



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Saostumat ja niiden hallinta sellutehtaan valkoliipeän valmistuksessa

Suvi Kivikko

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Helmikuu 2024

TIIVISTELMÄ

Saostumat ja niiden hallinta sellutehtaan valkolipeän valmistuksessa

Suvi Kivikko

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2024, 28 s. + 2 liitettä

Työn ohjaajat: Elisa Koivuranta ja Teppo Sahlberg

Työn aiheena on saostumat sellutehtaan valkolipeän valmistuksessa. Aihe on valittu tukemaan jatkotutkimuksia UPM:n Pohjois-Euroopan tutkimuslaitoksella, jotka tähtäävät valkolipeän tuotannosta löytyvien saostumien hallintaan. Tämän kandidaatin tehtävänä oli selvittää sellutehtaalta sammuttimesta ja kaustisointisäiliöistä löytyneiden saostumien muodostumisen syitä ja niiden muodostumisen hallintaa. Työn tavoitteena on selvittää havaittujen saostumien syntymekanismi, miten niiden syntymistä voidaan ehkäistä ja miten syntyneitä saostumia voidaan poistaa. Työn kirjallisuuskatsauksessa perehdytään sellun valmistukseen sulfaattimenetelmällä, kemikaalikierron vierasaineisiin sekä sammuttimen ja kaustisointisäiliöiden saostumiin. Työssä myös pohditaan mahdollisia tapoja hallita saostumien muodostumista. Työn kokeellisessa osuudessa tutkitaan miten kemikaalit liuottavat muodostuneita saostumia. Tämä työ tehtiin yhteistyössä UPM:n Pohjois-Euroopan tutkimuskeskuksen kanssa. Työssä käytetyt liuottimet ja saostumanäytteet saatiin tutkimuskeskukselta. Työn kokeet suoritettiin Oulun yliopiston laboratoriossa. Sammuttajan ja kaustisointisäiliöiden saostumille suoritettiin liuotuskokeita kolmella eri liuottimella. Liuotuskokeiden perusteella saatiin selville, että 15 % typpihappo liuottaa saostumia kaikista tehokkaimmin.

Kokeellinen työ on suoritettu keväällä 2022 Oulun yliopistossa.

Asiasanat: Vierasaineet, Kraft-sellu, kemikaalikierto, saostuma

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	1-4
2 Sellun valmistus sulfaattimenetelmällä	2-5
2.1 Kuitulinja.....	2-5
2.1.1 Puun käsittely.....	2-5
2.1.2 Keitto	2-5
2.1.3 Pesu.....	2-6
2.1.4 Happidelignifiointi ja valkaisu	2-6
2.1.5 Jälkikäsittely ja kuivaus	2-6
2.2 Kemikaalikierto	2-7
2.2.1 Haihdutus	2-7
2.2.2 Soodakattila	2-7
2.2.3 Viherlipeän käsittely	2-7
2.2.4 Kaustisointi	2-8
2.2.5 Meesanpoltto.....	2-9
3 Vierasaineet ja niiden hallinta	3-10
3.1 Vierasaineiden lajittelu.....	3-10
3.2 Vierasaineet talteenotto-prosessissa	3-11
3.3 Vierasaineiden hallinta.....	3-12
4 Saostumat ja niiden hallinta	4-14
4.1 Saostumat	4-14
4.2 Saostumien muodostuminen	4-14
4.3 Saostumien hallinta ja hyödyntäminen	4-17
5 Kokeellinen tutkimus	5-20
5.1 Menetelmät ja materiaalit.....	5-20
6 Tulokset ja niiden tarkastelu	6-22
6.1 Tulosten analysointi ja johtopäätökset	6-22
7 Yhteenveto	7-24
Lähdeluettelo.....	7-25
Liitteet	7-27

1 JOHDANTO

Saostumat aiheuttavat ongelmia sellutehtaiden valkolipeän tuotannossa esimerkiksi tukkeuttamalla prosessilaitteita ja hankaloittamalla tuotantoa. Saostumien muodostumisen syitä on tärkeä tarkastella, jotta niiden aiheuttamilta ongelmilta ja tuotannon pysäytyksiltä voitaisiin välttyä. Saostumien poistamiseen kuluu huomattavasti aikaa ja tuotannon pysäyttäminen aiheuttaa tehtaalle lisäkustannuksia. Työn kirjallisuuskatsauksessa perehdytään sellun valmistukseen sulfaattimenetelmällä, kemikaalikierron vierasaineisiin sekä sammuttimen ja kaustisointisäiliöiden saostumiin. Tavoitteena on selvittää havaittujen saostumien syntymekanismi, miten niiden syntymistä voidaan ehkäistä ja miten syntyneitä saostumia voidaan poistaa sekä mahdollisesti hyödyntää. Kokeellisessa osuudessa tutkitaan miten eri liuottimet liuottavat erään sellutehtaan sammuttimen ja kaustisointisäiliöiden saostumia. Tarkoituksena on selvittää mitä liuotinta olisi hyödyllistä käyttää muodostuneiden saostumien liuottamiseen sellutehtaalla.

2 SELLUN VALMISTUS SULFAATTIMENETELMÄLLÄ

Sulfaatti- eli kraft-menetelmä on nykyisin yksi suosituimmista sellun valmistusmuodoista. Menetelmää voidaan käyttää tuottamaan valkaistua sekä valkaiseamatonta sellua. Sen raaka-aineina voidaan käyttää lehti- ja havupuuta. Sulfaattimenetelmällä on monia etuja muihin kemiallisiin sellunvalmistusmenetelmiin, joista yksi on on kemikaalikierto. Sen avulla keittokemikaalit saadaan otettua talteen ja käytettyä uudelleen. (Ek et al. 2009)

2.1 Kuitulinja

2.1.1 Puun käsittely

Puu tuodaan tehtaalte autolla, junalla tai vesiteitse. Puut ovat yleensä tukkeina ja niiden tulee olla mahdollisimman tuoreita. Mikäli puut ovat jäisiä, ne sulatetaan. Seuraavaksi puut kuoritaan kuorimarummuissa eli niistä poistetaan kaarna, sillä se vaikuttaa hakkeesta saatavan massan vaaleuteen ja lujuteen. (KnowPulp, 2022) Tämän jälkeen puu haketetaan. Tarkoituksena on saada hyvälaatuista haketta, jotta myöhemmin keitossa lämpö ja keittokemikaalit jakautuvat tasaisesti. (Ek et al. 2009)

