



# **EUTEKTINEN JÄÄDYTYSKITEYTYS SELLUTEOLLISUUDEN SULFAATTI- PÄÄSTÖJEN VÄHENNYKSESSÄ**

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2023

Maiju Heikkinen

Tarkastaja: TkT Miia John

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikka

Maiju Heikkinen

### **Eutektinen jäädytyskiteytys selluteollisuuden sulfaattipäästöjen vähennyksessä**

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2023

46 sivua, 16 kuvaa, 7 taulukkoa ja 1 liite

Tarkastaja: TkT Miia John

Avainsanat: eutektinen jäädytyskiteytys, EFC, sellu, sulfaatti, sulfaattipäästöt

Ympäristön ja kiertotalouden näkökulmista on tärkeää pyrkiä kaikkien päästöjen vähentämiseen. Suomen selluteollisuudesta aiheutuu merkittävä määrä sulfaattipäästöjä, joiden tiukemman rajoittamisen mahdollisuutta voidaan tarkastella. Tämän työn tavoitteena oli arvioida eutektista jäädytyskiteytystä keinona sulfaattien talteenottoon ja siten päästöjen vähentämiseen. Lisäksi arvioitiin kokeellisesti pilot-laitteen toimivuutta tekniikan toteutuksessa.

Työn teoriaosuudessa esiteltiin eutektisen jäädytyskiteytyksen teoreettinen perusta sekä tekniikan nykytila tutkimustietoon perustuen. Lisäksi esitettiin sellun valmistuksen sulfaattimenetelmä ja sen sulfaattipäästölähteet, joihin eutektisen jäädytyskiteytyksen sovellusmahdollisuutta tarkasteltiin. Kokeellisessa osuudessa suoritettiin kuusi natriumsulfaattiliuoksen kiteytyskoetta 120 L pilot-laitteella. Eutektisen jäädytyskiteytymisen toteutumista eri laitteen parametreilla arvioitiin.

Pilot-laitteella todettiin voivan olla mahdollista kiteyttää sekä natriumsulfaattia että jäätä. Tuotteiden saannot jäivät kuitenkin pieniksi. Lisäksi pesemättömät jäännökset osoittautuivat epäpuhtaiksi. Kahdessa kokeessa jään pitoisuuksien havaittiin olevan jopa reilusti suurempia kuin alkuperäisten liuosten. Kaikissa kokeissa lämpötila tasaantui arvoon  $-1,35\text{ °C}$ . Ei voitu kuitenkaan päästä selvyyteen siitä, olivatko liuokset tällöin eutektisessä tilassa.

Mahdollisiksi sovelluskohteiksi sellun valmistuksessa havaittiin lentotuhkan ja jätevesien käsittely. EFC-tekniikan sopivuuden arviointiin vaaditaan kuitenkin sovelluskohteiden perusteellisempaa tuntemista. Pilot-laitteisto ei toiminut halutulla tavalla eutektiseen jäädytyskiteytykseen, sillä tuotteiden saannot eivät olleet riittävät. Lisäksi natriumsulfaatin kiteytyminen ajoittui ainakin osin jäädytysvaiheeseen ennen lämpötilaa  $-1,35\text{ °C}$ . Sekä pilot-kokeiden että kirjallisuuden perusteella EFC-laitteistot vaativat vielä runsaasti tutkimus- ja kehitystyötä.

## Sisällysluettelo

### Tiivistelmä

1	Johdanto.....	5
2	Kiteytyminen .....	7
3	Eutektinen jäädytyskiteytys .....	8
3.1	Menetelmän teoria.....	8
3.1.1	Binäärisen systeemin faasidiagrammi .....	8
3.1.2	Natriumsulfaatin kiderakenteet ja eutektinen piste.....	9
3.2	EFC-tekniikka käytännössä.....	10
3.2.1	Edut ja heikkoudet .....	10
3.2.2	EFC-laitteistot.....	12
3.2.3	Useamman komponentin systeemit ja epäpuhtaudet .....	13
4	Sellun sulfaattipäästöjen vähentäminen EFC-tekniikalla.....	15
4.1	Sulfaattipäästöjen lainsäädäntö ja ympäristövaikutukset.....	15
4.2	Sellun valmistusprosessi .....	16
4.2.1	Sulfaattien esiintyminen .....	18
4.2.2	Sulfaattien päästölähteet ja päästöjen kontrollointi .....	19
4.3	Sulfaattien talteenotto EFC-tekniikalla.....	20
5	Materiaalit ja menetelmät .....	23
5.1	Natriumsulfaattiliuokset.....	24
5.2	Koelaitteisto .....	24
5.3	Kokeiden suoritus ja näytteiden otto.....	26
5.4	Analyysit .....	27
6	Tulokset ja niiden tarkastelu.....	28
6.1	Pitoisuuksien muutokset.....	28
6.2	Lämpötilan käyttäytyminen .....	29
6.3	Kiteytynyt natriumsulfaatti .....	32
6.4	Kiteytynyt jää .....	36
6.5	Pitoisuuksien ja tuotteiden yhteys.....	38
7	Johtopäätökset .....	40
	Lähteet .....	42

## Liitteet

### Liite 1. Mittaustulokset

# 1 Johdanto

Nykyisen kehityssuunnan mukaisesti kaikessa teollisuuden toiminnassa on pyrittävä jätteen vähennyksen ohella kemikaalien talteenottoon ja kierrätykseen (Monte, Fuente, Blanco & Negro 2009). Suomen selluteollisuudessa on saavutettu mittavia päästövähennyksiä, mutta sen jätevesien sulfaattimäärille ei juurikaan ole asetettu rajoituksia (Seppälä, Klementti, Kortelainen, Lyytikäinen, Siitonen & Sironen 2002, 169; Ojanen 2011). Vesistöihin päätyvät sulfaatit aiheuttavat epäsuorasti rehevöitymistä, vaikuttavat eri alkuainekiertoihin ja edistävät veden kerrostumista, mikä voi pahimmillaan johtaa happikatoon (Zak ym. 2021).

Eutektinen jäädytyskiteytys (EFC, Eutectic Freeze Crystallization) on potentiaalinen erotustekniikka, jolla sulfaattipäästöjä voitaisiin vähentää siten, että myös energiankulutus pienee. Perinteisistä menetelmistä, kuten haihdutuskiteytyksestä ja käänteisosmoosista, poiketen eutektisen jäädytyskiteytyksen tuotteena saadaan kaksi puhdasta tuotetta: vesi ja suola. Siinä veden jäätyminen ja suolan kiteytyminen saadaan aikaan lämpötilaa laskemalla. Veden jähmettymislämpö on vain noin 15 % sen höyrystymislämmöstä, mikä näkyy jäädytyksen merkittävänä energiasäästönä haihdutukseen verrattuna (Lewis ym. 2010). Kokonaisuudessaan EFC-tekniikan on arvioitu vaativan 60–85 % vähemmän energiaa kuin haihdutuskiteytyksen (Aspeling, Chivavava & Lewis 2020).

Ensimmäinen EFC-laitteisto esiteltiin vuonna 1979, ja menetelmän tutkimus on lisääntynyt 90-luvulta lähtien. Tämänhetkinen tutkimus tähtää jatkuvatoimisen prosessin suunnitteluun käytännön sovellusten mahdollistamiseksi. (Leyland, Chivavava & Lewis 2019.) Tutkimuksessa on kiinnitetty huomiota erityisesti energiankulutukseen, tuotteiden puhtauteen ja syntyvän jääkerroksen hallitsemiseen. EFC-tekniikkaa on onnistuneesti kokeiltu muun muassa kaivosteollisuuden, öljynjalostuksen ja tekstiiliteollisuuden jätevesien kiteytykseen (Reddy, Lewis, Witkamp, Kramer & van Spronsen 2010; Becheleni, Rodriguez-Pascual, Lewis & Rocha 2017; Randall, Zinn & Lewis 2014).

Teollisuudessa eutektista jäädytyskiteytystä ei juurikaan vielä käytetä. Tekniikka vaatii lisää tutkimusta ja kehitystä, jota varten tarvitaan sovelluskohteiden tuntemusta. Eutektisen jäädytyskiteytyksen mahdollisia käyttökohteita selluteollisuudessa ja sen jätevesien käsitelystä ei ole järjestelmällisesti koottu yhteen. Menetelmän yhä kehittyessä on kuitenkin syytä

tarkastella sen soveltuvuutta myös perinteisten sellun valmistuksen prosessien kehittämiseen. Tässä työssä eutektista jäädytyskiteytystä tarkastellaan erityisesti sulfaattipäästöjen näkökulmasta.

Työn tavoitteena on arvioida EFC-tekniikan soveltuvuutta sulfaattien talteenottoon tyypillisessä sulfaattiselluprosessissa teorian ja pilot-kokeiden perusteella. Työ vastaa kysymyksiin: mitkä ovat EFC-tekniikan edut ja haasteet, kuinka tekniikkaa voitaisiin hyödyntää sellun valmistuksen sulfaattien talteenotossa ja kuinka hyvin eutektinen jäädytyskiteytys on toteutettavissa pilot-laitteella. Työn teoriaosuus kokoaa tietoa EFC-tekniikan nykytilasta ja selluprosessin sulfaattipäästöistä niin, että tekniikan potentiaalia päästöjen vähentämiseen voidaan arvioida. Kokeellisessa osuudessa tutkitaan 120 L pilot-laitteen toimivuutta selluprosessissa yleisesti esiintyvän natriumsulfaatin eutektisen jäädytyskiteytyksen toteutuksessa.

## 2 Kiteytyminen

Kiteytyminen on tapahtuma, jossa molekyylit tai atomit muodostavat säännöllisen kiinteän kiderakenteen. Sen ajavana voimana on aineen alijäähtyminen alle sen sulamispisteen tai aineen ylikylläisyys liuoksessa (Mullin 2001, 181). Kiteytyminen koostuu uusien kidealkioiden muodostumisesta ja kiteiden kasvusta (Myerson 2001, 43).

Kidealkioiden muodostuminen ei aina ala välittömästi alijäähtymisen tai ylikylläisyyden saavuttamisen jälkeen, vaan liuos on saatettava tarpeeksi kauas tasapainosta. Kun liuos pysyy alijäähtyneessä tai ylikylläisessä tilassa ilman, että spontaania kidealkioiden muodostumista tapahtuu, sen sanotaan olevan metastabiilissa tilassa (Myerson 2001, 44). Siihen kuinka kauan liuos pysyy metastabiilissa tilassa vaikuttavat muun muassa liuoksen epäpuhtaudet ja kiteytymisen parametrit, kuten sekoitus ja lämmönsiirron nopeus (Mullin 2001, 206).

Kidealkioiden muodostuminen voidaan metastabiilissa tilassa käynnistää ennen sen spontaania alkamista lisäämällä liuokseen siemenkiteitä (Hasan, Filimonov, Chivavava, Sorvari, Louhi-Kultanen & Lewis 2017a). Prosessin alkamisen nopeuttamisen lisäksi siemenkiteiden määrällä ja laadulla voidaan vaikuttaa syntyvien kiteiden kokojakaamaan, minkä vuoksi niiden lisäksi hyödynnetään laajasti teollisuuden kiteytysprosesseissa (Mullin 2001, 197).

Ylikylläisyyden suuruus eli systeemin poikkeama tasapainosta vaikuttaa kiteytymistapahtumaan. Yleisesti suurempi ylikylläisyys johtaa nopeampaan kiteiden syntyyn ja kasvuun. Kiteiden kasvunopeudella on suuri vaikutus saatavien kiteiden puhtauteen ja rakenteeseen. (Myerson 2001, 48 & 53.) Kiteiden nopeampi kasvu jättää kiderakenteeseen enemmän virheitä ja epäpuhtauksia. Lisäksi suurempi ylikylläisyys alkaa usein suosia kidealkioiden syntymistä kiteiden kasvun sijaan. (van der Ham, Seckler & Witkamp 2004.)

Kiteiden muodostumisen ja kasvun suhde vaikuttaa tuotteen kokojakaamaan. Jos kiteytymisessä painottuu uusien kidealkioiden syntyminen, jäävät kiteet kooltaan pienemmiksi. (van der Ham ym. 2004.) Kiteiden muodostumisen ja kasvun suhde riippuu ylikylläisyyden lisäksi tapahtumien kinetiikasta sekä jo muodostuneiden kiteiden kokonaispinta-alasta (Chivavava, Rodriguez-Pascual & Lewis 2014).

## 3 Eutektinen jäädytyskiteytys

Eutektinen jäädytyskiteytys on suolaliuksille käytetty tekniikka, jolla saadaan kiteytettyä yhtäaikaaisesti vettä sekä suolaa. Tässä luvussa esitellään ensin EFC-tekniikan teoreettinen tausta, minkä jälkeen kerrotaan tarkemmin sen toimivuudesta käytännössä.

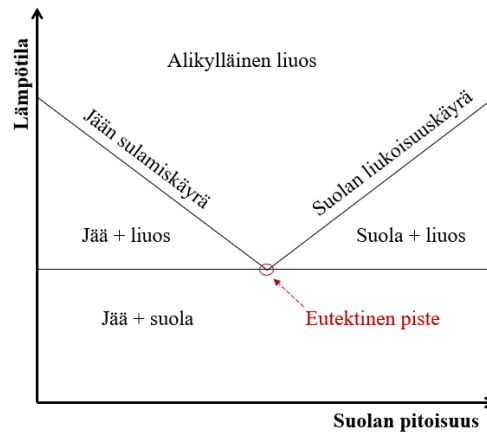
### 3.1 Menetelmän teoria

Eutektisessa jäädytyskiteytyksessä liuos saatetaan tasapainotilaan eutektiseen pisteeseen. Jäädytyskiteytyksessä jään syntyminen pienentää nestemäisen veden eli liuottimen määrää, mikä nostaa liuoksen pitoisuutta suolan suhteen. Eutektisessa pisteessä tämä pitoisuuden kasvu johtaa suolan ylikylläisyyteen ja jään ja suolan samanaikaiseen kiteytymiseen. (van der Ham, Witkamp, de Graauw & van Rosmalen 1998.) Menetelmä on eri kuin jäähdytyskiteytys, jolla tarkoitetaan suolan kiteytystä lämpötilaa laskemalla. Siinä lämpötilan lasku johtaa suolan pienempään liukoisuuteen, mutta jäätä ei synny.

Eutektinen piste on kullekin liukselle ominainen riippuen siihen liuenneista komponenteista ja niiden pitoisuuksista. Veden ja suolan samanaikainen kiteytyminen kumoaa muutokset kyseisen suolan pitoisuudessa, ja liuos pysyy eutektisessa konsentraatiossa. Kiteytymisestä vapautuva energia puolestaan lämmittää liuosta, jolloin ulkopuolisen jäähdytyksen vaikutus kumoutuu, ja liuos asettuu tasapainoon eutektiseen lämpötilaan. (Lewis ym. 2010).

#### 3.1.1 Binäärisen systeemin faasidiagrammi

Yksinkertaisimmillaan eutektista jäädytyskiteytystä voidaan tarkastella kahden komponentin, suolan ja veden, systeemissä. Kuvassa 1 on esitetty tällaisen binäärisen systeemin faasidiagrammi. Faasidiagrammi sisältää tasapainokäyrät veden jäätymispisteelle ja suolan liukoisuudelle (Fernández-Torres, Ruiz-Beviá, Rodríguez-Pascual & Von Blottnitz 2012). Kuvaajasta voidaan ennustaa systeemissä mahdollisesti vallitsevat faasit eri lämpötiloissa ja suolan pitoisuuksissa. Paine voidaan jättää huomiotta, sillä sen vaikutus nestemäisiin ja kiinteisiin aineisiin matalilla lämpötiloilla on pieni. (Mullin 2001, 140).



Kuva 1. Veden ja suolan tasapainokäyrät ja faasit yleisesti lämpötilan ja suolan pitoisuuden suhteen. Eutektisessä pisteessä kaikki kolme faasia ovat tasapainossa keskenään.

