

Iita Lintunen

# KADMIUMIN POISTO SOODAKATTILAN LENTOTUHKASTA

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
Tarkastaja: Marja Palmroth  
Tarkastaja: Riikka Lahtinen  
Syyskuu 2020

# TIIVISTELMÄ

lita Lintunen: Kadmiumin poisto soodakattilan lentotuhkasta  
Cadmium Removal from Recovery Boiler Fly Ash  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Tekniikan ja luonnontieteiden TkK-tutkinto-ohjelma, ympäristö- ja energiatekniikka  
Syyskuu 2020

---

Kadmium (Cd) on ihmisille ja ympäristölle myrkyllinen raskasmetalli, joka on helposti kertyvää sekä haitallista jo pieninä määrinä. Sellutehtaan kemikaalikierrossa kadmium on vierasaine eli tarpeeton kemikaalikierron toiminnalle. Kadmium kertyy kemikaalikierron sivuvirtoihin hankaloittaen niiden hyödyntämistä esimerkiksi lannoitekäytössä, minkä takia kadmiumia haluttaisiin poistaa kemikaalikierrosta. Koska kadmium on polttolämpötiloissa helposti haihtuva metalli, se rikastuu mustalipeää poltettaessa soodakattilan lentotuhkaan, josta kadmiumin poisto voi onnistua helposti ja nopeasti.

Tämä työ on kirjallisuustutkimus, jonka tarkoituksena on selvittää, millaisilla menetelmillä kadmiumia voitaisiin poistaa soodakattilan lentotuhkasta ja kuinka tehokkaita menetelmät ovat. Koska valmiita tutkimuksia aiheesta löytyy vain vähän ja käytännön tasolla tehdasympäristössä kadmiuminpoistoa ei ole tehty juuri lainkaan, korostuu taustatutkimuksen merkitys työssä. Kadmium on peräisin sellun valmistukseen käytetystä puuaineksesta ja se kulkeutuu sellutehtaan kemikaalikierrossa mustalipeän mukana soodakattilaan. Mustalipeää poltettaessa suurin osa sen sisältämästä kadmiumista haihtuu ja tiivistyy lentotuhkaan, joka kerätään sähkösuodattimilla savukaasujen joukosta. Lentotuhka koostuu suureksi osaksi natriumyhdisteistä, joita hyödynnetään sellunkeittoprosessissa. Tämän takia lentotuhka kierrätetään takaisin kemikaalikiertoon, jolloin myös kadmiumia alkaa kertyä prosessiin ja sitä päätyy lentotuhkan lisäksi entistä enemmän myös muihin kemikaalikierron sivuvirtoihin.

Työssä tarkastellaan kolmea eri kadmiuminpoistomenetelmää, jotka ovat potentiaalisia soodakattilan lentotuhkan käsittelyä varten. Käsiteltävät menetelmät ovat saostaminen liuoksesta, ioninvaihto ja elektrodialyysi. Kadmiumin erotus muista aineista tapahtuu useimmissa olemassa olevissa sovellutuksissa vesiliuoksesta. Tämän takia kadmiumin poistamiseksi lentotuhka liuotetaan veteen, jolloin muodostuu alkalinen liuos. Saostusmenetelmässä kadmium saostuu hydroksidina alkaliseen lentotuhkan vesiliuoksesta. Tätä saostusmenetelmää on tutkittu suomalaisilla lentotuhkanäytteillä sekä testattu Ruotsissa eräällä sellutehtaalla ja menetelmä on kokemusten mukaan toimiva sekä kadmiumin että muiden raskasmetallien poistamiseksi soodakattilan lentotuhkasta. Ioninvaihdossa ja elektrodialyysissä kadmiumin tulee olla ionimuodossa eli liuenneena, jolloin lentotuhkaliuos täytyy muuttaa happamaksi. Ioninvaihtoon voitaisiin käyttää joko ioninvaihtohartseja tai kadmiumille selektiivisiä, 3D-tulostettuja sieppareita, jotka keräävät metallin nopeasti ja tarkasti. Siepparien etuna on mukautuvuus erilaisiin jo olemassa oleviin prosesseihin. Elektrodialyysissä puolestaan kadmiumionit kulkeutuvat sähkövirran mukana kohti katodia vain kadmiumionit läpi päästävän kalvon läpi.

Kaikilla kadmiuminpoistomenetelmillä saavutetaan hyvä, vähintään 80 %:n poistotehokkuus. Koska työssä esitellyt menetelmät eivät kuitenkaan ole yleisesti käytössä eikä ioninvaihtoa ja elektrodialyysiä ole testattu soodakattilan lentotuhkalle, tulisi jatkossa menetelmien toimivuutta tutkia enemmän ja niiden soveltuvuutta olemassa oleviin sellutehtaan prosesseihin yhdistämiseen arvioida.