2.1.2 Keitto

Keiton tarkoituksena on poistaa puusta kuituja sitovaa ligniiniä lämmön ja kemikaalien avulla. Keitossa poistetaan myös puun uuteaineita, jotka voivat myöhemmin prosessissa aiheuttaa saostumia ja vaahtoamista. Keitto tapahtuu keittokattilassa. Puuhake upotetaan keittokemikaaleihin ja tätä seosta kuumennetaan 150–170 asteeseen ja paine nostetaan korkealle. Keiton lämpötilaan vaikuttaa käytetty puulajike. Keittokemikaalien tulee liuottaa kuitenkin mahdollisimman vähän puun selluloosaa ja säilyttää selluloosapitoiset kuidut vahvoina, ehjinä ja pitkinä. Sulfaattikeitossa keittokemikaalina käytetään valkolipeää, joka on natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumsulfidin (Na₂S) seos. Keittoliuos koostuu regeneroidusta valkolipeästä sekä kierrätetystä mustalipeästä. Mustalipeä sisältää keittokemikaalit ja keitossa siihen liunneen orgaanisen aineksen. (KnowPulp, 2022 & Ek et al. 2009)

2.1.3 Pesu

Sulfaattisellun valmistuksessa massa pestään keiton, happivaiheen ja valkaisuun jälkeen. Pesussa ruskeasta massasta erotetaan orgaanista ainetta, kuten ligniiniä, ja epäorgaanista ainetta eli keittokemikaaleja. Pesussa pyritään tekemään mustalipeän talteenotto tarkkaan, jotta se voidaan regeneroida ja käyttää uudelleen. Ruskea massa on myös tärkeä pestä hyvin siksi, että valkaisuun ei tarvitsisi käyttää niin paljon resursseja. Pesuvesimäärä pyritään pitämään mahdollisimman pienenä taloudellisuuden vuoksi. (KnowPulp, 2022 & Ek et al. 2009)

2.1.4 Happidelignifiointi ja valkaisu

Happidelignifioinnin tarkoituksena on poistaa sellusta jäännösligniiniä hapen sekä alkalien avulla. Se hapettaa ja hajottaa ligniiniä alkaliin liukenevaan muotoon, poistaa epäpuhtauksia ja tuhoaa ligniinin värillisiä yhdisteitä. Happidelignifiointi on selektiivisempi ja hellävaraisempi prosessi kuin keitto. Sen avulla ligniinin määrää voidaan laskea tehokkaasti ilman, että saanto pienenee. (KnowPulp, 2022)

Valkaisuun tarkoituksena on parantaa massan vaaleutta ja puhtautta poistamalla jäännösligniiniä. Alkalisen keiton ja keittoreaktioiden takia jäännösligniini on voimakkaasti värillistä ja sen poisto täytyy tehdä massan lujuutta säästellen. Valkaisussa käytetään selektiivisempiä kemikaaleja kuin aikaisemmissa vaiheissa. Nämä kemikaalit pilkkovat jäännösligniinin pieniin osiin samalla vaikuttamalla vain vähän saantoon ja lujuuteen. (KnowPulp, 2022)

2.1.5 Jälkikäsitteily ja kuivaus

Jälkilajittelussa viimeisetkin epäpuhtaudet saadaan poistettua. Epäpuhtaudet luokitellaan usein kevyt- ja raskasrejektiin. Kevytrejekti on kuitua kevyempää, raskasrejekti taas raskaampaa. Epäpuhtauksia poistetaan, sillä ne vaikuttavat erityisesti massan ulkonäköön ja ne voivat myös huonontaa massasta valmistettavan tuotteen pintaominaisuuksia. Viimeisenä massa kuivataan kuivauskoneella ja leikataan selluarkeiksi. (Ek et al. 2009)

2.2 Kemikaalikierto

Sulfaattimenetelmän etuna on sen kemikaalikierto, jossa keitossa syntynyt mustalipeä regeneroidaan takaisin valkolipeäksi. Kemikaalikierron tärkeimpiä vaiheita ovat sellun keitto, mustalipeän haihdutus, soodakattila, kaustisointi ja meesauuni.

2.2.1 Haihdutus

Haihduuttamalla keiton jälkeen sellusta erotetusta mustalipeästä pyritään poistamaan vettä, jotta sen kuiva-ainepitoisuus kasvaisi. Haihduttamolle tulevan mustalipeän eli pesulipeän kuiva-ainepitoisuus on 15–16 % ja se tulee saada 80-85% kuiva-ainepitoisuuteen ennen soodakattilalle menoa. (Ek et al. 2009)

2.2.2 Soodakattila

Soodakattilan tehtävänä on kemikaalien sekä prosessissa syntyneen energian talteenotto. Siellä mustalipeän sisältämät rikki ja natrium vapautuvat poltossa ja ne otetaan talteen jatkokäsittelyä varten. Poltossa tapahtuu pelkistymisreaktio, jossa natriumsulfaatti pelkistyy natriumsulfidiksi. Mustalipeässä muussa muodossa oleva natrium muodostaa poltossa hiilidioksidin kanssa reagoidessaan natriumkarbonaattia. Soodakattilan tulipesästä sulakourujen pitkin ulos valuva kemikaalisula sisältää natriumsulfidia, natriumkarbonaattia ja natriumsulfaattia. Kemikaalisula liuotetaan laihavalkolipeään tai veteen, jolloin syntyy viherlipeää. (KnowPulp, 2022)

2.2.3 Viherlipeän käsittely

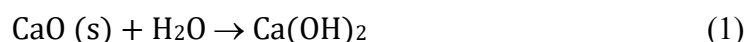
Viherlipeä johdetaan raakaviherlipeäsäiliöön, jonka tarkoituksena on tasapainottaa viherlipeäpitoisuutta, virtausvaihteluita sekä lämpötilaa. Säiliö toimii myös viherlipeäsuotimen tai selkeyttimen ja soodakattilan välillä varastosäiliönä. Raakaviherlipeäsäiliössä on kaksi horisontaalista kylkisekoitinta, jotka homogenoivat viherlipeän sekä estävät sakan painumisen säiliön pohjalle. (Andritz Group, 2020)

Seuraavaksi viherlipeästä erotetaan sakka ja kiinteät epäpuhtaudet viherlipeäsuotimen avulla, jonka toiminta perustuu ristivirtaukseen. Suotimeen virtaavaan viherlipeään kohdistetaan voimakas tangentiaalinen virtaus, minkä takia painesuodatuksen aikana ei muodostu kakkua. Syntynyt sakka johdetaan sakkasäiliöön. (Andritz Group, 2020)

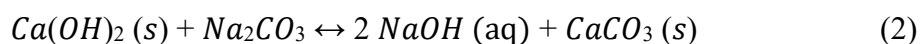
Suodatetun viherlipeän lämpötilaa säädetään viherlipeän jäähdyttimessä, jotta se ei aiheuta kiehumista sammuttimessa. Jäähdytys tapahtuu paisunta-astiassa, joka toimii alipaineella. (Ek et al. 2009)