Veteen liennut suola alentaa liuoksen jäätymispistettä. Jäätymispisteen alenema on sitä suurempi, mitä suurempi suolan pitoisuus on. Suolan liukoisuus veteen riippuu lämpötilasta. Tavallisesti liukoisuus pienenee lämpötilan laskiessa, mutta joidenkin suolojen tapauksissa liukoisuus voi kasvaa tai pysyä lähes muuttumattomana.

Eutektisessä pisteessä sulamis- ja liukoisuuskäyrät kohtaavat ja kaikki faasit ovat tasapainossa. Eutektinen piste määritellään myös liuoksen alimpana mahdollisena jäätymispisteenä (Fernández-Torres ym. 2012). Tämä on havaittavissa hyvin kuvasta 1. Suurempi suolan pitoisuus alentaa veden jäätymispistettä eutektiseen konsentraatioon saakka. Tämän jälkeen suurempi pitoisuus tekisi liuoksen ylikylläiseksi, jolloin suolan kiteytyminen johtaisi sen pitoisuuden laskuun.

### 3.1.2 Natriumsulfaatin kiderakenteet ja eutektinen piste

Tämän työn kokeellisessa osuudessa käytettiin natriumsulfaattia. Natriumsulfaatti voi teoriassa esiintyä kolmena erilaisena kiderakenteena. Sen kidevedelliset muodot ovat heptahydraatti ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ja dekahydraatti ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Glauberin suola), joista ensin mainittu on epästabiili rakenne. Kidevedetöntä natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) syntyy lämpötilan ollessa noin yli  $32,4\text{ }^\circ\text{C}$ . (Steiger & Asmussen 2008.) Dekahydraatti on alhaisilla lämpötiloilla vallitseva rakenne, ja siksi oletettu pääasiallinen tuote natriumsulfaatin eutektisessä jäädytyskiteytyksessä.

Natriumsulfaatin binäärisen systeemin eutektisen pisteen on havaittu sijaitsevan noin lämpötilassa  $-1,27\text{ °C}$  ja massaosuudella  $4,19\%$  (Randall, Nathoo & Lewis 2009). Hasan, Rotich, John & Louhi-Kultanen (2017b) mittasivat samalla pitoisuudella eutektiseksi lämpötilaksi  $-1,12\text{ °C}$ . Näiden mittausten perusteella lämpötilan voidaan olettaa olevan lähellä arvoa  $-1,2\text{ °C}$ . Tarkka eutektinen piste riippuu systeemin puhtaudesta.

Natriumsulfaatin eutektinen lämpötila ei poikkea suuresti veden jäätymispisteestä, mikä on mielekästä, sillä alhainen eutektinen lämpötila lisää jäähdytyksen tarvetta. Esimerkiksi natriumkloridin binäärisen systeemin eutektinen lämpötila on alle  $-20\text{ °C}$  (Lewis ym. 2010). Tällöin jo liuoksen saattaminen eutektiseen lämpötilaan vaatii suuremman jäähdytyksen. Lisäksi natriumsulfaatti on teollisuuden jätevesissä yleisesti esiintyvä yhdiste, mikä tekee siitä kiinnostavan kohteen EFC-tekniikalle.

### 3.2 EFC-tekniikka käytännössä

Eutektista jäädytyskiteytystä voidaan verrata perinteisiin erotusmenetelmiin, kuten haihdutuskiteytykseen ja käänteisosmoosiin, mutta myös muita sovelluskohteita voidaan löytää. Tässä luvussa kerrotaan EFC-tekniikan eduista, kehityskohdista ja systeemin epäpuhtauksien vaikutuksista menetelmään. Lisäksi esitellään tavallisimmat laitemallit.

#### 3.2.1 Edut ja heikkoudet

Teoreettisesti suolaliuos voidaan EFC-tekniikalla muuntaa täysin vedeksi ja suolaksi (Ma ym. 2022). Jatkuvatoinimisessa systeemissä virtoja voidaan kierrättää niin, että puhtaiden tuotteiden lisäksi systeemistä johdetaan ulos vain poistovirta epäpuhtauksien kertymisen estämiseksi. (van der Ham ym. 1998.) Lisäksi kiteet voidaan erottaa painovoimaisesti, sillä jään tiheys on pienempi kuin suolaliuoksen, kun taas suolakiteet ovat tiheämpiä ja laskeutuvat kiteytymisen pohjaa kohti.

Eutektisella jäädytyskiteytyksellä tuotettujen kiteiden on havaittu sisältävän rakenteellisia epäpuhtauksia useimmiten vain hyvin pieninä pitoisuuksina. Esimerkiksi Reddyn ym. (2010) tuottamissa natriumsulfaattikiteissä ei pesun jälkeen ollut havaittavissa lainkaan epäpuhtauksia, kun käytetyistä liuoksista toinen sisälsi natriumsulfaatin ( $4\text{ m-%}$ ) lisäksi runsaasti ionisia epäpuhtauksia ja toinen  $20\text{ m-%}$  natriumkloridia. Ensin mainitusta liuoksesta

tuotettujen jääkiteiden epäpuhtauspitoisuus oli seitsemän pesuvaiheen jälkeen alle 20 ppm. Suolakiteiden pesu tapahtui johtamalla kylläistä liuosta ja etanolia suodattimen päällä olevien kiteiden lomitse. Jääkiteiden tapauksessa käytettiin puhdasta alijäähtynyttä vettä.

Epäpuhtauksien sijaitessa rakenteen sijaan kiteiden pintaa ympäröivässä liuoksessa, on pesun vaikutus kiteiden puhtauteen ratkaiseva. Randall ym. (2014) huomasivat jääkiteiden puhtauden nousseen neljällä pesukerralla arvosta 54 % arvoon 98 %. Pesun jälkeinen jää on tutkimuksissa osoittautunut vetenä juomakelpoiseksi (Randall ym. 2014; Erlbeck, Wössner, Schlachter, Kunz, Methner & Rädle 2019). Pesun haittana on sen vedenkulutus ja saannon heikentyminen osan kiteistä sulaessa. Lisäksi pesu on energiaa kuluttavaa. Yhdeksi vaihtoehdoksi pesulle on esitetty kiteiden puristamista kuivaksi (Erlbeck ym. 2019).

EFC-tekniikalla voidaan käsitellä sekä laimeita että väkeviä liuoksia. Käänteisosmoosilla vedenpuhdistusta sen sijaan ei voida jatkaa liuoksen konsentraation noustua liian suureksi, sillä se johtaisi membraanien tukkeutumiseen. EFC-menetelmää voidaankin hyödyntää myös käänteisosmoosin konsentraateille. (Reddy ym. 2010.) Lisäksi jäädytyskiteytykseen ei tarvita ylimääräisiä kemikaaleja eikä siitä synny membraanijätettä (John ym. 2020).

Eutektisella jäädytyskiteytyksellä voidaan saavuttaa haihdutuskiteytystä pienempi energiantarve, sillä veden jähmettymislämpö ( $6,01 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ) on alle 15 % sen höyrystymislämmöstä ( $40,65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ). Ero on merkittävä siitäkin huolimatta, että liuoksen jäähdyttäminen voidaan olettaa lämmittämistä kalliimmaksi. (Lewis ym. 2010). EFC-tekniikalla on mahdollista päästä jopa 70 % pienempään energiankulutukseen kolmivaiheiseen haihdutuskiteytykseen verrattuna (van der Ham ym. 1998). Jäähdytykseen käytettävä sähkö voidaan tuottaa uusiutuvasti ja toisaalta joissakin olosuhteissa voitaisiin hyödyntää suoraan ympäristön kylmempiä lämpötiloja. Kannattavuutta lisää puhtaiden tuotteiden uudelleenkäyttö tai myynnistä saatava tuotto (Randall ym. 2014).

Tekniikan käyttöönottoa hidastaa sen suuret investointikustannukset sekä epävarmuus laitteiden teknisistä ratkaisuista. Esimerkiksi jään muodostuminen epäsuorasti jäähdytettyjen laitemallien pinnoille on epätoivottua, sillä jään lämmönjohtokyky on huono ja pahimmillaan jääkerros voi estää laitteen normaalin toiminnan. Ilmiö on vaikeasti estettävissä, mutta sitä on pyritty hallitsemaan muun muassa mekaanisella raappauksella (Hubbe ym. 2018). Hasan ym. (2017a) arvioivat raappauksen tarpeen olevan suurin hidaste tekniikan yleistymiselle, sillä se nostaa sekä investointi- että käyttökustannuksia.

### 3.2.2 EFC-laitteistot

Jäädytyskiteytyslaitteen lämmönsiirtotavat voidaan jaotella suoraan ja epäsuoraan jäähdytykseen. Suorassa jäähdytyksessä kylmäaine syötetään kiteytettävän liuoksen joukkoon. Menetelmän heikkoutena on monimutkainen kylmäaineen ja kiteiden erotus, sillä syntyvät kiteet ovat usein liian hienoja erottuakseen painovoimaisesti (van der Ham ym. 2004). Jäähdytysneste syötetään liuokseen paineenalaisena ja erotetaan kaasuna, kun se on höyrystynyt lämpöä sitoen (van der Ham ym. 1998).

Epäsuora jäähdytys on eutektisen jäädytyskiteytyksen tapauksessa enemmän tutkittu menetelmä. Siinä jäähdytysneste ei ole kosketuksessa suolaliuoksen kanssa, vaan kiertää säiliötä vaippaosassa. Epäsuoran lämmönsiirron haasteena on liuoksen nopea jäähtyminen lämmönsiirtopintojen läheisyydessä, mikä johtaa veden voimakkaaseen alijäähtymiseen paikallisesti. Tällöin pinnalle voi päästä syntymään epätoivottu jääkerros.

Lämpötilaeron lisäksi jääkerroksen syntymekanismiin vaikuttavat ainakin kiteytymisen kinetiikka, liuoksen lämpötilajakauma ja hydrodynamiikka sekä laitteen sekoitus, viipymäaika ja pintojen materiaalit (Hasan ym. 2017a). Hasan ym. (2017a) totesivat suuremman sekoitusnopeuden ja pienemmän alijäähtymisen johtavan jääkerroksen hitaampaan muodostumiseen. Aiemmin mainitun jään raappauksen lisäksi jääkerrosta voidaan kontrolloida myös lämpötilan säätelyllä. Van der Ham ym. (2003) saivat jääkerroksen sulamaan nostamalla kylmäaineen lämpötilaa 15 minuutin ajaksi. Lämpötilan noston ei havaittu vaikuttavan liuoksen lämpötilaan muualla säiliössä.

Tyypillisessä epäsuoralla jäähdytyksellä toimivassa laitteistossa jään raappausmekanismi tai erillinen sekoitin pitää liuoksen liikkeellä, ja syntyvät kiteet muodostavat suspension. Suolan ja jään kiteet erotetaan painovoimaisesti, jonka jälkeen kiteet suodatetaan ja pestään. Jatkuvat oimimisissa laitteissa suodos palautetaan kiteyttimeen poistovirtoja lukuun ottamatta. Syöttöliuoksen esijäähdytyksessä voidaan osin hyödyntää tuotteena syntyvän jään sulamista (van der Ham ym. 1998). Suolaa varten voidaan järjestää myös uudelleenkiteytys, jossa haluttu kiderakenne saavutetaan esimerkiksi poistamalla kidevesi korkeammassa lämpötilassa.

Kiteytyslaitteen säiliö on tavallisesti lieriö, jonka päädyt ovat ympyräkartion malliset. Yksi vaihtoehto lämmönsiirtopinnoille ovat vaakatasoiset levyt säiliön sisällä (CDCC, Cooling Disk Column Crystallizer). Levyt sisältävät aukkoja kiteiden kulkua varten ja jään raappaus

edistää myös kiteiden liikettä. Tällaisen ratkaisun toimivuutta ovat arvioineet kokeellisesti van der Ham ym. (2004) sekä Vaessen, Seckler ja Witkamp (2003a).

Toisessa laitetyypissä jäähditys tapahtuu säiliön seinämiltä (SCWC, Scraped Cooled Wall Crystalliser). Myös laitteen sisäosassa voi olla jäähdityssylinteri, kuten Vaessen, Janse, Seckler ja Witkamp (2003b) ovat esittäneet. Rodriguez-Pascual ym. (2010) suunnittelemassa versiossa jäähditys tapahtuu ainoastaan sisäsynteristä kautta. Lisäksi lämpötilat ovat hieman korkeammat ylä- ja alakartioissa, mikä johtaa kidekasaumien hajoamiseen ja sitä kautta parempaan erotukseen. Erotus onnistuu paremmin kuin CDCC-mallissa myös sen vuoksi, että kiteiden pystysuuntainen kulku on esteettömämpää (Vaessen ym. 2003b).

Jäädytyskiteytys voidaan järjestää suspension sijaan myös niin, että jää kasvaa yhtenäisenä kerroksena. Kun muodostetaan yhtenäistä jääkerrosta, on laite usein yksinkertaisempi, sillä liikkuvia osia ei tarvita. Liian nopea jäädytys voi kuitenkin johtaa epäpuhtauksien jäämiseen kiderakenteen sisään. (Hasan ym. 2017b.) Lisäksi samoin kuin tahattomassa jääkerroksen muodostumisessa, jääkerroksen paksuuntuminen heikentää lämmönsiirtoa. Hasan ym. (2017b) esittämässä laitteessa jäähditys tapahtuu yksinkertaisesti kylmän ilmavirran kierrolla. Suolan saannon ja puhtauden kannalta tärkeimmiksi tekijöiksi osoittautuivat ilman lämpötila ja kiteytysaika, lämpötilan vaikuttaessa kiteiden kasvunopeuteen.

### 3.2.3 Useamman komponentin systeemit ja epäpuhtaudet

Käsiteltävän liuoksen mahdolliset muut komponentit ja epäpuhtaudet voivat vaikuttaa kiteytettävän suolan liukoisuuteen ja jäätympisteeseen alenemaan (Becheleni ym. 2017). Tällöin myös eutektinen piste muuttuu. Esimerkiksi yhteisen ionin vaikutus näkyy niin, että jos useampi suola sisältää saman ionin, molempien suolojen liukoisuudet pienenevät (Marliacy, Solimando, Bouroukba & Schuffenecker 2000). Useiden eri ionien läsnä ollessa myös mahdollisten tuotteena muodostuvien suolojen määrä on suurempi. Ioniset epäpuhtaudet johtavat useimmiten suurempaan jäätympisteeseen alenemaan (Reddy ym. 2010).

Useampien komponenttien systeemien tapauksissa prosessin suunnitteluun tarvittavia tietoja liukoisuuksista ja faasien tasapainoista ei juuri ole saatavilla kirjallisuudesta (Lewis ym. 2010). Systeemien tarkasteluun voidaan käyttää tietokonemallinnusta. Esimerkiksi OLI

Stream Analyser -ohjelmaa on voitu hyödyntää eutektisten olosuhteiden ennustamisessa (Lewis ym. 2010; Becheleni ym. 2017; Randall ym. 2009).

Myös useamman komponentin systeemille voidaan löytää eutektinen piste, jossa kaikki faasit esiintyvät tasapainossa (van der Ham ym. 2004). Useamman suolan samanaikainen kiteytyminen ei kuitenkaan ole kannattavaa, mikäli eri suolat halutaan erottaa puhtaiksi tuotteiksi. Tällöin kiteytymistä voidaan ohjata siemenkiteiden avulla (Randall ym. 2009; Aspelung ym. 2020). Vaikka termodynaamisesti useamman suolan tulisi kiteytyä, voi kinetiikka olla sellainen, että komponentit pysyvät metastabiilissa tilassa. Siemenkiteiden avulla voidaan kontrolloida kiteytymisen kinetiikkaa halutunlaiseksi. (Aspelung ym. 2020.) Toisinaan suolojen liukoisuudet voivat olla toisistaan poikkeavat niin, että niiden kiteytykset on mahdollista suorittaa peräkkäin.