Avainsanat: kadmium, Cd, soodakattila, lentotuhka

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. SELLUTEHTAAN KEMIKAALIKIERTO JA SOODAKATTILA .....	3
2.1 Keittokemikaalien regenerointi .....	3
2.2 Kemikaalikierron materiaalivirrat ja vierasaineet.....	5
2.3 Mustalipeän ominaisuudet ja poltto .....	6
2.4 Lentotuhka .....	8
2.4.1 Lentotuhkan ominaisuudet.....	9
2.4.2 Lentotuhkan käsittely ja hyödyntäminen.....	9
3. KADMIUM .....	11
3.1 Kadmiumin haittavaikutukset.....	11
3.2 Kadmiumin käyttäytyminen soodakattilassa .....	11
4. KADMIUMINPOISTOMENETELMÄT .....	17
4.1 Saostetun kadmiumin poisto .....	17
4.1.1 Tehty tutkimus .....	18
4.1.2 Teollisuuden sovellukset .....	21
4.2 Liuenneen kadmiumin poisto.....	22
4.2.1 Ioninvaihto .....	22
4.2.2 Elektrodialyysi.....	23
4.3 Menetelmien vertailu .....	25
5. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	27
LÄHTEET .....	29

# 1. JOHDANTO

Sellutehtaan kemikaalikierron tarkoituksena on muuttaa sellun keitossa käytetyt kemikaalit uudelleen käytettävään muotoon. Päätuotteen eli valmiiden kemikaalien valmistuksessa syntyy erilaisia sivuvirtoja eli sivutuotteita, jotka pyritään hyödyntämään joko tehtaan omissa prosesseissa tai sen ulkopuolella (Sitra, Kinnarinen *et al.* 2016). Nykyaikaisilla sellutehtailla on yleisenä tavoitteena sulkea materiaalikiertoja ja tuottaa siten mahdollisimman vähän tehtaalta poistuvia jätevirtoja sekä hyödyntää prosessikemikaalit mahdollisimman tarkasti. Prosessien sulkemisessa ja materiaalien kierrättämisessä on omat ongelmansa: haitalliset ja tarpeettomat vierasaineet alkavat kertyä prosessiin ilman niiden asianmukaista hallintaa. (Paleologou 1999) Sen takia tärkeässä roolissa sekä tehtaan tehokkuuden että kierrosta poistettavien sivuvirtojen uudenlaisen hyödyntämisen kannalta ovat erilaiset erotustekniikat, joiden avulla voidaan säädellä tehtaan kemiallista tasapainoa ja poistaa sivuvirtojen hyödyntämisen estäviä vierasaineita (Kinnarinen *et al.* 2016). Sivuvirtojen entistä tarkempaan hyödyntämiseen ja kaatopaikkasijoittamisen korvaamiseen ajavat useat ympäristöön liittyvät sekä taloudelliset syyt kuten kaatopaikkasijoittamisen hinnan nousu (Eroglu *et al.* 2006) ja korkea-arvoisten mineraalien lähteiden väheneminen (Tilton & Coulter 2001).

Sellutehtaan kemikaalikierrrossa syntyviä epäorgaanisia sivuvirtoja ovat esimerkiksi soodakattilan lentotuhka ja soodakattilalta lähtevien prosessikemikaalien joukosta erottuva viherlipeäsakka. Lentotuhka kierrätetään sen sisältämien prosessikemikaalien takia uudelleen tehtaan materiaalikiertoon. (Kinnarinen *et al.* 2016) Viherlipeäsakka sisältää liukenemattomia vierasaineita kuten metalleja ja se poistetaan kemikaalikierrosta, jolloin se toimii luonnollisena vierasaineiden poistumisreitteinä (Salmenoja *et al.* 2009). Sakkaa ei voida nykyään kuitenkaan uudelleenkäyttää tehtaan ulkopuolella esimerkiksi lannoitteiden valmistuksessa muun muassa kadmiumpitoisuuden takia (Kinnarinen *et al.* 2018).

Kadmium on raskasmetalli, joka rikastuu soodakattilan lentotuhkaan (Malbrue 2006). Jos lentotuhkasta poistettaisiin kadmiumia, vähenisi kadmiumin määrä sellutehtaan kemikaalikierrrossa ja sitä kautta vähemmän kadmiumia päätyisi myös viherlipeäsakkaan. Kadmiuminpoisto voidaan helposti integroida jo olemassa oleviin, muita vierasaineita poistaviin tuhkan käsittelymenetelmiin. (Kinnarinen *et al.* 2018)

Poistamalla kadmiumia hallitusti voidaan myös vähentää kadmiumpäästöjä luontoon, kun vähemmän kadmiumia päätyy kaatopaikoille.