2.2.4 Kaustisointi

Viherlipeän käsittelyn jälkeen jäähdytetty viherlipeä jatkaa kaustisoinnin ensimmäiseen vaiheeseen, joka on kalkin sammutus. Sammutuksen tavoitteena on saada sammuttimeen lisätty poltettu kalkki reagoimaan viherlipeässä olevan veden kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia reaktion (1) mukaisesti. Kalkinsammuttimessa on kaksi osaa, sammutin ja lajitin. Sammutinosassa tapahtuu kalkin sammutus ja sen säiliö on varustettu sekoittimella. Sekoittimen avulla reaktiossa syntynyttä lämpöä saadaan jaettua tasaisesti säiliön sisällä. Lajitinosassa poistetaan kalkin joukosta olevaa hiekkaa sekä sammuttamattomia kalkkia lajitinkoneiston avulla. (KnowPulp, 2022)



Syntynyt kalsiumhydroksidi aktivoi kaustisointireaktion sammuttimessa ja hitaan reagoimisen takia reaktio jatkuu vielä kaustisointisäiliöissä. Kaustisointireaktiossa viherlipeässä oleva natriumkarbonaatti reagoi sammuttimessa syntyneen kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen natriumhydroksidia ja kalsiumkarbonaattia eli meesaa reaktion (2) mukaisesti. Reaktiota voidaan hallita kalkinsyöttöä säätämällä. Reaktioon tulee edetä riittävän pitkälle, jotta valkolipeän NaOH-pitoisuus on n. 80 % ja mahdollisimman paljon kalkista on reagoi meesaksi. (KnowPulp, 2022)

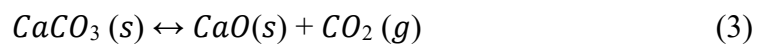


Kaustisointisäiliöistä niin sanottu kalkkimaito pumpataan valkolipeän erotuksen laitteistolle, jossa erotetaan valkolipeä ja meesa toisistaan. Erotus tehdään suodattamalla tai selkeyttämällä. Näistä käytetympi menetelmä on suodatus, joka voidaan tehdä esimerkiksi paineistetun kiekkosuotimen tai painesuodattimen avulla. Tavoitteena on, että meesapitoisuus valkolipeässä on maksimissaan 20–30 mg/l. (KnowPulp, 2022)

2.2.5 Meesanpoltto

Meesanpolton tarkoituksena on muuttaa kaustisoinnissa syntynyt meesa eli kalsiumkarbonaatti takaisin kalsiumoksidiksi reaktion (3) mukaisesti, jotta sitä voidaan uudelleen käyttää kaustisoinnissa. Meesa pestään ja kuivataan meesasuodattimella ennen sen polttoa. Meesasuodatin puhdistaa ja nostaa meesan kuiva-ainepitoisuuden sopivaksi. Meesasuodatin voi olla esimerkiksi kiekkosuodin tai rumpusuodin. (Ek et al. 2009)

Meesa syötetään meesauuniin meesakuivurin kautta. Kuivuminen tapahtuu kuuman savukaasun vaikutuksesta, jota tulee meesauunin syöttöpäädystä. Savukaasut erotetaan meesasta syklonin avulla. Tämän jälkeen meesa syötetään meesauuniin, joka on sylinterin muotoinen, lievästi kallellaan oleva tiilillä vuorattu uuni. Meesa lämpenee virratessaan uunissa alaspäin ja saavuttaessaan 800 astetta käynnistyy kalsinointireaktio. (Ek et al. 2009)



Uunista tullut kalkki jäähdytetään polttopään jäähdyttimessä, joka voi olla satelliittijäähdytin tai sektorijäähdytin.

3 VIERASAINHEET JA NIIDEN HALLINTA

Vierasaineet ovat prosessiin kuulumattomia aineita, jotka eivät osallistu sellunvalmistusprosessiin. Ne ovat peräisin esimerkiksi kuitulinjan kemikaaleista, puuraaka-aineesta sekä prosessivedestä. Vierasaineet aiheuttavat ongelmia prosessissa muun muassa tukkeuttamalla prosessilaitteita ja aiheuttamalla korroosiota, ja hankaloittamalla tuotantoa kemikaalikierrossa. Taulukosta 1. voidaan nähdä eri vierasaineiden aiheuttamia toiminnallisia ongelmia sellutehtaalla.

Taulukko 1. Vierasaineiden aiheuttamia toiminnallisia ongelmia sellutehtaalla (Karlemo, 2019).

Toiminnallinen ongelma	Osallistuvat vierasaineet
Talteenottokattilan korroosio	Cl, K
Vihertilpeän huono suodatettavuus	Si, Mg
Huono meesan laskeutuminen (?)	Si, Al, Mg, Fe
Kuolleen kuorman kasvu meesassa	Si, Al, Mg, Fe, P, Mn

3.1 Vierasaineiden lajittelu

Aineiden liukoisuuden perusteella voidaan arvioida mihin kohtaan prosessia ne kertyvät ja miten niitä voidaan vähentää. Vierasaineet voidaankin jaotella liukoisuuden perusteella kolmeen ryhmään taulukon 2. mukaan. Taulukon avulla pystytään päättämään kertyvätkö vierasaineet kalkki- vai lipeäkiertoon. Esimerkiksi piitä saostuu pääosin kaustisoinnissa, sillä se ei liukene valkolipeään yhtä hyvin kuin vihertilpeään. Vierasaineet voidaan luokitella myös niiden kertymispaikkojen mukaan (Taulukko 3). (Ek et al. 2009)

Taulukko 2. Vierasaineiden jako liukoisuuden perusteella. (Ek et al. 2009)

1. Aine liukenee hyvin <u>valkolipeään</u> ja <u>viherlipeään</u>	2. Aine liukenee paremmin <u>viherlipeään</u> kuin valkolipeään	3. Aine liukenee paremmin <u>valkolipeään</u> kuin viherlipeään
Kalium (K)	Pii (Si)	Mangaani (Mn)
Kloori (Cl)	Fosfori (P)	Magnesium (Mg)
		Rauta (Fe)

Taulukko 3. Vierasaineiden lajittelu kertymispaikan mukaan (Mertakorpi, 2021).