Faasitasapainon lisäksi epäpuhtaudet voivat vaikuttaa kiteiden muodostumiseen ja kiderakenteeseen. Vieras partikkeli voi korvata jonkin kiderakenteeseen kuuluvan atomin tai jäädä ylimääräisenä epäpuhtautena rakenteen sisälle. (Myerson 2001, 40). Esimerkiksi Himawan, Karmer ja Witkamp (2006) havaitsivat mangaani-ionien korvanneen osan  $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  kiderakenteen magnesiumioneista, mikä oli mahdollista ionien saman varauksen ja pienen kokoeron vuoksi.

## 4 Sellun sulfaattipäästöjen vähentäminen EFC-tekniikalla

Sulfaattimenetelmä on selluteollisuudessa nykyisin vallitseva sellun valmistusprosessi, jossa puuaineksen selluloosasta ja hemiselluloosasta erotetaan ligniini keittokemikaalien avulla. Menetelmä hyödyntää keittokemikaalien lisäksi myös useita muita epäorgaanisia yhdisteitä, joista sulfaatteja käytetään muun muassa happamuuden säätelyyn. Vaikka selluprosessissa suurin osa vedestä voidaan puhdistuksen jälkeen kierrättää, ei täysin suljettuun kiertoon olla vielä päästy. Jätevesiä syntyy valkaistun sellun valmistuksessa tyypillisesti 10–20 m<sup>3</sup> sellu- tonnia kohti. (Seppälä ym. 2002, 171–172.) Jätevesien mukana niihin jääneet sulfaatit päätyvät vesistöihin. Suomessa noin viidesosa sulfaattipäästöistä vesistöihin on peräisin sellu- ja paperiteollisuudesta (Ekholm, Lehtoranta, Taka, Sallantaus & Riihimäki 2020).

### 4.1 Sulfaattipäästöjen lainsäädäntö ja ympäristövaikutukset

Suomessa selluteollisuuden toimintaa ohjaavat ympäristölaki ja sitä tukeva ympäristöasetus sekä EU-direktiivit. Ympäristölupa ja -asetus määräävät selluteollisuuden ympäristölupien tarpeesta ja menettelystä. Aluehallintoviraston (AVI) tehtävänä on käsitellä luvat, ja toiminnan aikana elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus (ELY) valvoo lupamääräysten toteutumista. EU-direktiiveistä päästöjä koskevat etenkin vesipuite- ja jätedirektiivit sekä ilmapäästöjen osalta suurten polttolaitosten direktiivi (LCP-direktiivi), jotka ovat huomioitu Suomen lainsäädännössä. BAT-referenssiasiakirja (BREF) kertoo päästötasot, kun hyödynnetään parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa (BAT). Kyseisiä päästötasoja käytetään hyväksi lupamääräysten laadinnassa. (Ojanen 2011.)

Ympäristömääräyksissä ei ole yleispätevää päästörajaa sulfaateille, vaan rajoitukset ja veloitteet ovat tapauskohtaisia. Sulfaateille ei välttämättä määritetä lainkaan raja-arvoja. (Ojanen 2011.) Voidaan kuitenkin olettaa, että tulevaisuudessa ympäristöluvuissa kiinnitetään yhä enemmän huomiota myös sulfaattipäästöihin. Esimerkiksi Finnpulp Oy:n Kuopioon suunnitteleman biotuotetehtaan ympäristölupaan oli sulfaateille asetettu päästöraja ja veloitus ympäristövaikutusten selvitykseen. Korkein oikeus hylkäsi ympäristöluvan osin juuri sulfaattipäästöihin liittyvistä syistä vuonna 2019. (KHO 2019:166.)

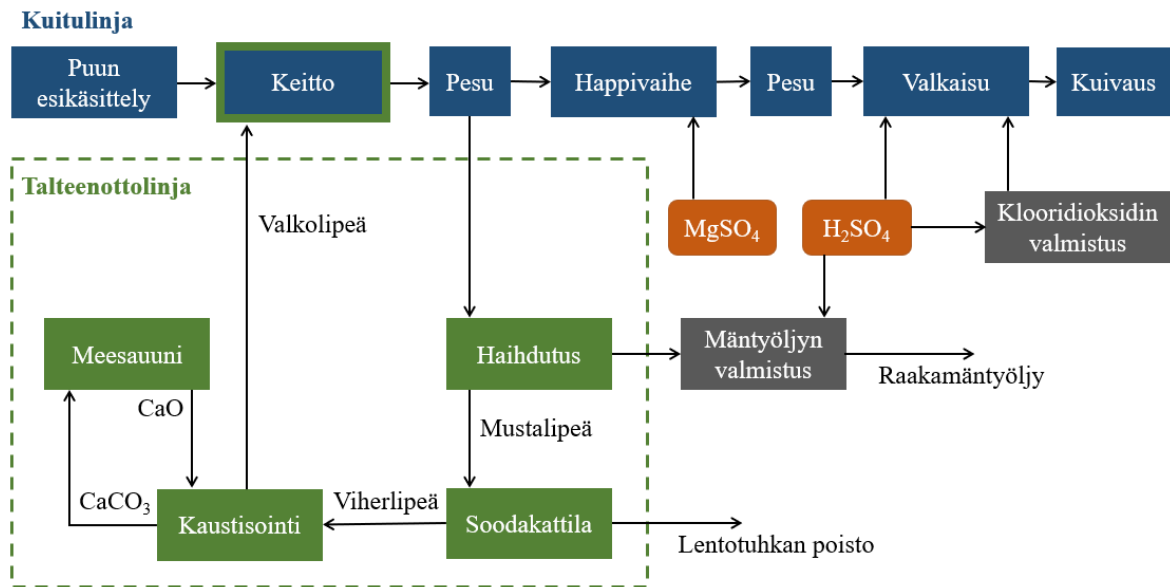
Sulfaattia ei ionimuodossaan ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pidetä myrkyllisenä, mutta sen vaikutuksia vesieliöihin ei täysin tunneta. Hapettomissa oloissa sulfaatti voi pelkistyä myrkylliseksi sulfidiksi ( $\text{S}^{2-}$ ) ja muodostaa sen eri suoloja, joista haitallisina on happamissa oloissa esiintyvä rikkivety ( $\text{H}_2\text{S}$ ). (Zak ym. 2021.) Sulfaattien pelkistyminen tapahtuu sulfaatinpelkistäjäbakteerien aineenvaihdunnassa (Holmer & Storkholm 2001). Samalla sulfaatinpelkistäjäbakteerit voivat muuttaa epäorgaanista elohopeaa metyylielohopeaksi. Metyylielohopea on elohopean myrkyllinen ja ravintoketjuihin rikastuva esiintymismuoto. (Mitchell, Branfireun & Kolka 2008.)

Pelkistymisen seurauksena voi syntyä myös liukenemattomia raudan sulfideja. Kun rautaa on sitoutunut sulfideihin, jää sitä vähemmän vapaaksi sitomaan fosfaatteja, jolloin fosforipitoisuus kasvaa. (Holmer & Storkholm 2001; Zak ym. 2021.) Suurempi fosforipitoisuus johtaa herkästi vesistön rehevöitymiseen, sillä usein fosfaatit ovat perustuotantoa eli kasvien kasvua rajoittava ravinne (Holmer & Storkholm 2001). Sulfaatit vaikuttavat siis epäsuorasti rehevöitymiseen eli perustuotannon lisääntymiseen, mikä voi johtaa muun muassa happikatoon eli hapen puutteeseen vesistössä.

Elohopean, raudan ja fosforin kiertojen lisäksi sulfaatin on havaittu vaikuttavan ainakin hiilen ja typen alkuainekiertoihin (Zak ym. 2021). Lisäksi sulfaattipäästöt kasvattavat veden suolapitoisuutta jätevesien laskupaikan läheisyydessä. Poikkeavan suuri suolapitoisuus tekee vedestä tiheämpää, jolloin vesistö voi kerrostua. Pahimmillaan kerrostuminen voi estää veden luonnollisen kierron, mikä rehevöitymisen tapaan aiheuttaa happikatoa.

## 4.2 Sellun valmistusprosessi

Sulfaattiselluprosessi voidaan jakaa kuitu- ja talteenottolinjaan. Prosessi on esitetty yksinkertaistetusti kuvassa 2. Kaavioon on merkitty myös tärkeimmät sulfaattien sisäänmenot. Kuitulinja koostuu puun esikäsittelystä, varsinaisesta sellunkeitosta sekä sellun pesuista, happivaiheesta, valkaisuista ja kuivauksesta. Talteenottolinjassa sellunkeiton keittokemikaalit kierrätetään haihdutuksen, soodakattilassa polton ja kaustisoinnin kautta takaisin keittovaiheeseen.



Kuva 2. Sulfaattiselluloprosessin vaiheet ja merkittävimmät sulfaattien sisäänmenot

Sellunkeitossa keittokemikaaliliuokseen eli valkoliipeään erottuu emäksisissä oloissa puuaineksen ligniiniä ja muun muassa uuteaineita. Lisäksi keitossa syntyy hajukaasua eli kaasumaisia hajurikkyyhdisteitä (NCG, Non Condensable Gases), joita vapautuu heti keittovaiheessa sekä vähitellen muissa prosessivaiheissa. Happivaiheessa eli happidelignifioinnissa ligniinin erotusta jatketaan hapettamalla sitä liukenevaan muotoon. Valkaisuvaiheessa aiemmista vaiheista jäänyt ligniini pyritään poistamaan yhä kohdennetummin valkaisukemikaaleilla, joista klooridioksidi ( $\text{ClO}_2$ ) valmistetaan suoraan tehtaan yhteydessä. (Seppälä ym. 2002, 98 & 183.)

Valkoliipeän tärkeimmät komponentit ovat ligniiniä erottava natriumhydroksidi ( $\text{NaOH}$ ) ja reaktiota nopeuttava ja kuituja suojaava natriumsulfidi ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (Seppälä ym. 2002, 79). Sellunkeiton myötä valkoliipeän koostumus muuttuu ja syntynyttä ainetta kutsutaan mustaliipeäksi. Mustaliipeä tuodaan talteenottolinjaan pesuvaiheesta, jolloin sen kiintoainepitoisuus on alle 20 %. Haihdutuksella nostetaan kiintoainepitoisuutta, jotta mustaliipeän lämpöarvo kasvaa. Samalla erotetaan pinnalle muodostuva suopa mäntyöljyn valmistukseen. (Tikka 2008, 11.)

Soodakattilassa liennut orgaaninen aine palaa, jolloin vapautuu energiaa koko selluprosessin tarpeisiin. Keittokemikaaleista natriumsulfaatti pelkistyy natriumsulfidiksi, minkä lisäksi syntyy natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). (Tikka 2008, 12–13.) Savukaasun mukana poistuu

lentotuhkaa, joka sisältää suurimmaksi osaksi natriumsulfaattia ja -karbonaattia sekä pienet määrät klooria ja kaliumia. Lentotuhka voidaan palauttaa kattilaan menevään mustalipeään, mutta osa tuhkasta poistetaan, jotta sen sisältämät kloori- ja kaliumionit eivät pääse kertymään systeemiin. (Barros, Lira, Nariyoshi & Bacelos 2018.)

Soodakattilan palamistuote liuotetaan veteen, jolloin saadaan viherlipeää. Kaustisoinnissa viherlipeän joukkoon syötetään kalkkia (CaO, kalsiumoksidi), joka veden kanssa reagoidessaan muodostaa sammutettua kalkkia (Ca(OH)<sub>2</sub>, kalsiumhydroksidi). Natriumkarbonaatti reagoi sammutetun kalkin kanssa natriumhydroksidiksi ja kalsiumkarbonaatiksi (CaCO<sub>3</sub>). Syntynyt kalsiumkarbonaatti muutetaan meesauunissa kalkiksi, joka voidaan jälleen syöttää kaustisointiin. Kaustisoinnin tuotteena on valkolipeä. (Tikka 2008, 129–131.)

#### 4.2.1 Sulfaattien esiintyminen

Sulfaattimenetelmässä natriumsulfaattia esiintyy prosessin keittokemikaalien joukossa, jossa sen osuus riippuu prosessivaiheesta. Natriumsulfaatti ei ole sellunkeittoon vaikuttava yhdiste, joten syntynyt natriumsulfaatti pyritään mahdollisimman suurilta osin pelkistämään soodakattilassa natriumsulfidiksi. Soodakattilalta poistuvasta lentotuhkasta noin 85 % koostuu natriumsulfaatista (Monte ym. 2009). Lentotuhkan poiston myötä menetetään pieni osuus keittokemikaalien natriumista ja rikistä.

Keittokemikaalien häviöitä tapahtuu myös muissa prosessivaiheissa, kuten kaustisoinnissa ja sellun pesussa. Tyypillisesti noin 97 % keittokemikaaleista saadaan kierrätettyä takaisin prosessiin, mutta häviöiden vuoksi prosessiin lisätään korvauskemikaaleja. Aiemmin yleisin korvauskemikaali oli natriumsulfaatti, mutta nykyisin käytetään myös muun muassa natriumhydroksidia ja laitoksen sisäisiä virtoja, kuten klooridioksidilaitoksella syntyviä sulfaatteja. Myös natriumin ja rikin suhde eli Na/S-tasapaino voi muuttua, ja toisaalta sitä voidaan esimerkiksi lentotuhkan poistolla pyrkiä säätämään. (Saturnino 2012; Bandekar ym. 2021.) Na/S-tasapaino vaikuttaa eri keittokemikaalien osuuksiin, mikä vaikuttaa suoraan muun muassa sellunkeiton saantoon ja sellun laatuun (Bandekar ym. 2021).

Happivaiheessa hyödynnetään magnesiumsulfaattia (MgSO<sub>4</sub>). Sen tehtävä on estää selluloosan vahingoittuminen syntyvien hydroksyyliiradikaalien vaikutuksesta. Magnesiumsulfaatti saostuu muotoon, jossa se voi absorboida radikaalien syntyä edistäviä siirtymämetalli-

ioneja. (Huang, Hu, Zhang, Cao & Ma 2021.) Rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) käytetään valkaisuissa happamien olojen aikaansaamiseksi (Seppälä ym. 2002, 123). Mäntyöljyn valmistusprosessissa rikkihappo reagoi kerätyn suovan kanssa muodostaen raakamäntyöljyä ja natriumsulfaattia. Myös kiinteää kalsiumsulfaattia ( $\text{CaSO}_4$ ) syntyy. (Aro & Fatehi 2007.)

Myös klooridioksidin valmistuksessa käytetään rikkihappoa, jolloin se käytetyn menetelmän mukaan on yksi lähtöaineista tai toimii happamuuden säätäjänä (Saturnino 2012; Seppälä ym. 2002, 135). Sivutuotteena syntyy kuiva-ainekakku, jonka pääasiallinen suola voi eri prosesseissa olla  $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tai  $\text{NaOH}$  (Saturnino 2012). Kakku voi sisältää myös reagoimatonta rikkihappoa (Kinnarinen, Golmaei, Jernström & Häkkinen 2016). Syntynyt kakku voidaan suodattaa ja syöttää mustalipeän joukkoon, jolloin se toimii korvauskemikaalina (Saturnino 2012). Toisaalta myös eri jalostusmahdollisuuksia on tutkittu.

Sellutehtaat käsittelevät itse jätevetensä. Jätevedenpuhdistukseen voidaan käyttää mekaanisia, kemiallisia ja biologisia menetelmiä. Kemiallisessa saostuksessa lisätty kemikaali saa kiintoainepartikkelit muodostamaan suurempia hiutaleita eli flokkeja, minkä jälkeen kiintoaine erotetaan selkeyttämällä (Seppälä ym. 2002, 174). Saostuskemikaaleina on käytetty muun muassa raudan ja alumiinin sulfaatteja, minkä lisäksi myös kalsium- ja kuparisulfaattien toimivuutta on testattu (Pokhrel & Viraraghavan 2004; Chaudhari, Majumdar, Choudhary, Yadav & Chand 2010). Myös muita yhdisteitä kuin sulfaatteja voidaan käyttää. Chaudhari ym. (2010) havaitsivat happamuudella olevan suuri vaikutus saostuskemikaalin toimivuuteen. Näin ollen jäteveden happamuutta voidaan joutua säätämään rikkihapolla.

