. Saatavilla: <https://yle.fi/uutiset/3-10139435>

Sahala Works. 2018. Selluteollisuus [verkkojulkaisu]. [viitattu 17.3.2018]. Saatavissa: [http://sahala.fi/sahala\\_works/default.asp?siteid=fi&id=Selluteollisuus](http://sahala.fi/sahala_works/default.asp?siteid=fi&id=Selluteollisuus)

Seppälä, M., Klemetti, U., Kortelainen, V.-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H., Sironen, R. 2005. Paperimassan valmistus. Saarijärvi: Opetushallitus. ISBN 952-13-1142-8

Sirén, K. 2009. Soodakattilayhdistyksen projekti. Lentotuhkan puhdistus. KCL. Soodakattilapäivä 2009.

Sirén, K. 2013. Soodakattilan sähkösuodintuhkan hyötykäyttömahdollisuudet Osahanke V: Sähkökemiallinen käsittely. Oy Sirra Ab. Tilaaja Suomen Soodakattila yhdistys.

Stress Engineering Services INC. 2018. MATERIALS OF CONSTRUCTION IN SULFURIC ACID MANUFACTURING. [verkkodokumentti]. [viitattu 19.11.2018]. Saatavilla: [http://files.engineering.com/download.aspx?folder=89d6e8ac-2e73-43c5-bc2b-34ecdf09bb1d&file=Mat%27ls\\_of\\_Construction\\_in\\_Sulfuric\\_Acid\\_Manufacturing\\_.pdf](http://files.engineering.com/download.aspx?folder=89d6e8ac-2e73-43c5-bc2b-34ecdf09bb1d&file=Mat%27ls_of_Construction_in_Sulfuric_Acid_Manufacturing_.pdf)

Suhr, M. et al. 2015. Best Available Techniques (Bat) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. European Commission. [verkkodokumentti]. Luxemburg: 2015. [Viitattu 11.4.2018]. [http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP\\_revised\\_BREF\\_2015.pdf](http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP_revised_BREF_2015.pdf)

Södervik, J. 2015. SELVITYS ERILAISTEN MÄNTYÖLJYNKEITTOPROSESSIEN TOIMINNASTA. [opinnäytetyö]. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Saatavissa: [http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/104807/Diplomityo\\_Jussi\\_Sodervik.pdf?sequence=3&isAllowed=y](http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/104807/Diplomityo_Jussi_Sodervik.pdf?sequence=3&isAllowed=y)

Tikka, P. 2008. Papermaking science and technology: Book 6, Chemical pulping. Part 2, Recovery of chemicals and energy. 2nd ed., totally updated version. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association. ISBN 978-952-5216-26-4

Työterveyslaitos. 2017. ONNETTOMUUDEN VAARAA AIHEUTTAVAT AINEET - turvallisuusohjeet (OVA-ohjeet) RIKKIHAPPO. [verkkodokumentti]. Työterveyslaitos. Saatavilla: <http://www.ttl.fi/ova/rikkiha.html>

Valeur, Sten; Fetissoff, Peter; Lawler, Dan and Bjorklund, Peter, 2000, Kraft Pulp Mill Internal Sulphuric Acid Production. Tappi 2000 International Environmental Conference Proceedings, May 6-10 2000, Denver, 24 p.

UPM, 2018. UPM BIOPOLTTOAINEET. [verkkosivusto]. [viitattu 29.4.2018].  
Saatavilla: <http://www.upmbiopolttoaineet.fi/upm-biopolttoaineet/lappeenrannan-biojalostamo/Pages/Default.aspx>

VTT, Prowledge Oy, KnowPulp 11.0, Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö [LUT:n intranetissä]. Saatavissa: Intranet LUT:n sisäisessä käytössä. [Viitattu 6.3.2018]

Väisänen, T 2013. Staattisen kemikaalisekoittimen optimointi sellutehtaan koivuvalkaisulinjalle D2- vaiheeseen. [opinnäytetyö]. Saimaan ammattikorkeakoulu. Imatra. Saatavilla:  
<https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/60262/vaisanen%20Oppari.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Zhang, J. 2014. Simultaneous Removal of NO and SO<sub>2</sub> From Flue Gas By Ozone Oxidation and NaOH Absorption. Industrial and Engineering Chemistry Research.[verkkójulkaisu]