1. Ainetta kertyy viherlipeäsakkaan	2. Ainetta kertyy lipeäkiertoon	3. Ainetta kertyy kalkkiikiertoon
Kalsium (Ca)	Pii (Si)	Pii (Si)
Magnesium (Mg)	Kloori (Cl)	Magnesium (Mg)
Mangaani (Mn)	Kalium (K)	Mangaani (Mn)
Kupari (Cu)	Alumiini (Al)	Alumiini (Al)
Lyijy (Pb)		Rauta (Fe)
Rauta (Fe)		

3.2 Vierasaineet talteenotto-prosessissa

Haitallisimpia vierasaineita talteenotto-prosessissa ovat esimerkiksi fosfori (P), pii (Si), magnesium (Mg) ja kalsium (Ca). (Karlemo, 2019)

Fosfori on yksi haitallisimmista vierasaineista kalkkikierrrossa, koska sillä on taipumusta sitoa vapaata kalkkia. Sen poistaminen on hankalaa, koska sen liukoisuus muuttuu kaustisointiprosessissa. Fosforin lähteenä on yleisimmin puuraaka-aine, mutta sitä tulee kiertoon myös uunin polttoaineen ja biolietteen mukana. (Mertakorpi, 2021) Fosforia esiintyy natriumfosfaattina valko- ja viherlipeässä. Fosfaatti-ionien konsentraatio

viherlipeässä on 3–5 kertaa korkeampi kuin valkolipeässä. Kalkkikierrossa viherlipeän fosfaatti-ionit sitoutuvat kalkin kalsiumioneihin ja saostuvat meesaan Ca-PO_4 -yhdisteinä eli kalsiumfosfaattiyhdisteinä. Meesan sisältämä fosfori on suurilta osin liukenematonta sammuttajassa, koska sammuttajaan lisätään suuri määrä kalkkia ja syntyneet kalsiumfosfaattiyhdisteet ovat huonosti liukenevia. Sen takia fosforia kerääntyy kalkkikiertoon. Kalkki, joka on sitoutunut fosforiin ei voi reagoida sammutusreaktiossa. Yksi painoprosentti fosforia kalkissa voi vähentää käytettävissä olevaa kalsiumoksidia 5 painoprosenttia. (Mousavi, 2019)

Pii on myös haitallinen vierasaine, sillä se on liukoisempi viherlipeään kuin valkolipeään. Sitä tulee kiertoon muun muassa puun, prosessiveden, meesauunin biopolttoaineiden ja hiekan mukana. Piitä esiintyy erilaisina silikaattiyhdisteinä Si_xO_y kemikaalikierrossa. (Mehtonen, 2013)

Magnesium on lipeäkierrossa niukkaliukoinen, jonka takia sitä kertyy viherlipeäsakkaan, sammuttajan pohjahiekkaan ja meesaan. Magnesiumista suurin osa tulee prosessiin käytetyn puun kautta, mutta sitä tulee myös valkaisussa käytettävän magnesiumsulfaatin ja make-up kalkin mukana. (Doldán et al., 2011)

Kalsium on osassa kohtaa prosessia prosessikemikaalina, mutta osassa ei-toivottu vierasaine. Kalsiumia esiintyy pääosin kalsiumsulfaattina tai kalsiumhydroksidina ja kalsiittina viherlipeässä ja valkolipeässä. Sitä tulee prosessiin puun ja make up limen mukana. (Doldán et al., 2011)

3.3 Vierasaineiden hallinta

Vierasaineiden pitoisuuksia tulee tarkkailla ja minimoida, jotta ne eivät aiheuta ongelmia ja saostumia prosessissa. Niiden hallintaan vaikuttavat niiden kertymäkohdat prosessissa. Tapoja, joilla voidaan kontrolloida vierasaineiden pitoisuuksia, on monia. Niiden kulkeutumista voidaan kontrolloida ja vähentää, esimerkiksi hyvällä puiden kuorinnalla ja make-up kalkin laaduntarkkailulla. (Mousavi, 2019) Viherlipeäsakkaan kertyviä vierasaineita saadaan poistettua sakkasuotimen avulla. Kalkkikiertoon kertyviä vierasaineita voidaan poistaa avaamalla kalkkikiertoa, joka voidaan tehdä poistamalla meesauunin sähkösuodattimen lentotuhkaa prosessista tai käyttämällä meesaa sakkasuodattimen precoatina. (Mertakorpi, 2021)

Fosforin poistomenetelmät ovat rajalliset, sillä sitä kerääntyy valkolipeään ja kalkkilietteeseen sekä se liukenee hyvin viherlipeään. Meesan poistaminen kierrosta on hyvä tapa päästä eroon fosforista sekä piistä. Toinen vaihtoehto piin poistamiseen on saostaa sitä lisäämällä magnesiumia liuottajaan (Mertakorpi, 2021). Kalsiumia voidaan myös poistaa prosessista meesan mukana kalsiumkarbonaatin muodossa. Magnesiumin määrää voidaan taas hallita hyvällä viherlipeän suodatuksella. (Doldán et al., 2011)

4 SAOSTUMAT JA NIIDEN HALLINTA

Vierasaineet prosessissa voivat aiheuttaa saostumia prosessilaitteissa. Saostumat ovat ongelmallisia, sillä ne voivat olla suuria sekä niiden peseminen pois on hankalaa, kallista ja aikaa vievää. Saostumien aiheuttamat ongelmat ovat alkaneet korostua tuotannon kasvaessa, jolloin myös saostumia muodostuu enemmän. Kappaleessa keskitytään muutamaa sellutehtaalta löydettyyn saostumaan, niiden muodostumiseen ja hallintaan.

4.1 Saostumat

Sellutehtaan kemikaalikierron sammuttajasta ja valkolipeäsäiliön pohjalta on löydetty saostumia. Sammuttajan saostumat koostuvat kalsiitista, pirsoniitista ja brusiitista. Valkolipeäsäiliön pohjan saostumat koostuvat kalsiitista, hydroksiapatiitista, kalsiumista sekä kvartsista.

4.2 Saostumien muodostuminen

Saostumien muodostumisen edellytykset on tärkeä ymmärtää, jotta niiden muodostumista voitaisiin ehkäistä. Saostumien muodostumiseen vaikuttaa esimerkiksi vierasaineiden määrät prosessissa ja liuosolosuhteet.

Termodynaamisen laskennan avulla voidaan arvioida liuosolosuhteiden vaikutuksia aineiden saostumiseen. Gibbsin energia (ΔG) kuvaa kemiallisen reaktion liikkeelle panevaa termodynaamista voimaa ja sen avulla voidaan päätellä, onko reaktio spontaani ($\Delta G < 0$), tasapainoinen ($\Delta G = 0$) vai mahdoton ($\Delta G > 0$). (Song et al, 2002)

$$\Delta G = - \frac{RT}{v} \ln \left[\frac{IAP}{K_{sp}(HAP)} \right]$$

$$\Delta G = - \frac{2.303 RT}{v} \times SI$$

missä R on ideaalikaasuvakio, T on absoluuttinen lämpötila, IAP ja K_{sp} ovat sakkafaasin ioniaktiivisuustuote ja termodynaaminen liukoisuustulo, ja n on ionien lukumäärä sakkayhdisteessä. (Song et al., 2002)

Saostus- tai kiteytysprosessi koostuu kolmesta vaiheesta, joita ovat: ylikylläisyyden muodostuminen, ytimen muodostuminen ja kiteen kasvu. Ylikylläisessä liuoksessa on liennutta ainetta enemmän kuin kyseisen aineen liukoisuus edellyttää siinä lämpötilassa. Liennutta ainetta saostuu niin kauan, kunnes liuos on kylläinen.