#### 4.2.2 Sulfaattien päästölähteet ja päästöjen kontrollointi

Sulfaattipäästöjen voidaan todeta koostuvan pääosin lentotuhkasta erotettavasta jätevirrasta sekä jätevesistä, joihin sulfaatteja jää eri prosessivaiheista. Suurimmat jätevesien sulfaattijäämät ovat lähtöisin sellun valkaisuista, jossa rikkihappoa käytetään happamuuden säätöön. (Kilpi 2019.) Valkaisu on myös eniten vettä kuluttava prosessivaihe (Seppälä ym. 2002, 122). Sulfaatteja kertyy jätevesiin happamuuden säädön lisäksi myös muista edellisessä luvussa esitetyistä sulfaattien hyödynnostavoista: rikkihaposta raakamäntyöljyn ja klooridioksidin valmistuksessa, magnesiumsulfaatista happivaiheen kuitujen suojelussa sekä sulfaateista vedenpuhdistuksen kemiallisessa saostuksessa. Lisäksi sulfaatteja todettiin syntyvän raakamäntyöljyn ja klooridioksidin valmistuksessa.

Sulfaattipäästöjen määriin voidaan vaikuttaa sillä, kuinka suljetuksi prosessin kemikaali- ja vesikierrot voidaan järjestää. Suljetussa prosessissa jätevirtoja syntyy vähemmän kuin avoimessa. Sulfaattien täydellinen kierrätys on kuitenkin ongelmallista, sillä se voi johtaa liialliseen rikin määrään ja siten häiritä Na/S-tasapainoa. Lisäksi suljetussa kierrossa prosessin ulkopuolisten alkuaineiden ja yhdisteiden määrät voivat kertyä haitallisen suuriksi (Jaretun & Aly 2000).

Jos prosessissa esiintyy ylimäärin rikkiä, on sitä oikean Na/S-tasapainon säilyttämiseksi myös poistettava enemmän. Rikkiä poistetaan ensisijaisesti lentotuhkan natriumsulfaattina. Lisäksi tällöin esimerkiksi ClO<sub>2</sub>-laitoksella syntyviä sulfaatteja ei voida syöttää prosessiin, vaan korvauskemikaalina on käytettävä tasapainon palauttavaa natriumhydroksidia. (Bandeekar ym. 2021.) Sulfaattien kierrätys vähentää sulfaattipäästöjä siis vain, jos se ei nosta rikin määrää liian suureksi.

Bandeekar ym. (2021) ovat esitelleet keinoja, joilla hallita prosessin suuria rikkimääriä suhteessa natriumiin. Esimerkiksi hajukaasujen poltossa syntyvä rikkidioksidi (SO<sub>2</sub>) voidaan prosessiin palauttamisen sijaan jalostaa rikkihapoksi. Rikkihapon valmistuksen myötä rikin määrä talteenottolinjalla pienenee, joten esimerkiksi lentotuhkaa ei tarvitse poistaa yhtä paljon määrän hallitsemiseksi. Lisäksi rikkihappo voidaan hyödyntää muissa prosessivaiheissa, jolloin ulkoisesti tuotavan rikkihapon määrää voidaan vähentää. (Bandeekar ym. 2021.)

Sulfaattipäästöjä voidaan vähentää myös korvaamalla sulfaatteja muilla kemikaaleilla (Kilpi 2019). Tällöin on kuitenkin verrattava korvaavan kemikaalin ja sulfaatin vaikutuksia prosessiin ja päästöihin. Lisäksi kemikaalien talteenottoa ja kierrätystä voidaan edistää käyttämällä selektiivisiä erotustekniikoita, joilla saanto on mahdollisimman suuri. Tällöin esimerkiksi sulfaattia ei olisi välttämätöntä johtaa takaisin prosessiin, vaan se saataisiin erottua tuotteena. Toisaalta voitaisiin saada erotettua virtoihin kertyvät prosessin ulkopuoliset aineet. Seuraavassa luvussa käsitellään eutektista jäädytyskiteytystä tällaisissa sovelluskohteissa.

#### 4.3 Sulfaattien talteenotto EFC-tekniikalla

Kaksi selkeintä paikkaa, joihin eutektista jäädytyskiteytystä voitaisiin sulfaattiselluprosessissa harkita, ovat erilaisten jätevesien puhdistus sekä soodakattilan lentotuhkan käsittely. EFC-tekniikan käytöstä teollisuuden jätevesien puhdistuksessa on tehty joitakin

tutkimuksia. Niistä useissa eutektista jäädytyskiteytystä on edeltänyt esimerkiksi käänteis-osmoosi, jolla käsiteltävä vesimassa on saatu pienemmäksi ja pitoisuuksiltaan suuremmaksi.

Jätevesien eutektinen jäädytyskiteytys voitaisiin toteuttaa koko jätevesivirran loppukäsittelyssä tai jo aikaisemmissa vaiheissa. Jätevedenpuhdistuksen kemiallisessa saostuksessa käytetään tavallisesti sulfaatteja, joista osa voi jäädä jäteveteen. Sulfaattien kiteyttäminen EFC-tekniikalla voisi olla siis yksi vedenpuhdistuksen viimeisistä vaiheista. Kokonaisjätevesivirta on kuitenkin suuri, ja sen jäähdyttäminen olisi todennäköisesti runsaasti energiaa kulluttavaa. EFC-tekniikkaa voitaisiin kohdentetummin käyttää niihin jätevirtoihin, joissa sulfaattipitoisuudet tiedetään suurimmiksi, kuten sellun valkaisuun jäteveteen.

Lentotuhka erotetaan soodakattilan savukaasun joukosta tavallisimmin sähköstaattisella saostuksella (Kinnarinen, Golmaei, Jernström & Häkkinen 2016). Suoran poiston sijaan lentotuhkaa voidaan myös käsitellä niin, että siitä pyritään selektiivisesti poistamaan kloori- ja kaliumionit (Gonçalves, Tran, Braz, Puig & Shenassa 2008). Lentotuhkan käsittelyyn suunnitellut erotusmenetelmät perustuvat keittokemikaalien ja prosessin ulkopuolisten aineiden liukoisuuseroihin. Kloori ja kalium ovat veteen liukoisempia kuin natriumsulfaatti ja -karbonaatti. (Jaretun & Aly 2000.)

Lentotuhkan käsittelyyn mahdollisia erotusmenetelmiä ovat muun muassa uuttaminen, haihdutuskiteytys, jäädytyskiteytys, ioninvaihto ja elektrodialyysi (Jaretun & Aly 2006; Kinnarinen ym. 2016). Jäädytyskiteytyksessä lentotuhka liuotettaisiin veteen, jolloin lämpötilan lasku johtaisi natriumsulfaatin kiteytymiseen. Prosessi voitaisiin saattaa eutektisen jäädytyskiteytyksen tilaan jatkamalla jäädytystä riittävän pitkään ja tarpeeksi alhaiseen lämpötilaan. Tällöin liuoksesta saataisiin poistettua myös puhdasta vettä jäänä, ja samalla jätteenä menevän konsentraatin virta pienenesi.

Sulfaattiprosessin osalta on huomioitava sen soodakattilan suuri lämmöntuotto. Sen myötä jäädytyksen etu esimerkiksi haihdutuskiteytykseen tarvittavaan lämmitykseen verrattuna ei ole yhtä selkeä. Matala ulkolämpötila voisi osittain tukea jäädytystä, mutta jäädytys saataisi silti olla lämmitystä tehottomampaa. Eutektisen jäädytyskiteytyksen etuna on, että jätevesivirtojen suuruuksia voitaisiin saada pienennettyä, mikäli syntyvä jää olisi riittävän puhdasta. Kiteytyneet sulfaattit olisivat käytettävissä uudelleen. Lisäksi jäljelle jäävä konsentraatti sisältäisi vähemmän eri komponentteja, mikä voisi helpottaa sen jatkokäsittelyä.

EFC-tekniikkaan investointi on kallista, eivätkä sitä varten suunnitellut laitteistot ole vielä tarpeeksi kehittyneitä. Sulfaattipäästöille asetetut rajoitukset voisivat kuitenkin tulevaisuudessa kannustaa tutkimaan myös eutektisen jäädytyskiteytyksen potentiaalia. Myös energian hinnan nousu tukee uusien tekniikoiden kehitystä. Sulfaattiprosessin tapauksessa sähkön hinnan nousu ei kuitenkaan suoraan tukisi EFC-tekniikkaa, joka prosessilämmön sijaan käyttäisi sillä tuotettua sähköä. Eutektisen jäädytyskiteytyksen tutkimus yleisellä tasolla sekä muilla aloilla lisäisi sen kiinnostavuutta myös sellun valmistuksessa.

Laajemmassa näkökulmassa Hubbe ym. (2020) on esittänyt EFC-tekniikan vaihtoehtona sulfaattimenetelmän haihdutukselle ja soodakattilalle. Prosessissa keittovaiheesta tuleva mustaliipeä neutraloitaisiin ligniinin saostamiseksi. Eutektisellä jäädytyskiteytyksellä voitaisiin erottaa ainakin natriumsulfaatti ja -karbonaatti, ja vaihetta voisi edeltää konsentointi käänteisosmoosilla. Natriumsulfaatti ja -karbonaatti voitaisiin muuttaa natriumsulfidiksi ja -hydroksidiksi sähköisesti. (Hubbe ym. 2020.)

Vaadittaisiin kuitenkin vielä runsaasti tutkimusta, jotta kyseisen prosessin toteutettavuutta ja kannattavuutta käytännössä voitaisiin arvioida. EFC-prosessi voitaisiin ensin asentaa perinteisen soodakattilan rinnalle, jolloin kiteytetyt suolat voitaisiin johtaa soodakattilaan. Tällöin sulfaattiselluprosessin kapasiteettia saataisiin kasvatettua tai haihdutuksen tarvetta pienennettyä. Etuna olisi samalla prosessille haitallisten yhdisteiden poistuminen eutektisen jäädytyskiteytyksen konsentraattina. (Hubbe ym. 2020.)

Eutektisestä jäädytyskiteytyksestä sellun valmistuksen muissa vaiheissa ei ole löydettävissä julkaistua aineistoa. Muutamia jäädytys- ja jäädytyskiteytyksen sovellusmahdollisuuksia on esitetty. Jaretun ym. (2000) on esittänyt viherlipeän jäädytyskiteytyksen keinona kloorin ja kaliumin erotukseen prosessissa, jossa soodakattilan korvaa kaasutin. Gao, Habib ja Smith (2009) ovat tutkineet eri jäädytyskiteytystekniikoita selluteollisuuden jätevesien orgaanisten yhdisteiden erotuksessa.

## 5 Materiaalit ja menetelmät

Natriumsulfaattiliuoksen eutektista jäädytyskiteytystä tutkittiin pilot-laitteella. Natriumsulfaatti valittiin kokeissa käytettäväksi sulfaattisuolaksi, sillä se esiintyy luvussa 4 esitellyissä selluprosessin vaiheissa. Lisäksi natriumsulfaatin eutektinen piste helpottaa EFC-tekniikan toteutusta niin koeolosuhteissa kuin potentiaalisissa teollisuuden sovelluksissakin (ks. luku 3.1.2). Kokeita suoritettiin yhteensä kuusi, niin että kahdessa peräkkäisessä kokeessa käytettiin pääsääntöisesti samaa liuosta sekä samoja jäädytyksen ja sekoituksen ominaisuuksia. Koeasetelma on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Koeasetelman liuosten pitoisuudet, sekoitusnopeudet, jäädytyslämpötilat, siemenkiteiden lisäyslämpötilat ja kiteytysten kestot. Kirjaimet A-C viittaavat koepareihin.

	Koe	Natriumsulfaatti-pitoisuus, m-%	Sekoittimen pyörimisnopeus, rpm	Jäädytyslämpötila, °C	Siemenjään lisäyslämpötila, °C	Kesto, h
A	1	5	300	-7	-1,75	1
	2	5	300	-7	-1,75	1
B	3	4	300	-10	-1,4	1
	4	4,2	300	-10	(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : -1,3) -1,4	1
C	5	4,5	250	-4,5	-1,7	1
	6	4,5	250	-4,5	-1,7	2

Kokeissa käytettiin lähtökohtaisesti taulukon mukaista neljää eri pitoisuutta. Koeparien A ja C tapauksessa oletettiin pitoisuuden kuitenkin muuttuneen ensimmäisen kokeen jälkeen niin, että jälkimmäisissä kokeissa 2 ja 6 pitoisuudet olivat hieman pienemmät. Todellisia pitoisuuksia käsitellään tuloksissa luvussa 6.1.

Jäädytyslämpötilalla tarkoitetaan vaipassa kiertävän kylmäaineen lämpötilaa, joka vaikuttaa suoraan lämmönpoiston nopeuteen. Siemenjään lisäystä kokeiltiin eri lämpötiloissa lähellä oletettuja kiteytymislämpötiloja. Kokeessa 4 lisättiin lisäksi siemenkiteiksi natriumsulfaattia. Kokeiden kesto tarkoittaa aikaa, jonka verran kiteytymisen annettiin jatkua sen alettua ja lämpötilan asetuttua. Koetta 6 jatkettiin kaksi tuntia poiketen muista kokeista, joiden pituus oli yksi tunti.

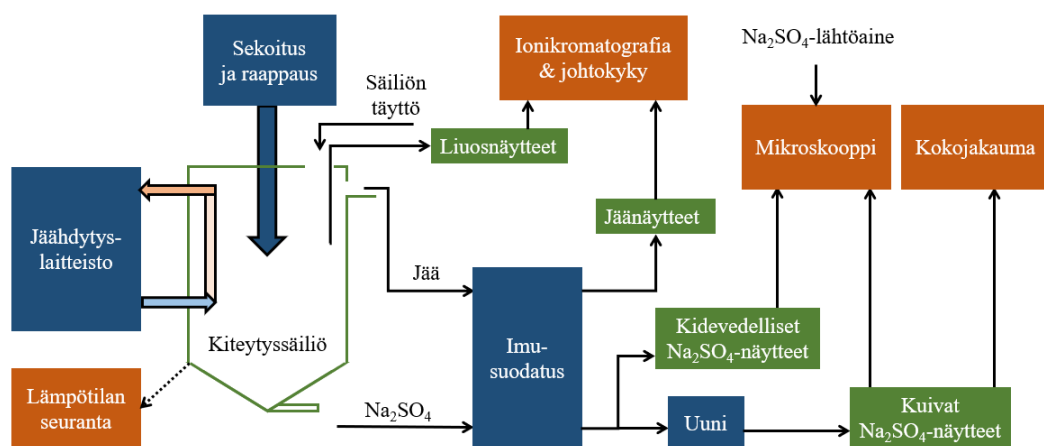
## 5.1 Natriumsulfaattiliuokset

Kutakin koeparia varten valmistettiin 130 kg natriumsulfaatin vesiliuosta. Liuoksiin käytettiin kiteistä teknistä natriumsulfaattia (valmistaja Kemira, toimittaja Algol) ja vesijohtovettä. Punnittu natriumsulfaatti liuotettiin erissä pienempiin vesimääriin, jotka yhdistettiin tynnyrissä. Vettä lisättiin, kunnes päästiin haluttuun massaan. Liuosta sekoitettiin itseimevällä keskipakopumpulla ja samaa pumppua käytettiin siirtämään keskimäärin 125 kg liuosta kiteytyssäiliöön.

Valmistettujen liuosten pitoisuudet olivat kokeiden suoritusjärjestyksessä 5, 4 ja 4,5 m-%. Kunkin koeparin ensimmäisen kokeen jälkeen voitiin liuoksen pitoisuuden ja massan olettaa muuttuneen hieman näytteenoton seurauksena. Koeparien ensimmäisten kokeiden jälkeen menetetty massa korvattiin lisäämällä alkuperäistä liuosta, kunnes säiliö oli täysi. Koeparin B tapauksessa liuoksen pitoisuus muokattiin seuraavaa koetta varten arvoon 4,2 m-%. Tämä tehtiin poistamalla liuosta 10 kg ja lisäämällä sama massa väkevämpää suolaliuosta.

## 5.2 Koelaitteisto

Kiteytykseen käytetty koelaitteisto koostui jäähdytyslaitteistosta, lämpötilan seurannasta anturilla ja tietokoneella sekä SCWC-tyyppisestä kiteytyssäiliöstä, joka sisälsi sekoitus- ja raappauselimet. Laitteisto on esitetty kaaviona kuvassa 3. Kuvaan on merkitty myös näytteenotto sekä niiden käsittely ja analyysit.



Kuva 3. Koelaitteisto sekä näytteenoton vaiheet ja analyysit

Käytetty pilot-laite on esitelty Johnin ym. (2020) toimesta. Kiteytyssäiliön ympyrälieriön muotoinen osa on tilavuudeltaan noin 120 L (sisäpuolen korkeus 1080 mm ja halkaisija 400 mm). Alaosa on ympyräkartion mallinen ja yhdistyy venttiilillä säädettävään poistoputkeen. Säiliön yläpäässä on avonainen kohta täyttöä ja näytteenottoa varten sekä erillinen jäänpoistomekanismi, joka toimii syntyvän jään määrän ollessa suuri. Säiliötä ympäröi vaippa, jolla lämmönsiirto voidaan järjestää. Säiliö ja vaippa ovat lämpöeristetty noin 50 mm paksuisella solumuovilla. Kiteytyssäiliö on nähtävissä kuvassa 4.



Kuva 4. Jäähdytyslaite ja oikealla kiteytyssäiliö

Säiliön keskellä sijaitsevaan akseliin on kiinnitetty erilliset sekoitus ja raappauselimet. Sekoitin koostuu kahdesta nelisiipisestä yksiköstä, joiden halkaisijat ovat 150 mm. Raappausosa koostuu neljästä siivestä, joiden kärjet sijaitsevat keskimäärin noin 2 mm päässä säiliön reunasta koko lieriön pituudella. Siivet on kiinnitetty akseliin kolmesta kohtaa. Sekoittimen ja raappauksen moottorien tehot ovat 1,1 ja 2,3 kW, ja ne toimivat välityssuhteilla 2,8 ja 72,9. Näin ollen sekoittimen pyörimisnopeus on suurempi kuin raappauksen.

Jäähdytyslaite oli Lakeuden Kylmätekniikka Oy:n valmistama. Laitteen sisäisessä kierrossa kylmäaineena oli R-134a eli tetrafluorietaani. Säiliötä ympäröivään vaippaan lähtevässä kierrossa kylmäaineena käytettiin 35 % propyleeniglykolia. Vaipan tilavuus oli 29 L ja yhteensä kierrossa käytettiin 60 L kylmäainetta. Lämpötilan seuraamiseen käytetty laite oli Pico PT-104 data logger. Sen anturi (Pt-100) sijaitsi kiteytyssäiliön alaosassa. Laite yhdistettiin tietokoneen PicoLog 6 -ohjelmaan, jolla talletettiin lämpötilan arvoja kymmenen sekunnin välein.

### 5.3 Kokeiden suoritus ja näytteiden otto

Kukin koe aloitettiin sekoittamalla liuosta säiliössä sekoittimen (300 rpm) avulla 15 minuutin ajan. Tämän jälkeen otettiin lähtötilanteen liuosnäyte. Liuoksen jäähdytys aloitettiin asettamalla kylmäaineen lämpötila valittuun arvoon ja käynnistämällä sekoitus (taulukko 1). Liuoksen lämpötilan saavutettua 0 °C, käynnistettiin raappaus pyörimisnopeudella 7 rpm.

Siemenjäää lisättiin, kun lämpötila saavutti valitun arvon -1,4...-1,75 °C. Ionivaihdetusta vedestä valmistettua jäätä lisättiin kokeessa 1 noin 180 g, ja muissa kokeissa keskimäärin 75 g. Lisäys käynnisti jään kiteytymisen, mikä voitiin havaita lämpötilan hetkellisenä nousuna. Lämpötilan asetettua kiteytymisen annettiin jatkaa kokeessa 6 kahden ja muissa yhden tunnin ajan. Natriumsulfaatin kiteytymisen uskottiin käynnistyvän ilman erillistä siemenkidettä. Siemensuolan lisäyksen vaikutusta testattiin kokeessa 4, jossa lämpötilassa -1,3 °C lisättiin 30 g liuosten valmistukseen käytettyä natriumsulfaattia.

Kiteytysajan päätyttyä jäähdytys ja sekoitus lopetettiin, ja raappausta hidastettiin pyörimisnopeuteen 4 rpm. Tällöin syntyneet kiteet pääsivät erottumaan painovoimaisesti. Erotusta jatkettiin neljän minuutin ajan. Tämän jälkeen raappaus lopetettiin ja aloitettiin näytteenotto. Säiliön yläosasta kerättiin jäätä siivilämäisellä kauhalla, minkä jälkeen otettiin liuosnäyte. Suolanäytteen keräämiseksi liuosta laskettiin astiaan säiliön pohjan poistoputkesta, jolloin syntynyt suola tuli säiliöstä ulos liuoksen mukana.

Liuosnäytteiden ottoon käytettiin letkua, joka laskettiin säiliön päältä sen keskiosaan. Letku imettiin täyteen liuosta, joka siirrettiin näyteastiaan. Toimenpidettä toistettiin, kunnes näytettä oli kerätty 150 ml. Kerätty jää imusuodatettiin ilman suodatinpaperia. Suola

imusuodatettiin huokoskoon 2,5 µm suodatinpaperin läpi. Syntyneitä tuotteita ei pesty, vaan niiden puhtautta tarkasteltiin sellaisenaan.

Syntyneen suolan voitiin olettaa olevan kidevedellistä natriumsulfaatti dekahydraattia. Kerätty ja suodatettu suola punnittiin, minkä jälkeen siitä erotettiin kidevedellinen näyte. Loput suolasta asetettiin haihdutusmaljassa uuniin 105 °C lämpötilaan. Täysin kuivunut natriumsulfaatti punnittiin, ja siitä erotettiin kuiva natriumsulfaattinäyte. Osa kunkin kokeen kuivasta natriumsulfaatista asetettiin etanoliin myöhempiä analyyseja varten. Natriumsulfaatti ei liukene etanoliin. Kaikkia mainittuja näytteitä säilytettiin kylmiössä.

#### 5.4 Analyysit

Liuosnäytteiden sekä sulien jäänäytteiden johtokyky mitattiin. Tarkempaa natriumsulfaattipitoisuutta varten hyödynnettiin ionikromatografiaa, jolla voitiin mitata sekä sulfaatti- että natriumionien pitoisuudet. Kuivista suolanäytteistä mitattiin kokojakaumat. Natriumsulfaattia kuvattiin mikroskoopilla sekä kuivana että kidevedellisenä. Samoin kuvattiin lähtöaineena käytetty natriumsulfaatti. Tehdyt analyysit, käytetyt laitteet ja mainittavat menetelmät on koottu taulukkoon 2. Analyyseja on havainnollistettu aiemmin esitettyssä kuvassa 3.

Taulukko 2. Tehdyt analyysit, niissä käytetyt laitteet ja menetelmät sekä näytteet

Analyysi	Laite ja menetelmä	Analysoidut näytteet
Johtokyky	Consort C3040 Multi-parameter analyzer: kalibrointi 20 °C, 10:n toiston keskiarvo	Liuos, jää
Ionikromatografia (IC)	Thermo Scientific Dionex ICS-1100: anionit (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) ja kationit (Na <sup>+</sup> )	Liuos, jää
Kokojakauma	Malvern Mastersizer 3000: etanolimatriisi, Fraunhofer-approksimaatio, tilavuusjakauma	Kuivattu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Mikroskooppikuvaus	Olympus SZX9 Stereo Microscope & Leica DFC450 -kamera: 20- ja 100-kertaiset suurennokset	Kidevedellinen, kuivattu ja lähtöaine Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

Johtokykymittausten ja ionikromatografian perusteella pyrittiin saamaan tietoa kokeiden aikana tapahtuneista natriumsulfaattipitoisuuksien muutoksista sekä tuotetun jään puhtaudesta. Liuoksen pitoisuuden muutos kertoo siitä, missä suhteessa suola ja jää ovat kiteytyneet. Kuvien ja kokojakaumien perusteella tarkasteltiin tuotetun natriumsulfaatin laatua.

## 6 Tulokset ja niiden tarkastelu

Kaikissa tehdyissä kokeissa kiteytyi jäätä siemenjään lisäyksen seurauksena. Kokeessa 1 jäätä syntyi kuitenkin niin vähän, että siitä ei voitu ottaa näytettä. Natriumsulfaattia kiteytyi selkeästi kokeissa 1–2 ja 5–6. Kiteytyneet määrät olivat pieniä, alle 100 g kuivaa suolaa. Kussakin kokeessa prosessi saavutti tasapainon  $-1,35\text{ °C}$  lämpötilassa.

### 6.1 Pitoisuuksien muutokset

Mitattuja johtokykyjä verrattiin kirjallisuuden johtokykyarvoihin natriumsulfaatin vesiliuosten eri pitoisuuksilla lämpötilassa  $20\text{ °C}$  (Rumble 2022). Tunnetut johtokyvyt esitettiin massaosuuksien suhteen ja tehtiin toisen asteen sovitus välille 2–10 m-%. Sovituksesta ratkaistiin mitattuja johtokykyjä vastaavat massaosuudet. Lasketut arvot eivät huomioi liuoksen epäpuhtauksia, ja ne voivat riippua kirjallisuuden arvoille valitusta sovituksesta.

Ionikromatografialla mitattiin sulfaatti- ja natriumionien pitoisuudet. Natriumsulfaattipitoisuudet ratkaistiin jakamalla komponentin pitoisuus sen massaosuudella natriumsulfaatissa. Natriumin perusteella lasketut pitoisuudet olivat 10–20 % pienempiä kuin sulfaattiin perustuvat, jotka vastasivat paremmin oletettuja ja johtokyvyn perusteella laskettuja arvoja. Taulukossa 3 on esitetty johtokyvyn ja sulfaatti-ionin IC-analyysin mukaiset natriumsulfaattipitoisuudet. Näytteiden alkuperäiset ionipitoisuudet ja johtokyvyt on esitetty liitteessä 1.

Taulukko 3. Liuosten natriumsulfaattipitoisuudet johtokyky- ja IC-analyysien perusteella kunkin kokeen alussa ja lopussa sekä pitoisuuksien prosentuaaliset muutokset

Koe	Johtokyky			IC ( $\text{SO}_4^{2-}$ )		
	Pitoisuus alussa, m-%	Pitoisuus lopussa, m-%	Muutos, %	Pitoisuus alussa, m-%	Pitoisuus lopussa, m-%	Muutos, %
1	5,31	4,67	-11,9	5,12	4,24	-17,2
2	5,15	4,42	-14,2	5,11	4,26	-16,8
3	4,37	4,52	3,4	4,17	4,25	1,9
4	4,58	4,38	-4,5	4,34	4,17	-3,9
5	4,86	4,56	-6,2	4,67	4,43	-5,1
6	4,83	4,46	-7,7	4,76	4,35	-8,7

Johtokyvyn ja ionikromatografian perusteella ratkaistut massaosuudet poikkeavat toisistaan. Johtokyvyn perusteella pitoisuudet ovat keskimäärin 4,3 % suuremmat. Suurin poikkeama on kokeen 1 lopussa, jossa johtokyvyn mukainen pitoisuus on 10,2 % suurempi. Eroon vaikuttaa se, että liuoksen epäpuhtaudet lisäsivät sen johtokykyä, jolloin laskettu pitoisuus on todellista suurempi. Ionikromatografialla mitattujen sulfaattipitoisuuksien voidaan arvioida olevan lähempänä todellisia pitoisuuksia.

Ionikromatografian tulokset osoittavat, että valmistettujen liuosten pitoisuudet olivat oletettuja suuremmat. Liuosten lähtöpitoisuudet ovat kuitenkin oikean suuruisia suhteessa toisiinsa. Poikkeuksen tekee liuoksen 6 lähtöpitoisuus, joka on suurempi kuin liuoksen 5. Liuoksen 6 pitoisuuden oletettiin olevan pienempi kokeen 5 aikana tapahtuvan näytteenoton vuoksi. Oletus pätee johtokykymittausten perusteella. Lisäksi lämpötilan käytös (luku 6.2) viittaa siihen, että kokeen 6 pitoisuus olisi hieman pienempi.

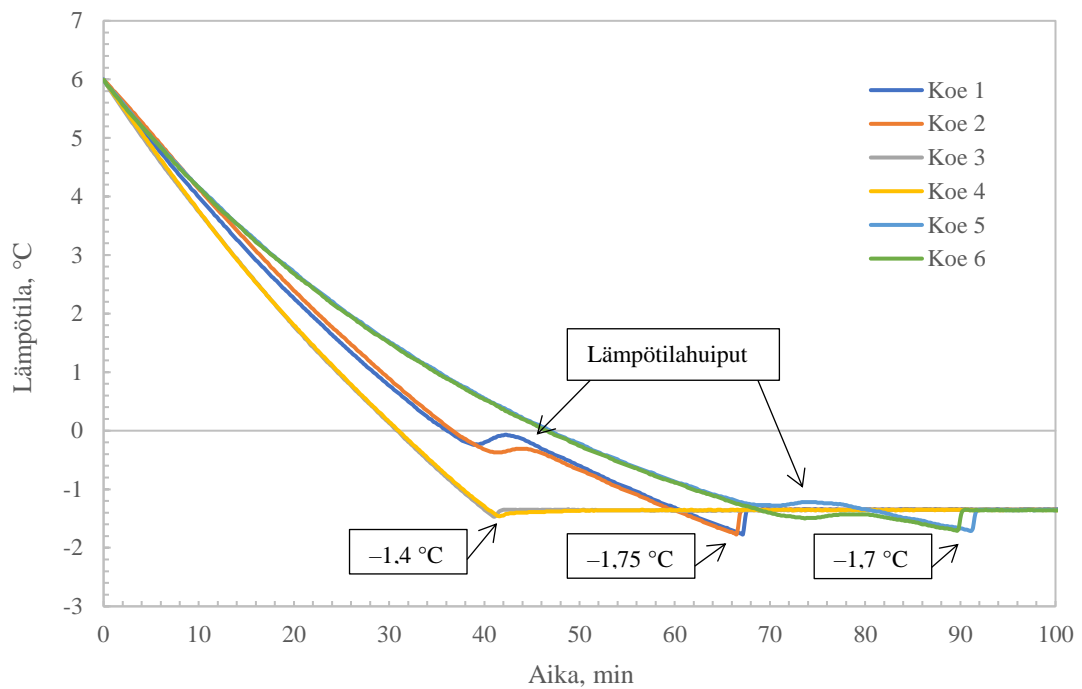
Kokeiden päätyttyä liuosten pitoisuudet olivat laskeneet. Poikkeuksen teki koe 3, jossa pitoisuus oli hieman kasvanut. Kokeessa 4 pitoisuuden lasku oli vähäinen. Pitoisuus laski eniten kokeissa 1 ja 2, joissa pitoisuus lopussa oli noin 17 % pienempi kuin alkutilanteessa. Kokeissa 5 ja 6 vastaava arvo oli noin 7 %. Pitoisuuksien muutosten syitä käsitellään tarkemmin luvussa 6.5.