Hydroksiapatiitti (HA) on luonnossa esiintyvä kalsiumapatiitin muoto, jonka kaava on yleisesti $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Fosfori voi muodostaa sammuttimessa olevan vapaan kalkin kanssa fosfaattiyhdisteitä, joista yksi on hydroksiapatiitti. Fosfaattiyhdisteet liukenevat paremmin viherlipeään kuin valkolipeään, jonka takia kalsiumfosfaatteja saostuu sammuttimessa ja kalsinointiastioissa. Piitä esiintyy erilaisina silikaattiyhdisteinä Si_xO_y kemikaalikierrrossa. (Ulmgren, 1997)

Kalsiumfosfaatit ovat kemiallisia yhdisteitä, jotka sisältävät kalsiumioneja (Ca^{2+}) ja ortofosfaatteja (PO_4^{3-}) tai pyrofosfaatteja ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) tai metafosfaatteja (PO_3^{3-}). Kalsiumfosfaattiyhdisteistä suurin osa voi liueta neutraaliin tai emäksiseen liuokseen ja saostua hydroksiapatiittina. Kalsiumfosfaattien liukoisuus korreloi niiden sisältämien Ca/P suhteitten mukaan. Esimerkiksi taulukon 4. tietojen mukaan liukoisuus huononee järjestyksessä $\text{DCPA} > \text{OCP} > \text{HA}$. (Mousavi, 2019)

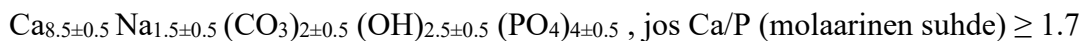
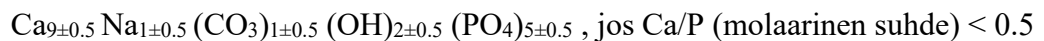
Taulukko 4. Kalsiumfosfaattilajeja ja niiden Ca/P-suhteet. (Mousavi, 2019)

Nimi	Lyhenne	Kaava	Ca/P suhde
Dikalsiumfosfaattianhydraatti (eli moneniitti)	DCPA	CaHPO_4	1.0
Oktakalsiumfosfaatti	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1.33
Hydroksiapatiitti	HA	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1.67

On monia tekijöitä, jotka vaikuttavat tai ohjaavat kalsiumfosfaattien saostumista liuoksissa. Näitä tekijöitä ovat esimerkiksi fosfaatin ja kalsiumin pitoisuudet, lämpötila,

pH-arvo, ionivahvuus ja liuoksen epäpuhtaudet. Hydroksiapatiittia muodostuu ensisijaisesti neutraaleista emäksisiin liuoksiin. (Hermassi et al., 2015)

Alkalisissa liuksissa, joissa ei ole CO_3^{2-} -ionia läsnä, fosfori ja kalsium saostuvat kalsiumfosfaattiyhdisteinä, kuten hydroksiapatiittina. Jos alkalisessa liuksessa on Na^+ ja CO_3^{2-} ioneja, kuten esimerkiksi valko- ja viherlipeässä, niin nämä ionit voivat korvata hydroksiapatiitin rakenteessa olevat Ca^+ and $(\text{PO}_4)_3^{3-}$ ionit. Tällöin muodostuu CAP-yhdisteitä eli hydroksiapatiittiyhdisteitä, jotka sisältävät Na^+ and CO_3^{2-} . Saostumat koostuvat pääosin HA:sta, jos Ca/P kokonaismoolisuhde liuksessa on alle 0,5 (mol/mol). Kokonaismoolisuhteen ollessa 1,7 (mol/mol) saostumat valko- ja viherlipeässä ovat pääosin CAP. (Mousavi, 2019)



Hydroksiapatiittia on havaittu muodostuvan suoraan vain alhaisilla lähtöainepitoisuuksilla, eli lievästi ylikylläisillä liuksilla. (Hermassi et al., 2015) Ylikylläisyyttä voidaan ilmaista saturaatioindeksillä (SI, saturation index). Jos fosfaattia alkaa kiteytymään hydroksiapatiittina liuksessa, niin saturaatioindeksi suhteessa hydroksiapatiittiin on:

Reaktio on seuraavanlainen fosfaatin ja kalsiumin reagoidessa:



$$\text{SI}(\text{HA}) = \log \left[\frac{IAP}{K_{sp}(\text{HA})} \right]$$

$$\text{SI}(\text{HA}) = \log \left[\frac{(\alpha_{\text{Ca}^{2+}})^5 \times (\alpha_{\text{PO}_4^{3-}})^3 \times (\alpha_{\text{OH}^-})}{K_{sp}(\text{HA})} \right],$$

missä α_x tarkoittaa ionin x aktiivisuutta, IAP ioniaktiivisuustuotetta (ion activity product) ja K_{sp} on HA:n liukoisuustulo. Kun $SI=0$, niin myös $\Delta G=0$ ja liuos on tasapainotilassa; kun $SI<0$ niin $\Delta G>0$ ja liuos on alikylläinen ja saostuminen on mahdotonta; kun $SI>0$ niin $\Delta G<0$ ja liuos on ylikylläinen ja saostuminen on spontaania.

Magnesium muodostaa magnesiumoksidia (MgO) meesauunissa, joka reagoi sammuttajassa magnesiumhydroksidiksi (Mg(OH)₂) reaktion (4) mukaisesti. (Mertakorpi, 2021) Magnesiumoksidi on liukenematon alkaliseen vesipitoiseen väliaineeseen, joten sitä saostuu sammuttajassa. (Martins et al., 2007)



Pirsoniitin ja kalsiumkarbonaatin esiintyminen kiinteässä muodossa viittaa siihen, että kalkinpolton pääreaktio ei ole onnistunut. Osa muodostuneesta kalsiitista voi olla myös peräisin Ca(OH)₂ ja ilman CO₂ välisestä reaktiosta. (Martins et al., 2007) Kaustisointireaktio saostaa kalsiumkarbonaattia. Kalsiumkarbonaatti on pinta-alaltaan suuri ja sisältää Ca²⁺ ioneja. Tämän takia se voi hyvin absorboida fosfaattia, jolloin sen pinnalle muodostuu hydroksiapatiittia.