## 6.2 Lämpötilan käyttäytyminen

Kuvassa 5 on esitetty kokeiden lämpötilojen muutokset ajan suhteen välillä 6...–1,35 °C. Lämpötila laski nopeammin, kun jäähdytyslämpötila oli matalampi. Kaikissa kokeissa lämpötila asettui siemenjään lisäyksen jälkeen arvoon –1,35 °C, jossa se pysyi kokeen loppuun saakka. Siemenjään lisäyslämpötilalla (kuva 5) ei havaittu olevan merkitystä kiteytymisen alkamisnopeuteen, vaan kaikissa tapauksissa jään kiteytyminen alkoi välittömästi, mistä voitiin päätellä liuosten olleen alijäähtyneessä tilassa. Lämpötilan nousu arvoon –1,35 °C johtui jään kiteytymisen vapauttamasta lämmöstä. Lämpötilan nousu loppui, kun kiteytyminen hidastui niin, että sen vapauttama lämpö vastasi jäähdytystä.

Absoluuttisten lämpötilojen arvoja ei voida pitää tarkkoina, sillä käytetty lämpötilamittari ei ollut kalibroitu. Kokeiden jälkeen lämpötilassa 0 °C tehty kalibrointi osoitti lämpötilamittarin antaman arvon olleen 0,17 °C todellista lämpötilaa pienempi. Ei kuitenkaan voida tietää,

onko virhe pysynyt samana kaikkien kokeiden aikana. Kokeiden jälkeen lämpötila-anturin havaittiin olevan suolan peitossa, mikä on voinut vaikuttaa mittauksiin.



Kuva 5. Kokeiden lämpötilojen muutokset ajan suhteen välillä 6...-1,35 °C. Kuvaajaan on merkitty siemenjään lisäslämpötilat.

Kokeiden 1, 2, 5 ja 6 lämpötilakäyrillä nähdään lämpötilahuiput ennen siemenjään lisäystä. Lämpötilahuiput johtuivat todennäköisesti natriumsulfaatin kiteytymisestä, joka hetkellisesti vapautti lämpöä systeemiin, kunnes kiteytymisen loputtua lämpötila jatkoi laskuaan. Voidaan päätellä, että kyseisissä kokeissa pitoisuudet olivat niin suuret, että natriumsulfaatin ylikylläisyys johti sen kiteytymiseen. Kokeissa 3 ja 4 lähtöpitoisuuksien ollessa noin 4 ja 4,2 m-% vastaavaa kiteytymistä ei tapahtunut.

Taulukossa 4 on esitetty näiden natriumsulfaattien kiteytymisten alkamislämpötilat ja lämpötilahuiput ennen kuin lämpötila lähti jälleen laskuun. Alkamislämpötila kuvaa tilannetta, jossa suolan ylikylläisyys oli kasvanut riittävän suureksi kiteytymisen alkamiseksi. Liuoksen lähtöpitoisuuden ollessa suurempi kiteytyminen alkoi korkeammassa lämpötilassa, sillä tällöin liukoisuuden pieneneminen johti nopeammin ylikylläisyyteen. Lämpötilahuipun ja siten

lämpötilan nousun voidaan olettaa olevan yhteydessä syntyvän suolan määrään, mutta myös jäähdytysnopeuteen. Taulukon 4 perusteella ei kuitenkaan voida tehdä päätelmiä lämpötilan muutoksen suuruuden yhteydestä esimerkiksi jäähdytyslämpötilaan.

Taulukko 4. Natriumsulfaatin kiteytymisen alkamislämpötilat ja lämpötilahuiput, lämpötilan nousut sekä johtokyvyn mukaiset pitoisuudet kokeiden alussa

Koe	Pitoisuus kokeen alussa, m-%	Kiteytymisen alkamislämpötila, °C	Kiteytymisen aiheuttama lämpötilahuippu, °C	Lämpötilan muutos, °C
1	5,31	-0,24	-0,07	0,17
2	5,15	-0,37	-0,31	0,06
5	4,86	-1,28	-1,22	0,06
6	4,83	-1,50	-1,43	0,07

On mahdollista, että suolaa syntyi ainoastaan kyseisten lämpötilahuippujen aikana ja lopun tasapainotilassa syntyvä tuote oli jäätä. Oletusta tukee se, että kokeissa 3 ja 4 vastaavaa lämpötilan nousua ei tapahtunut ja natriumsulfaattia kertyi vain pienet määrät niin, että sen kiteytymisestä ei voitu varmistua. Mikäli lämpötilan asetuttua syntyi vain jäätä, sen ei voida sanoa olleen liuoksen eutektinen piste. Natriumsulfaatin binäärisen liuoksen eutektisen lämpötilan todettiin olevan noin  $-1,2$  °C (Randall ym. 2009; Hasan ym. 2017b). Tehdyn kokeen tapauksessa liuoksen voidaan olettaa sisältäneen vesijohtovedestä peräisin olevia ioneja. Ionisten epäpuhtauksien tiedetään alentavan liuoksen jäätympistettä (Reddy ym. 2010). On kuitenkin huomioitava mittauksen epätarkkuus, jonka vuoksi eutektista tilaa ei voida päätellä ainoastaan lämpötilan arvosta. Joka tapauksessa mitatun lämpötilan  $-1,35$  °C kannalta eutektinen tila ei ole poissuljettu.

Lämpötilan muuttumattomuus viittaisikin eutektiseen tilaan. Mikäli lämpötilassa syntyi pelkkää jäätä, on tilanteen täytynyt johtaa suolan pitoisuuden kasvuun. Tällöin jäätympisteen olisi tullut alentua ja lämpötilan sitä vastaavasti laskea. Lopulta pitoisuuden kasvu olisi johtanut myös suolan kiteytymiseen. Yksi mahdollisuus on, että suolan kiteytymisen käynnistyminen ennen siemenjään lisäystä laski pitoisuutta niin, että uutta ylikylläisyyttä ei saavutettu enää myöhemmin kokeen aikana. Syntyneen jään määrä saattoi myös olla niin vähäinen, että se ei merkittävästi nostanut liuoksen pitoisuutta kokeen aikana. Useissa verrattavissa olevissa kokeissa on kiteytystä jatkettua kauemmin, esimerkiksi kuuden tunnin ajan (Reddy ym. 2010; Vaessen ym. 2003b).

### 6.3 Kiteytynyt natriumsulfaatti

Natriumsulfaattia kiteytyi selkeästi kokeissa 1, 2, 5 ja 6. Kuivaa eli kidevedetöntä natriumsulfaattia saatiin kuitenkin kussakin kokeessa vain alle 100 g. Kokeessa 3 kerätty suolamäärä oli niin pieni, että siitä ei saatu näytettä. Pieni suolamäärä saattoi säiliön puhdistuksesta huolimatta olla edellisistä kokeista säiliöön jäänyttä natriumsulfaattia. Kokeen 4 jälkeen suolaa saatiin muihin kokeisiin verrattuna pieni määrä, arviolta hieman yli 20 g. Kyseisessä kokeessa liuokseen lisättiin 30 g siemensuolaa. Näin ollen on todennäköistä, että natriumsulfaattia ei kiteytynyt lainkaan, vaan kerätty tuote oli siemensuolaa. Kuivat natriumsulfaattimassat on koottu taulukkoon 5.

Taulukko 5. Kuivan natriumsulfaatin massat eri pitoisuuksilla ja jäähdytyslämpötiloilla

Koe	Pitoisuus alussa, m-%	Jäähdytyslämpötila, °C	Natriumsulfaatin massa, g
1	5,12	-7	67,0
2	5,11	-7	98,6
3	4,17	-10	-
4	4,34	-10	22,4
5	4,67	-4,5	73,5
6	4,76	-4,5	75,8

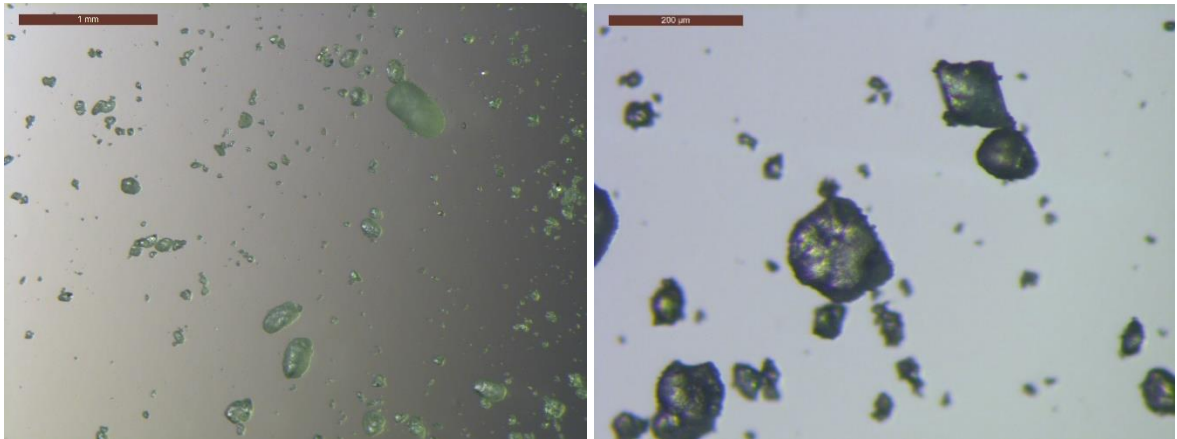
Suolojen massat ovat arvioita kuivista natriumsulfaattimassoista. Kerätty suolanäytteet olivat oletetusti kidevedellistä natriumsulfaatti dekahydraattia, jolloin kidevesi kasvatti suolan massaa. Kidevedellisten suolanäytteiden massat punnittiin. Lisäksi punnittiin kuivatun suolanäytteen massa ennen ja jälkeen kuivauksen, jolloin voitiin laskea suolan kosteus ja siten kuivan suolan määrä koko kerätyssä näytteessä.

Kuivan natriumsulfaatin osuuksiksi näytteissä laskettiin  $40,4 \pm 2,6$  %. Moolimassojen perusteella kuivan natriumsulfaatin osuuden dekahydraatissa tuli olla 44,1 %. Näin ollen oletus dekahydraatista vaikuttaa pitävän paikkaansa. Näytteistä laskettu osuus on pienempi todennäköisesti sen vuoksi, että näytteisiin on voinut kideveden lisäksi jäädä myös liuosta. Tämä on voinut myös aiheuttaa eroa eri näytteiden välille.

Jäähdytyslämpötilan ja liuoksen lähtöpitoisuuden yhteydestä syntyneen jään määrään ei voida tehdä päätelmiä. Esimerkiksi kokeessa 2, jossa jäähdytys oli nopeampaa ja lähtöpitoisuus suurempi, syntyneen jään määrä oli suurempi kuin kokeissa 5 ja 6, mutta

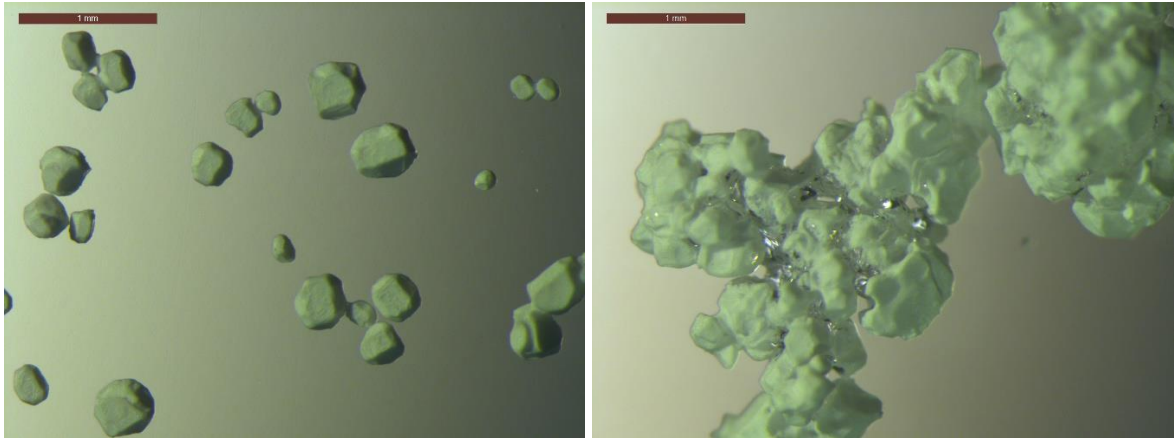
parametreiltaan koetta 2 vastaavassa kokeessa 1 määrä oli kuitenkin pienempi. Toisaalta voidaan olettaa, että kokeissa 3 ja 4 suolaa ei kiteytynyt juuri liuoksen pienen lähtöpitoisuuden vuoksi. Huomioitavaa on, että kokeissa 5 ja 6 syntyi lähes sama määrä suolaa, vaikka kokeessa 6 kiteytys lämpötilassa  $-1,35\text{ °C}$  jatkui tunnin pidempään. Tulos vahvistaa aiemmin mainittua epäilyä siitä, että suolaa ei syntynyt kyseisessä lämpötilassa.

Natriumsulfaattikiteitä kuvattiin mikroskoopilla. Kuvissa 6 ja 7 on esitetty 20- ja 100-kertaiset suurennokset lähtöaineena käytetystä natriumsulfaatista. Kuvista havaitaan, että lähtöaine on ollut kidekooltaan keskimäärin hyvin pientä. Joukossa on myös suurempia kiteitä, mutta ei kiteiden kasaumia.



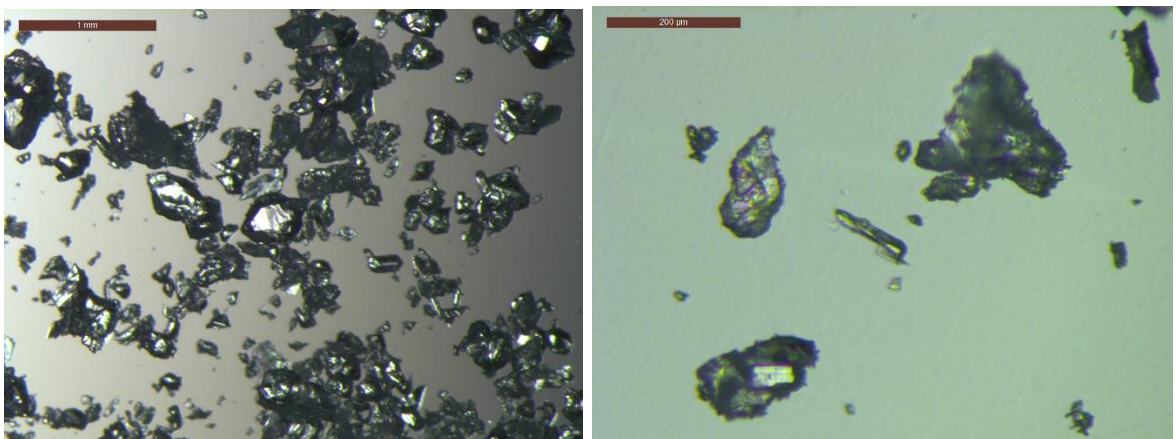
Kuvat 6 ja 7. Lähtöaineena käytetty natriumsulfaatti mikroskoopilla kuvattuna. Vasemmalla 20- ja oikealla 100-kertainen suurennos, joita vastaavat 1 mm ja 200  $\mu\text{m}$  mittapalkit.

Kuvissa 8 ja 9 on esitetty 20-kertaiset suurennokset jäädytyskiteytyksen tuotteena syntyneestä kidevedellisestä suolasta. Kuvasta 8 havaitaan syntyneiden kiteiden olleen melko tasakokoisia ja pyöreähkön muotoisia. Kuvassa 9 on kiteiden kasauma. Imusuodatuksen jälkeen kiteet tarttuivat herkästi toisiinsa, mutta erilliset kiteet olivat yhä eroteltavissa. Näytteisiin mahdollisesti jäänyt kosteus on voinut edistää kiteiden kasautumista. Kuvassa kiteiden välissä näkyvä kiiltävämpi pinta saattaa edustaa koeliuoksen vettä. Kidevedelliset kiteet olivat valoa läpäisemättömiä.



Kuvat 8 ja 9. Syntynyt kidevedellinen natriumsulfaatti mikroskoopilla kuvattuna. Vasemmalla irrallisia kiteitä ja oikealla kiteiden kasauma. Molemmissa kuvissa suurennos on 20-kertainen, mittapalkki 1 mm.

Kuvissa 10 ja 11 on esitetty 20- ja 100-kertaiset suurennokset kuivatusta natriumsulfaatista. Huomataan, että kidekokojen vaihtelu on suurta ja kiteet ovat muodoiltaan hyvin epäsäännöllisiä. Käytettyyn lähtöaineeseen verrattuna kiteet ovat suurempia ja kulmikkaampia.

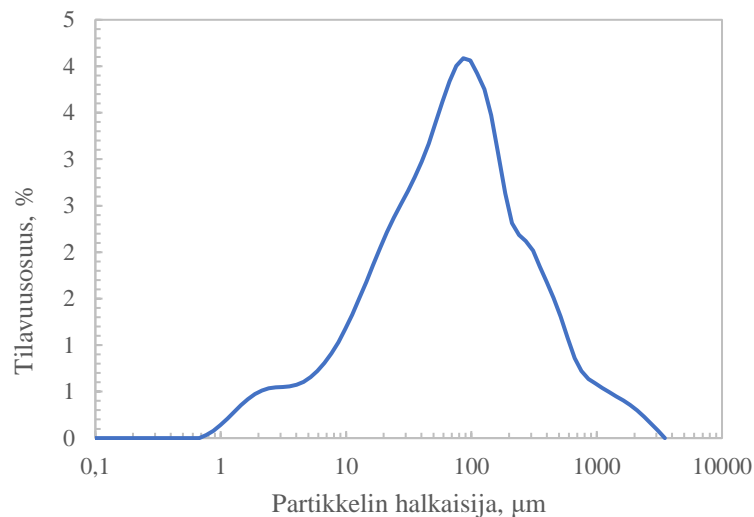


Kuvat 10 ja 11. Kuivattu natriumsulfaatti mikroskoopilla kuvattuna. Vasemmalla 20- ja oikealla 100-kertainen suurennos, joita vastaavat 1 mm ja 200 µm mittapalkit.

Mikroskooppikuvien perusteella on selvää, että kidevedellinen natriumsulfaatti eli dekahydraatti poikkesi kuivista suoloista. Sen joukossa ei ollut huomattavasti pienempiä kiteitä,

kuten lähtöaineen ja kuivattujen näytteiden tapauksissa. Lisäksi sen kiteet olivat muodoltaan pyöreämpiä. Kidevedellisen suolan kuivaus johti lähtöaineen kiteitä suurempiin ja poikkeavamman muotoisiin kiteisiin.

Kuivien natriumsulfaatinäytteiden partikkelikoot jakautuivat epätasaisesti niin näytteen sisällä kuin myös eri näytteiden välillä. Näytteen kuivattamisvaiheella voidaan olettaa olleen merkittävä vaikutus kuivan suolan kokojakaumaan. Yleiskäsityksen saamiseksi kaikista näytteistä laskettiin tilavuusosuuksien keskiarvot, jotka on esitetty kuvassa 12 partikkelin halkaisijakoon suhteen. Suolojen tilavuudesta 10 % koostui halkaisijaltaan alle 23  $\mu\text{m}$ , 50 % alle 169  $\mu\text{m}$  ja 90 % alle 547  $\mu\text{m}$  partikkeleista.

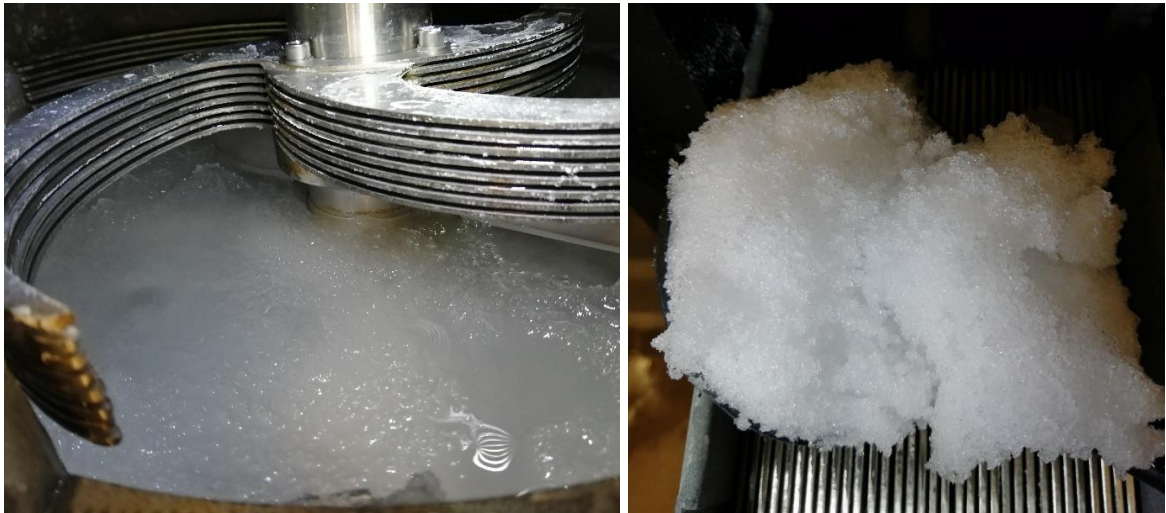


Kuva 12. Kuivan natriumsulfaatin partikkelikokojakauma tilavuusosuuksina näytteiden keskiarvoilla. Partikkelin halkaisijaa kuvaava akseli on logaritminen.

Todellisessa sovelluksessa uudelleenkiteytys eli suolan kuivaus tapahtuisi todennäköisesti suuremmille massoille kerrallaan, mikä vaikuttaisi muun muassa kuivauksen keston ja vaadittuun jatkokäsittelyyn. Tuotteen kokojakaumaan voidaan vaikuttaa esimerkiksi mekaanisella hienonnuksella, minkä avulla prosessissa voitaisiin saavuttaa haluttu partikkelikoko.

#### 6.4 Kiteytynyt jää

Jäätä kiteytyi kaikissa kokeissa (kuvat 13 ja 14). Syntynyt jää oli kidekooltaan pientä ja liuokseen sekoittunutta. Jään massoja ei määritetty. Silmämääräisesti eniten jäätä syntyi kokeissa 3 ja 4, joissa jäähdytysnopeus oli suurin (jäähdytyslämpötila  $-10\text{ °C}$ ). Kahden tunnin pituisessa kokeessa 6 jäätä syntyi selkeästi enemmän kuin muuten samoilla olosuhteilla tehdyssä kokeessa 5. Kokeessa 1 jäätä syntyi vähiten. Näytettä ei saatu kerättyä, sillä jää oli sekoittunut liuokseen hienojakoisena ja harvana.



Kuvat 13 ja 14. Syntynyttä jäätä (koe 6). Vasemmalla jäätä liuoksen seassa säiliössä. Oikealla kuivaksi valutettua jäätä. Kuvan jääkasa on leveydeltään noin 10 cm.

Liuokseen sekoittuneen jään lisäksi kaikissa kokeissa säiliön seinämään kehittyi jääkerros. Syntynyt kerros oli pehmeä, jolloin raappaustoiminto pystyi estämään kerroksen paksuuden kasvun tietyn pisteen jälkeen. Raappaus irrotti kerroksen jäätä vapauttaen sitä liuoksen sekaan. Kuvassa 15 on esitetty jääkerros säiliön seinämässä ylhäältä päin kuvattuna ja kuvassa 16 on irrotettu pala jääkerroksesta sen paksuuden havainnollistamiseksi. Jääkerroksen syntyminen oli aiempien tutkimusten perusteella odotettavissa oleva ilmiö.



Kuvat 15 ja 16. Vasemmalla säiliön seinämälle kokeen 2 aikana muodostunut jääkerros säiliön tyhjennyksen jälkeen. Säiliön tyhjentäminen on kasvattanut kerrosta vähän, sillä liuoksen kiteitä on tarttunut seinämään. Kuvassa näkyy myös jään raappain. Oikealla vastaavasti syntynyt jääpala säiliön sisäreunalta (koe 4).

Jäänäytteille tehtyjen johtokyky- ja IC-analyysien perusteella arvioitiin natriumsulfaatin massaosuuksia samoin kuin liuosnäytteiden tapauksessa. Jäänäytteen natriumsulfaattipitoisuus voidaan käsittää sen epäpuhtauspitoisuudeksi. Lisäksi laskettiin jäänäytteiden epäpuhtauspitoisuuksien suhteet liuosten pitoisuuksiin kokeiden alussa. Jäänäytteiden puhtauksia arvioitiin veden massaosuutena näytteessä. Mainitut arvot on koottu taulukkoon 6.

Taulukko 6. Jäänäytteiden epäpuhtauspitoisuudet johtokyky- ja IC-analyysien perusteella, kyseiset pitoisuudet liuosten lähtöpitoisuuksien suhteen sekä jään puhtaudet

Koe	Epäpuhtauspitoisuus (johtokyky), m-%	Epäpuhtauspitoisuus (IC, $\text{SO}_4^{2-}$ ), m-%	Epäpuhtauspitoisuus liuoksen lähtöpitoisuuden suhteen (ka), %	Puhtaus (ka), %
2	5,36	5,39	104,7	94,6
3	2,90	2,68	65,3	97,2
4	4,37	4,19	95,9	95,7
5	9,21	9,62	197,7	90,6
6	7,45	7,86	159,7	92,3

Jäänäytteiden epäpuhtauspitoisuudet vaihtelivat suuresti eri kokeiden välillä. Yleisesti kiteytymisprosessi johtaa ympäröivää liuosta puhtaamman tuotteen syntyyn. Epäpuhtauspitoisuus voi nousta esimerkiksi, jos vieraita partikkeleita jää rakenteen sisään sen muodostumisvaiheessa. Kokeissa 3 ja 4 jäänäytteen ja siten syntyneen jään epäpuhtauspitoisuus oli oletusten mukaisesti alkuperäisen liuoksen pitoisuutta pienempi. Kokeessa 2 pitoisuus oli jäänäytteessä suurempi, ja kokeissa 5 ja 6 huomattavasti suurempi kuin liuoksen alku- tai lopputilassa.

Jäänäytteiden epäpuhtauspitoisuuksista ei voida suoraan päätellä jään kiderakenteen puhtautta. On todennäköistä, että suurehkot pitoisuudet johtuvat jäätä ympäröineestä konsentroituneesta liuoksesta. Kerätty jää imusuodatettiin, mutta suodatus on kuitenkin saattanut jättää jään ympärille liuosta. Toisaalta on mahdollista, että imusuodatuksen aikana osa liuoksen natriumsulfaattista on kiinnittynyt jään kiderakenteen ympärille muun liuoksen poistuessa suodoksena. Kokeissa 5 ja 6 syntyi suuret määrät jäätä, mikä on voinut myös heikentää painovoimaisen erottumisen onnistumista.

Jäänäytteitä ei myöskään pesty. Vastaavissa tutkimuksissa kiteiden pesu on johtanut merkittäviin epäpuhtauspitoisuuksien alenemiin (Randall ym. 2014; Reddy ym. 2010, Becheleni ym. 2017). Jään epäpuhtauspitoisuus oli pienempi kuin liuoksen lähtöpitoisuus, kun natriumsulfaattia ei oletettavasti kiteytynyt. Muutoin syntyneen suolamäärän ja jään epäpuhtauspitoisuuden välillä ei voitu havaita yhteyttä. Myöskään jäähdityslämpötila tai liuoksen pitoisuus alussa ei näytä yksinään olevan yhteydessä siihen, kuinka epäpuhdasta syntynyt jää oli.

## 6.5 Pitoisuuksien ja tuotteiden yhteys

Taulukossa 7 verrataan keskenään liuosten pitoisuuksien muutoksia, jäänäytteiden epäpuhtauspitoisuuksia liuosten lähtöpitoisuuksien suhteen ja syntyneitä suolamassoja. Liuoksen pitoisuuden muutos riippuu täysin jään ja natriumsulfaatin kiteytymismäärien suhteesta. Mikäli kiteytyvä jää on puhdasta, sen syntyminen johtaa liuoksen pitoisuuden kasvuun. Tämä voidaan havaita kokeesta 3, jossa kiteytyi ainoastaan jäätä. Muissa kokeissa liuoksen pitoisuus laski ja muutos oli sitä suurempi, mitä enemmän suolaa syntyi. Kokeessa 1 pitoisuus

laski lähes yhtä paljon kuin kokeessa 2, vaikka suolaa syntyi vähemmän. Tämä selittyy sillä, että kokeessa 1 ei kiteytynyt yhtä paljon jäätä.

Taulukko 7. Pitoisuuksien muutokset, jäänäytteiden epäpuhtauspitoisuudet liuoksen lähtöpitoisuuksien suhteen ja syntyneet kuivat natriumsulfaattimassat eri kokeissa

Koe	Pitoisuuden muutos liuoksessa (ka), %	Jään epäpuhtauspitoisuus liuoksen lähtöpitoisuuden suhteen (ka), %	Natriumsulfaatin massa, g
1	-14,6	-	67,0
2	-15,5	104,7	98,6
3	2,7	65,3	-
4	-4,2	95,9	22,4
5	-5,6	197,7	73,5
6	-8,2	159,7	75,8

Arvioitujen massojen perusteella suolan kiteytyminen ei kuitenkaan riitä selittämään koko pitoisuuden laskua. Esimerkiksi 100 g natriumsulfaatin kiteytyminen 5 m-% liuoksessa (125 kg) aiheuttaisi vain -1,5 % pitoisuuden laskun, kun jään syntymistä ei huomioida. Yllättävää on, että liuoksen pitoisuus laski myös kokeessa 4, jossa liuokseen lisättiin siemensuolaa, mutta kerätty suolamassa oli lisäystä pienempi. Tämä viittaisi näytteenottomenetelmästä aiheutuneeseen virheeseen tai suolan epätasaiseen jakautumiseen säiliössä.

Kokeen lopun liuosnäytteisiin on voinut vaikuttaa neljän minuutin erotusvaihe. Sen aikana myös liuos on voinut kerrostua niin, että sen pitoisuus on kasvanut säiliön alaosaa kohti mentäessä. Toisaalta konsentroitunein liuos on voinut keskittyä juuri jään ympärille. Liuosnäytteiden luotettavuuteen vaikuttaa myös muun muassa sekoittumisen onnistuminen ja näytteenottosyvyyden pysyminen samana eri näytteiden kohdalla.

Kiteytysprosessin voidaan katsoa riippuvan monien parametrien yhteisvaikutuksesta. Esimerkiksi kokeet 1 ja 2 suoritettiin samoilla parametreilla niin, että eroina kokeiden välillä olivat vain kokeen 2 aavistuksen laskenut pitoisuus ja lisätyn siemenjään pienempi massa. Kuitenkin ero syntyneen jään määrässä oli merkittävä. Jään lisäksi myös natriumsulfaattia kiteytyi enemmän. Koetta 2 voidaan pitää parhaiten onnistuneena, sillä siinä syntyi eniten suolaa. Myös syntyvän jään määrä oli verrattain suuri, mutta kuitenkin niin, että jää oli huomattavasti puhtaampaa kuin kokeissa 5 ja 6. Kokeessa 2 käytettiin jäähdytyslämpötilaa -7 °C ja lähtöpitoisuus oli johtokyvyn perusteella 5,15 m-%.

## 7 Johtopäätökset

Ympäristöpäästöjen vähentämiseksi on syytä tarkastella uusien tekniikoiden tarjoamia kehittymismahdollisuuksia. Tässä työssä pyrittiin arvioimaan eutektisen jäädytyskiteytyksen sopivuutta sulfaattien talteenottoon sellun valmistuksessa. Tutkielmassa koottiin tietoa EFC-tekniikan nykytilasta ja sulfaattiselluprosessin sulfaattipäästöistä, jotta voitiin vastata kysymyksiin tekniikan toimivuudesta ja soveltuvuudesta sulfaattiprosessiin. Kokeellisessa osuudessa tutkittiin 120 L pilot-laitteen toimivuutta natriumsulfaattiliuoksen eutektisen jäädytyskiteytyksen toteutuksessa. Ensisijaisesti tutkittiin laitteiston jäähdytyslämpötilan ( $-10 \dots -4,5$  °C), siemenjään lisäytlämpötilan ( $-1,75 \dots -1,4$  °C) ja lähtöpitoisuuden (noin 4...5 m-%) vaikutuksia.