4.3 Saostumien hallinta ja hyödyntäminen

Saostumien syntymistä halutaan ehkäistä sen takia, että niiden poistamiseen prosessilaitteista kuluu paljon aikaa ja tuotanto voidaan joutua pysäyttämään sen takia. Hydroksiapatiitin muodostumisen ehkäiseminen on erityisen tärkeää, sillä se voi myöhemmin prosessissa reagoida fluorin kanssa muodostaen fluoriapatiittia. Fluoriapatiitti (Ca₅(PO₄)₃F) ei ole yhtä helposti liukenevaa kuin hydroksiapatiitti. (Bengtsson, 2007) Vierasaineiden määrää prosessissa täytyy yrittää hallita, jotta saostumia ei pääsisi syntymään. Jos saostumia pääsee muodostumaan, voidaan niitä poistaa liuottamalla niitä erilaisilla kemikaaleilla. Kappaleessa 5. tutkitaan kuinka erilaiset kemikaalit vaikuttavat tutkittuihin saostumiin.

On tutkittu, että saturaatioindeksi suhteessa HA:an kasvaa logaritmisesti, kun fosfaatin ja kalsiumin konsentraatio kasvaa. Tämän perusteella voidaan päätellä, että Ca/P suhteen säätö on tehokas tapa estää hydroksiapatiitin saostuminen. (Song et al., 2002) Mousavin tekemän tutkimuksen pohjalta nousi kysymys, miten fosfaatin ja karbonaatin pitoisuudet viherlipeässä vaikuttavat fosfaatin ja kalsiumin reaktioon sammutuksen ja kaustisoinnin aikana. Fosfaatti- ja karbonaatti-ionien välillä vaikuttaa olevan kilpailua kalsiumin sitoutumisen kanssa. Mousavi suositteli, että pitäisi tutkia tarkemmin, miten kalsium reagoi fosforin kanssa. Tätä voitaisiin selvittää tekemällä kineettisiä ja tasapainotilan tutkimuksia. Niiden avulla tutkittaisiin mikä on fosforin tasapainojakauma liukoisessa ja kiinteässä muodossa. Tasapainotilan tutkimusten tuloksia voitaisiin käyttää fosfaatin reaktion mallintamiseen viherlipeässä kalkin kanssa. (Mousavi, 2019)

Yksi tapa estää hydroksiapatiitin saostuminen kalkkikierrossa, voisi olla sen saostaminen hallitusti viherlipeästä ennen sammuttajaa. Jotta hydroksiapatiittia voitaisiin saostaa hallitusti, tulisi viherlipeän koostumus ja vierasainepitoisuudet olla tiedossa tarkasti. Tasapainotilan tutkimusten tulosten perusteella mallinnetut reaktiot auttaisivat mahdollisen hallitun saostuksen suunnittelussa.

Sammutetusta kalkista olisi mahdollista saostaa hydroksiapatiittia kahdella tavalla. Mekanokemiallisella synteessillä P_2O_5 ja $Ca(OH)_2$ seoksesta on saatu saostettua hydroksiapatiittia kuivajauhatuksella (Wantae, 2000). Koska tyypillinen meesan kuiva-ainekoostumus sisältää P_2O_5 keskimääräisesti 0,86 painoprosenttia ja meesan epäpuhtaudet siirtyvät tuorekalkkiin, niin sitä voi mahdollisesti kulkeutua sammutettuun kalkkiin (Mertakorpi, 2021). Sammutetun kalkin sisältämää P_2O_5 voitaisiin tällöin hyödyntää mekanokemiallisessa synteessissä ja poistaa sitä. Toisessa saostustavassa kuivattu meesa kalsinoitiin kalsiumoksidiksi ja liuotettiin deionisoituun veteen, jotta saatiin $Ca(OH)_2$ liuosta. Fosfaattiliuoksena käytettiin deionisoituun veteen liuotettua $(NH_4)_2HPO_4$, jonka Ca/P-moolisuhde oli 1,67. (Yatongchai, 2021) Sammutettu kalkki kuitenkin alkaa sammuttajassa reagoida välittömästi, joten sitä ei saada sammuttajasta saostamista varten, vaan prosessiin täytyisi tehdä paljon muutoksia.

Saostettua hydroksiapatiittia voitaisiin myös mahdollisesti hyödyntää, mutta sen pitäisi kuitenkin olla tarpeeksi puhdasta. Synteettistä hydroksiapatiittia käytetään laajalti biolääketieteellisissä sovelluksissa, sillä se on erinomaisesti biologisesti yhteensopiva hampaiden ja luukudosten kanssa. HA-jauheita voidaan valmistaa usealla eri tavalla,

kuten saostamalla sitä vesiliuoksista, hydrotermisellä prosessilla, sol-gel-prosessilla ja emulsiokäsittelyllä. Kemiallisella saostusmenetelmällä saadaan useimmiten tuotettua nanokiteistä HA:ta alhaisissa lämpötiloissa, joka on ominaisuuksiltaan sopivaa käytettäväksi biolääketieteellisissä sovelluksissa. (Chen et al., 2004)

Kalsiumfosfaatteja käytetään fosforihappojen ja lannoitteiden tuotannossa. Hydroksiapatiitti-nanohiukkaset on luokiteltu maatalouden yhdeksi merkittävimmistä mahdollisista ravinnelähteistä. (Kottegoda et al., 2011). HA:ta ja muita apatiittipohjaisia materiaaleja sisältävät lannoitteet ovat parempia vapauttamaan ravinteita hitaasti maaperään kuin tavanomaiset lannoitteet. Fosforia saostetaan rauta- tai alumiinisulfaatilla puhdistamolietteestä lannoitteita varten, mutta se on kasveille heikosti käyttökelpoista tällä menetelmällä saostettaessa. Se johtuu siitä, että saostuneesta kokonaisfosforista helppoliukoista fosforia on vain kymmenesosa. Yhtenä hyvänä vaihtoehtona fosforin saostamiseen on fosforin saostaminen struviittina tai kalsiumfosfaattina, sillä tällöin fosfori pysyy käyttökelpoisena kasviravinteena viljelykasveille. Menetelmässä vesiliukoinen fosfori saostetaan amorfiseksi kalsiumfosfaateiksi tai struviitiksi eli ammoniummagnesium-fosfaatiksi, joka on todettu erinomaiseksi lannoitteeksi. (Pietola, L. Alasuutari, S, & Palva, R. 2008)

5 KOKEELLINEN TUTKIMUS

Tutkimuksessa tutkittiin eräältä sellutehtaalta otettujen saostumanäytteiden liukenemista eri liuottimiin. Sammuttajan ja kaustisointisäiliöiden saostumille suoritettiin liuotuskokeita kolmella eri liuottimella.