Kokeellisen osion perusteella kahden tuotteen kiteyttäminen ja erottaminen oli mahdollista liuoksen lähtöpitoisuuden ollessa vähintään noin 4,5 m-%. Tuotteiden saannot jäivät kuitenkin kaikissa tapauksissa pieniksi. Kuivaa natriumsulfaattia syntyi enimmilläänkin vain alle 100 g. Jäänäytteiden natriumsulfaattipitoisuudet olivat suuria. Osassa kokeita jäänäytteiden pitoisuudet olivat jopa alkuperäisten liuosten pitoisuuksia suurempia. Voidaan kuitenkin olettaa, että kiteiden pesu olisi laskenut jäänäytteiden pitoisuuksia merkittävästi (Randall ym. 2014). Kussakin kokeessa lämpötila asettui arvoon  $-1,35$  °C. Tulosten perusteella ei voitu tehdä päätelmiä siitä, olivatko systeemit kyseisessä lämpötilassa eutektisessä tilassa.

Suurin osa sulfaattiselluprosessista poistuvista sulfaateista sisältyy lentotuhkan poistoon tai jätevesiin, joihin sulfaatteja kertyy eri prosessivaiheista. Sulfaattien hyödynnyiskohteita sellun valmistuksessa ovat muun muassa happamuuden säätö ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kuitujen suojele happivaiheessa ( $\text{MgSO}_4$ ), raakamäntyöljyn ja klooridioksidin valmistus ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sekä jätevesien kemiallinen saostus. Lisäksi natriumsulfaatti esiintyy osana keittokemikaaleja. Eutektista jäädytyskiteytystä on laboratorio-oloissa kokeiltu eri teollisuuden jätevesien puhdistukseen, jolloin tekniikka on havaittu toimivaksi (Reddy ym. 2010; Becheleni ym. 2017; Randall ym. 2014). Lentotuhkan tapauksessa EFC-tekniikalla voitaisiin erottaa natriumsulfaatti ja -karbonaatti kaliumista ja kloorista.

Eutektiselle jäädytyskiteytykselle voisi siis olla löydettävissä sovelluskohteita selluteollisuudessa. Tekniikalla on monia etuja, kuten energiasäästöt, suolojen talteenotto, tuotteiden

painovoimainen erotus ja tuotteiden puhtaus. EFC-tekniikka ei kuitenkaan nykyisellään ole tarpeeksi kehittynyttä, ja sen kustannukset ovat suuret. Myös sellun valmistukseen sovellettaessa tekniikan käyttöönotto tulisi vaatimaan vielä mittavasti tutkimus- ja kehitystyötä. Selluteollisuudessa soodakattilan lämmöntuotto on seikka, joka jäädytyksen sijaan puoltaisi lämmön hyödynnystä. Tällöin esimerkiksi haihdutuskiteytys voisi olla EFC-tekniikkaa kannattavampaa. EFC-tekniikan kannattavuuden arviointiin tarvitaan mahdollisten sovelluskohdeiden syvällisempää tuntemusta.

Koska tehdyissä kokeissa saannot ja jään puhtaus jäivät riittämättömiksi, on laitteistoa ja sen eri mahdollisuuksia tutkittava lisää. Saantojen voitaisiin olettaa parantuvan pidemmillä koeajoilla. Tulevaisuudessa myös laitteiston jatkuvatoimisuudella voitaisiin parantaa saantoa. Kokeellisesti kerätty aineisto jäi suppeaksi, sillä pilot-laitteen suuri mittakaava ja yksittäisen kokeen kesto rajoittivat toistojen lukumäärää. Toistojen vähäisen lukumäärän vuoksi kokeista ei voida varmasti tehdä johtopäätöksiä eri parametrien vaikutuksista. Jatkossa olisi syytä tutkia perusteellisemmin kunkin parametrin vaikutusta, jotta voitaisiin löytää saannon ja tuotteiden puhtauksien kannalta optimaaliset olosuhteet. Pidemmillä kiteytysajoilla voitaisiin saada lisätietoa lämpötilan lopullisesta käytöksestä ja eutektisestä pisteestä.

## Lähteet

- Aro, T & Fatehi, P. 2017. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*. Vol. 175, s. 469–480.
- Aspeling, B.J., Chivavava, J. & Lewis, A.E. 2020. Selective salt crystallization from a seeded ternary eutectic system in Eutectic Freeze crystallization. *Separation and Purification Technology*. Vol. 248, 117019.
- Bandekar, R., Mahecha-Botero, A., Aksenov, I., Cooper, C.G., Foan, J., Sirikan, K., Wearing, J., Sêco, I.M.C.L. 2021. Concentrated sulfuric acid production from non-condensable gases and its effect on alkali and sulfur balances in pulp mills. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. Vol. 36(1), s. 100–107.
- Barros, E.L., Lira, T.S., Nariyoshi, Y.N. & Bancelos, M.S. 2018. Factor effect of operating conditions on the leaching of fly ashes from a pulp and paper mill. *Waste Management*. Vol. 80, s. 379–386.
- Becheleni, E.M.A., Rodriguez-Pascual, M., Lewis, A.E. & Rocha, S.D.F. 2017. Influence of Phenol on the Crystallization Kinetics and Quality of Ice and Sodium Sulfate Decahydrate during Eutectic Freeze Crystallization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 56(41), s. 11926–11935.
- Chaudhari, P.K., Majumdar, B., Choudhary, R., Yadav, D.K. & Chand, S. 2010. Treatment of paper and pulp mill effluent by coagulation. *Environmental Technology*. Vol. 31(4), s. 357–363.
- Chivavava, J., Rodriguez-Pascual, M. & Lewis, A.E. 2014. Effect of operating conditions on ice characteristics in continuous eutectic freeze crystallization. *Chemical Engineering and Technology*. Vol. 37(8), s. 1314–1320.
- Ekholm, P., Lehtoranta, J., Taka, M., Sallantausta, T. & Riihimäki, J. 2020. Diffuse sources dominate the sulfate load into Finnish surface waters. *Science of the Total Environment*. Vol. 748, 141297.

Erlbeck, L., Wössner, D., Schlachter, K., Kunz, T., Methner, F.-J., Rädle, M. 2019. Investigation of a novel scraped surface crystallizer with included ice-pressing section as new purification technology. *Separation and Purification Technology*. Vol 228.

Fernández-Torres, M.J., Ruiz-Beviá, F., Rodríguez-Pascual, M. & Von Blottnitz, H. 2012. Teaching a new technology, eutectic freeze crystallization, by means of a solved problem. *Education for Chemical Engineers*. Vol. 7(4), s. 163–168.

Gao, W., Habib, M. & Smith, D.W. 2009. Removal of organic contaminants and toxicity from industrial effluents using freezing processes. *Desalination*. Vol. 245(1-3), s. 108–119.

Gonçalves, C., Tran, H., Braz, S., Puig, F. & Shenassa, R. 2008. Chloride and potassium removal efficiency of an ash leaching system. *Pulp and Paper Canada*. Vol. 109(3), s. 33–38.

Hasan, M., Filimonov, R., Chivavava, J., Sorvari, J., Louhi-Kultanen, M., & Lewis, A.E. 2017a. Ice growth on the cooling surface in a jacketed and stirred eutectic freeze crystallizer of aqueous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Separation and Purification Technology*. Vol. 175, s. 512–526.

Hasan, M., Rotich, N., John, M. & Louhi-Kultanen, M. 2017b. Salt recovery from wastewater by air-cooled eutectic freeze crystallization. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 326, s. 192–200.

Himawan, C., Kramer, H.J.M. & Witkamp, G.J. 2006. Study on the recovery of purified MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O crystals from industrial solution by eutectic freezing. *Separation and Purification Technology*. Vol. 50(2), s. 240–248.

Holmer, M. & Storkholm, P. 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. *Freshwater Biology*. Vol. 46(4), s. 431–451.

Huang, H., Hu, Y., Zhang, H., Cao, S. & Ma, X. 2021. Limitations on the Protective Action of MgSO<sub>4</sub> for Cellulose during Kraft Pulp Oxygen Delignification. *BioResources*. Vol. 16(1), s. 1438–1452.

Hubbe, M.A., Becheleni, M.M.A., Lewis, A.E., Peters, E.M., Gan, W., Nong, G., Mandal, S. & Shi, S.Q. 2018. Recovery of Inorganic Compounds from Spent Alkaline Pulping Liquor

By Eutectic Freeze Crystallization and Supporting Unit Operations: a Review. *BioResources*. Vol. 13(4), s. 9180–9219.

Jaretun, A. & Aly, G. 2000. Removal of chloride and potassium from kraft chemical recovery cycles. *Separation Science and Technology*. Vol. 35(3), s. 421–438.

John, M., Choudhury, T., Filimonov, R., Kurvinen, E., Saeed, M., Mikkola, A., Mänttari, M. & Louhi-Kultanen, M. 2020. Impurity separation efficiency of multi-component wastewater in a pilotscale freeze crystallizer. *Separation and Purification Technology*. Vol. 236.

Kilpi, O. 2019. Reduction of sulfate emissions in bleached softwood Kraft pulp mill. Diplomityö. Espoo: Aalto-yliopisto. [Viitattu 23.2.2023]. Saatavissa: [https://aalto-doc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/37881/master\\_Kilpi\\_Oskari\\_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://aalto-doc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/37881/master_Kilpi_Oskari_2019.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Kinnarinen, T., Golmaei, M., Jernström, E. & Häkkinen, A. 2016. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 133, s. 953–964.

Lewis, A.E., Nathoo, J., Thomsen, K., Kramer, H.J., Witkamp, G.J., Reddy, S.T. & Randall, D.G. 2010. Design of a Eutectic Freeze Crystallization process for multicomponent waste water stream. *Chemical Engineering Research and Design*. Vol. 88(9), s. 1290–1296.

Leyland, D., Chivavava, J. & Lewis, A.E. 2019. Investigations into ice scaling during eutectic freeze crystallization of brine streams at low scraper speeds and high supersaturation. *Separation and Purification Technology*. Vol 220, s. 33–41.

Ma, Y., Svärd, M., Xiao, X., Sahadevan, S.A., Gardner, J., Olsson, R.T. & Forsberg, K. 2022. Eutectic freeze crystallization for recovery of NiSO<sub>4</sub> and CoSO<sub>4</sub> hydrates from sulfate solutions. *Separation and Purification Technology*. Vol. 286, 120308.

Marliacy, P., Solimando, R., Bouroukba, M. & Schuffenecker, L. 2000. Thermodynamics of crystallization of sodium sulfate decahydrate in H<sub>2</sub>O-NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Application to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O-based latent heat storage materials. *Thermochimica Acta*. Vol. 344(1–2), s. 85–94.

- Mitchell, C.P.J., Branfireun, B.A. & Kolka, R.K. 2008. Assessing sulfate and carbon controls on net methylmercury production in peatlands: An in situ mesocosm approach. *Applied Geochemistry*. Vol. 23(3), s. 503–518.
- Monte, M.C., Fuente, E., Blanco, A., Negro, C. 2009. Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*. Vol. 29(1), s. 293–308.
- Mullin, J.W. 2001. Crystallization. 4th ed. Oxford, United Kingdom: Butterworth-Heinemann.
- Myerson, A.S. 2001. Handbook of Industrial Crystallization. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann.
- Ojanen, P. (toim.) 2011. Metsäteollisuuden ympäristölupaja valvontakäytäntöjen kehittämismahdollisuudet. Kaakkois-Suomen elinkeino-, liikenne ja ympäristökeskuksen julkaisu 8/2011. Kouvola: Kopijyvä Oy.
- Pokhrel, D. & Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater - A review. *Science of the Total Environment*. Vol. 333(1-3), s. 37–58.
- Randall, D.G., Nathoo, J., Lewis, A.E. 2009. Seeding for selective salt recovery during eutectic freeze crystallization. International Mine Water Conference, 19.–23.10, Pretoria, Etelä-Afrikka. s. 639–646.
- Randall, D.G., Zinn, C., Lewis, A.E. 2014. Treatment of textile wastewaters using Eutectic Freeze Crystallization. *Water Science and Technology*. Vol. 70(4), s. 736–741.
- Reddy, S.T., Lewis, A.E., Witkamp, G.J., Kramer, H.J.M. & van Spronsen, J. 2010. Recovery of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O from a reverse osmosis retentate by eutectic freeze crystallisation technology. *Chemical Engineering Research and Design*. Vol. 88(9), s. 1153–1157.
- Rumble, J.R. 2022. CRC Handbook of Chemistry and Physics Online. 103th ed. Boca Raton, FL, CRC Press. [Verkkoaineisto]. [Viitattu 3.3.2023]. Saatavissa: <https://hbcpc-chemnetbase-com.ezproxy.cc.lut.fi/faces/contents/ContentsSearch.xhtml>
- Saturnino, D.M. 2012. Modeling a Kraft Mill Chemical Balance. PhD Thesis. Canada, Toronto: University of Toronto, Graduate Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry. [Viitattu 19.2.2023]. Saatavissa: [https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/32881/1/Saturnino\\_Daniel\\_M\\_201206\\_PhD\\_thesis.pdf](https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/32881/1/Saturnino_Daniel_M_201206_PhD_thesis.pdf)

Seppälä, M.J., Klemetti, U., Kortelainen, V-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H. & Sironen, R. 2002. Paperimassan valmistus. Kemiallinen metsäteollisuus 1. Opetushallitus. 2.–1. painos. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy.

Steiger, M. & Asmussen, S. 2008. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 72(17), s. 4291–4306.

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.

Vaessen, R.J.C., Seckler, M.M. and Witkamp, G.J. 2003a. Eutectic freeze crystallization with an aqueous KNO<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> solution in a 100-liter cooled disc column crystallizer, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 42(20), s. 4874–4880.

Vaessen, R.J.C., Janse, B.J.H., Seckler, M.M. & Witkamp, G.J. 2003b. Evaluation of the Performance of a Newly Developed Eutectic Freeze Crystallizer. *Chemical engineering research & design*. Vol. 81(10), s. 1363–1372.

van der Ham, F., Witkamp, G.J., de Graauw, J. & van Rosmalen, G.M. 1998. Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste water purification. *Chemical Engineering and Processing*. Vol. 37(2), s. 207–213.

van der Ham, F., Seckler, M.M. & Witkamp, G.J. 2004. Eutectic freeze crystallization in a new apparatus: The cooled disk column crystallizer. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Vol. 43(2), s. 161–167.

Zak, D., Hupfer, M., Cabezas, A., Jurasinski, G., Audet, J. Kleeberg, A., McInnes, R., Kristiansen, S.M., Petersen, R.J., Liu, H. & Goldhammer, T. 2021. Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation. *Earth-Science Reviews*. Vol. 212, 103446.

Liite 1. Mittaustulokset

Taulukko 1. Näytteiden johtokyvyt ja ionikromatografialla mitatut sulfaatti- ja natriumionien pitoisuudet

Näyte	Koe	Johtokyky, mS/cm	IC (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), ppm	IC (Na <sup>+</sup> ), ppm
Liuos kokeen alussa	1	44,80	34660	14290
	2	43,76	34590	13820
	3	38,26	28220	11280
	4	39,78	29350	11740
	5	41,74	31590	12510
	6	41,51	32200	12950
Liuos kokeen lopussa	1	40,42	28690	11880
	2	38,64	28780	11790
	3	39,32	28770	11470
	4	38,32	28220	11310
	5	39,60	29990	11990
	6	38,88	29390	11650
Jää	2	45,15	36440	14170
	3	27,11	18130	7771
	4	38,26	28310	11540
	5	67,58	65060	26080
	6	58,21	53170	20970