5.1 Menetelmät ja materiaalit

Saostumia (Kuva 1.) oli saatu sammuttajan alakammioista, kaustisointisäiliö 2. pohjasakasta ja kaustisointisäiliö 1. seinästä. Liuottimina käytettiin 15 % typpihappoa, liuotin 2:sta ja liuotin 3:sta. Suodatinpaperina käytettiin PALL Supor-kalvovolvysuodatinta.



Kuva 1. Liuotuskokeissa tarkastellut saostumat.

Tutkimuksessa saostumanäytteet ensin murskattiin ja näytteitä punnittiin noin 0,3 grammaa. Liuotuskokeen saostumanäytteiden ja suodatinpaperien tarkemmat painot löytyvät taulukosta 5. Käytössä ollut 65 % typpihappo laimennettiin vetokaapissa 15 % typpihapoksi. Liuottimia lisättiin saostumanäytteisiin noin 2 ml. Näytteiden annettiin liueta 22 tuntia, jonka jälkeen näytteet suodatettiin ja punnittiin.

Merkinnöissä on käytetty:

Näytteet:

A = Sammuttajan alakammio

B = Kaustisointisäiliö 2. pohjasakka

C = Kaustisointisäiliö 1. seinä

Hapot:

1 = 15 % typpihappo

2 = Liuotin 2

3 = Liuotin 3

Taulukko 5. Liuotuskokeen saostumanäytteiden painot sekä suodatinpaperin painot.

Koepiste	Näytemäärä (g)	Suodatinpaperi (g)
A1	0,2998	0,0793
A2	0,3015	0,0791
A3	0,2993	0,0789
B1	0,3018	0,0799
B2	0,3016	0,0795
B3	0,3016	0,0795
C1	0,3016	0,0798
C2	0,2996	0,0800
C3	0,3022	0,0789

6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

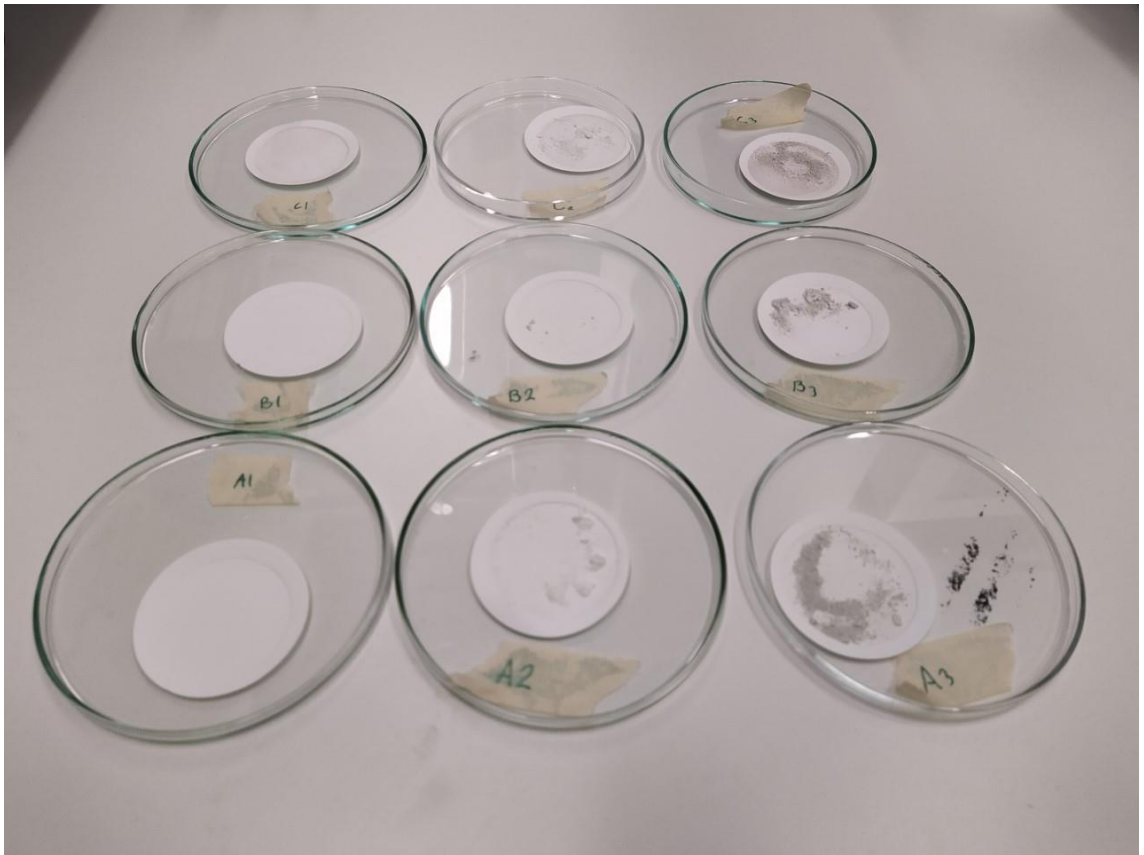
Tässä luvussa perehdytään saostumille tehtyjen liuotuskokeiden tulosten analysointiin ja pohdintaan.

6.1 Tulosten analysointi ja johtopäätökset

Tarkastellessa tuloksia (Taulukko 6.) saostumien liukoisuuskokeista voi selkeästi huomata, että saostumat liukenivat parhaiten 15 % typpihappoon. Typpihapon avulla saostumat saatiin liuotettua lähes kokonaan kaikissa kokeissa. Saostumat liukenivat toiseksi parhaiten Liuotin 2:seen ja huonoiten Liuotin 3:seen. Kuten kuvassa 2. näkyy, niin Liuotin 3. käytettäessä saostumaa jäi huomattavasti enemmän liukenematta. Liuotin 2 ja Liuotin 3 ovat vahvasti happamia pesuaineita, joiden yhtenä tehoaineena on metaanisulfonihappo. Liuotin 2 sisältää 15–30 % metaanisulfonihappoa ja Liuotin 3 taas 5–15 % metaanisulfonihappoa. Tämä voi selittää niiden liuotuskykyjen eroa. Liuotin 2 sisältää lisäksi sitruunahappoa, joka irrottaa kalkkisaostumia.

Taulukko 6. Liuotuskokeiden liukenemattomien saostumien osuus prosentteina.

Koepiste	Liukenematon (%)
A1	0,00 %
A2	15,75 %
A3	76,95 %
B1	0,13 %
B2	2,88 %
B3	83,55 %
C1	0,07 %
C2	21,66 %
C3	85,94 %



Kuva 2. Murskatut saostumat liotuksen ja suodatuksen jälkeen suodatinpaperilla.

7 YHTEENVETO

Teorian perusteella saostumia voidaan ehkäistä Ca/P suhteen säädöllä, joka on tehokas tapa estää varsinkin hydroksiapatiitin saostuminen. Yksi tapa saostumien ehkäisyyn olisi tehdä hydroksiapatiitin hallittu saostus viherlipeästä ennen sammuttajaa. Kalsiumin ja fosforin reagoimista keskenään tulee vielä kuitenkin tutkia, jotta voidaan ymmärtää niiden saostumisolosuhteita paremmin. Esimerkiksi tasapainotilan tutkimuksia tulisi tehdä, jotta tulosten perusteella voitaisiin mallintaa reaktioita.

Mikäli hydroksiapatiittia voidaan saostaa hallitusti viherlipeästä, sitä voitaisiin käyttää myös hyödyksi. Synteettistä hydroksiapatiittia käytetään laajalti biolääketieteellisissä sovelluksissa ja kalsiumfosfaatteja käytetään fosforihappojen ja lannoitteiden tuotannossa.

Tehtyjen liuotuskokeiden perusteella 15-prosenttinen typpihappo oli paras liuotin sammuttajan alakammion, kaustisointisäiliö 2. pohjasakan ja kaustisointisäiliö 1. seinän saostumien liuotukseen. Sitä voitaisiin siis käyttää hyödyksi sellutehtaalla saostumien poistamiseen.

LÄHDELUETTELO

Andritz Group, 2020, Kaustistamon laitteet ja toiminta: B.1.1. Viherlipeän käsittely.
Sisäinen materiaali

Andritz Group, 2020, Kaustistamon laitteet ja toiminta: B.1.2. Vihersakan käsittely.
Sisäinen materiaali

Bengtsson, Åsa. 2007. 'SOLUBILITY AND SURFACE COMPLEXATION STUDIES OF APATITES'.

Doldán, Javier, Outi Poukka, Keijo Salmenoja, Marcos Battegazzore, Virginia Fernandez, and Inés Eluén. 2011. 'Evaluation of Sources and Routes of Non-Process Elements in a Modern Eucalyptus Kraft Pulp Mill'.

Hermassi, M., C. Valderrama, J. Dosta, J. L. Cortina, and N. H. Batis. 2015. 'Evaluation of Hydroxyapatite Crystallization in a Batch Reactor for the Valorization of Alkaline Phosphate Concentrates from Wastewater Treatment Plants Using Calcium Chloride'. *Chemical Engineering Journal* 267 (May): 142–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.079>.

Karlemo, Camilla, Markus Engblom, and Esa Vakkilainen. 2023. 'Non-Process Elements in the Recovery Cycle of Six Finnish Kraft Pulp Mills'. *TAPPI Journal* 22 (3): 184–92. <https://doi.org/10.32964/TJ22.3.184>.

KnowPulp - Sulfaattisellun Valmistus , 2024,
<https://www.knowpulp.com/extranet/suomi/kps/ui/process/general/ui.htm>.

Kottegoda, Nilwala, Imalka Munaweera, Nadeesh Madusanka, and Veranja Karunaratne. 2011. 'A Green Slow-Release Fertilizer Composition Based on Urea-Modified Hydroxyapatite Nanoparticles Encapsulated Wood'. *Current Science* 101 (1): 73–78.

Martins, Fernanda Machado, Joaniel Munhoz Martins, Luiz Carlos Ferracin, and Carlos Jorge da Cunha. 2007. 'Mineral Phases of Green Liquor Dregs, Slaker Grits, Lime Mud and Wood Ash of a Kraft Pulp and Paper Mill'. *Journal of Hazardous Materials* 147 (1–2): 610–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.057>.

Mehtonen, Niko. 2013. 'Literature Study of Present and New Methods for Reducing Non-Process Elements in the Lime Circulation of a Kraft Pulp Mill', September. <https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/11126>.

Mertakorpi, Aatu. 2021. 'Vierasaineiden käyttäytyminen sulfaattisellutehtaan kalkkikierrössä'. <https://lutpub.lut.fi/handle/10024/162331>.

- Mousavi, Seyedeh Maryam Sadegh. 2019. 'Phosphorus in the Lime Cycle of Kraft Pulp Mills'.
- Pietola, Liisa, Sakari Alasuutari, and Reetta Palva. 2008. 'Lietelannan kemiallinen fraktiointi: fosforin saostaminen'. *Suomen Maataloustieteellisen Seuran Tiedote*, no. 23 (January): 1–6. <https://doi.org/10.33354/smst.75874>.
- Song, Yonghui, Hermann H. Hahn, and Erhard Hoffmann. 2002. 'Effects of Solution Conditions on the Precipitation of Phosphate for Recovery. A Thermodynamic Evaluation'. *Chemosphere* 48 (10): 1029–34. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00183-2](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00183-2).
- Ulmgren, P., and R. Rådeström. 1997. 'The Build-up of Phosphorus in a Kraft Pulp Mill and the Precipitation of Calcium Phosphate from Green and White Liquors'. In . <https://www.semanticscholar.org/paper/The-build-up-of-phosphorus-in-a-kraft-pulp-mill-and-Ulmgren-R%C3%A5destr%C3%B6m/4c90718ff8cd126a1e3505a7593dd1135bab5c0e>.
- Yatongchai, Chokchai, and Boonlom Thavornyutikarn. 2021. 'Conversion of Lime Mud Waste to Hydroxyapatite Biomaterials'. *Materials Chemistry and Physics* 266 (July): 124544. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124544>.

LIITTEET

Liite 1. Liuotuskokeen saostumanäytteiden painot sekä suodatinpaperin painot.

Koepiste	Näytemäärä (g)	Suodatinpaperi (g)
A1	0,2998	0,0793
A2	0,3015	0,0791
A3	0,2993	0,0789
B1	0,3018	0,0799
B2	0,3016	0,0795
B3	0,3016	0,0795
C1	0,3016	0,0798
C2	0,2996	0,0800
C3	0,3022	0,0789

Liite 2. Liuotuskokeen saostumanäytteiden ja suodatinpaperin painot liuotuksen jälkeen, sekä saostumien liukenematon osuus.

Koepiste	Suodatinpaperi ja näyte liuotuksen jälkeen	Liukenematon (g)
A1	0,0782	-0,0011
A2	0,1266	0,0475

A3	0,3092	0,2303
B1	0,0803	0,0004
B2	0,0882	0,0087
B3	0,3315	0,252
C1	0,0800	0,0002
C2	0,1449	0,0649
C3	0,3386	0,2597