Tässä työssä tarkastellaan erilaisia kirjallisuudesta löytyviä kadmiuminpoistomenetelmiä soodakattilan lentotuhkalle sekä tutkitaan, voisiko joku muu vastaava kadmiumin erotuksen sovellus toimia soodakattilan lentotuhkan käsittelyssä. Jotta erilaisia menetelmiä voidaan löytää sekä arvioida, täytyy selvittää, minkälaisia ominaisuuksia lentotuhkalla ja kadmiumilla on sekä missä muodossa kadmium lentotuhkassa esiintyy. Kadmiumin kulkeutumisen ja sellutehtaan kemikaalikierron periaatteiden ymmärtämiseksi työssä käsitellään myös sellutehtaan toimintaa ja laitteistoa. Työssä keskitytään ainoastaan kadmiumin poistamiseen eikä sen jatkokäyttöä, menetelmien taloudellisuutta tai muita lentotuhkasta erottuvia aineita huomioida tarkemmin.

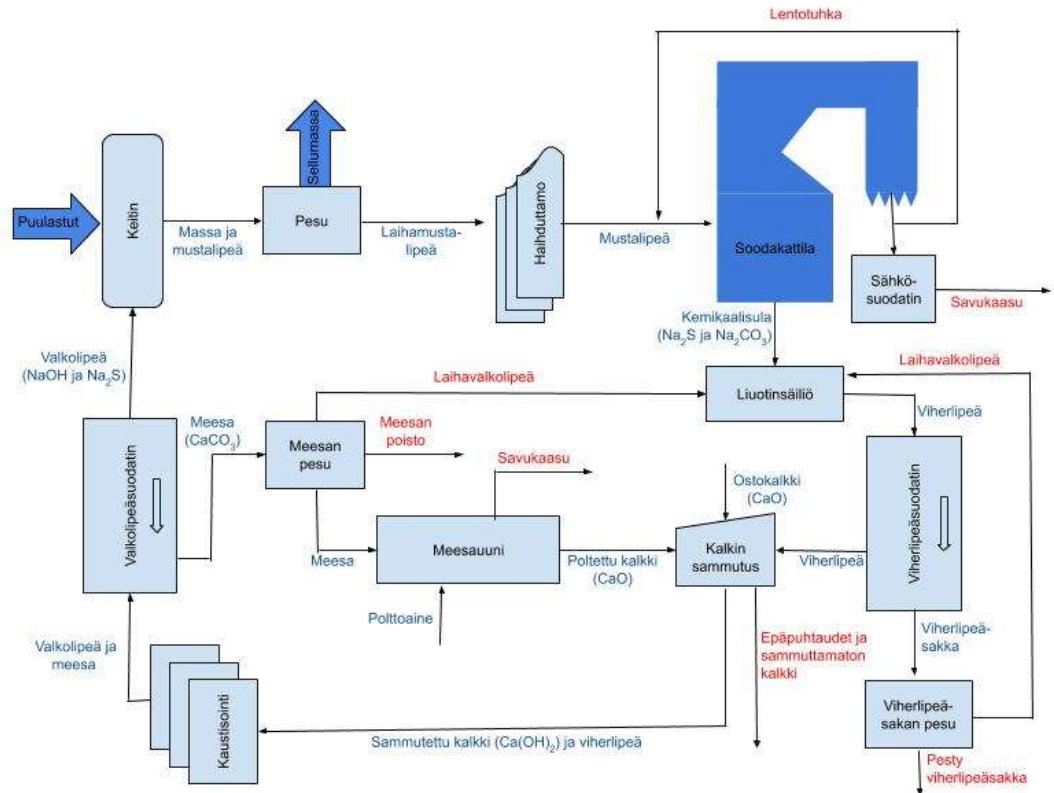
Luku 2 käsittelee sellutehtaan kemikaalikiertoa sekä siihen olennaisesti liittyvän soodakattilan toimintaa ja sen polttoaineen eli mustalipeän ominaisuuksia. Lisäksi käsitellään lentotuhkan syntymistä ja käyttöä sellutehtaan sisäisessä kierrossa. Luvussa 3 käydään läpi kadmiumin yleisiä aineominaisuuksia sekä sen alkuperää ja kulkeutumista sellutehtaan kemikaalikierrossa. Luku 4 käsittelee erilaisia menetelmiä, joiden avulla kadmiumyhdisteet saadaan poistettua soodakattilan lentotuhkasta. Luvussa 5 kootaan yhteen kirjallisuustutkimuksen johtopäätökset ja havainnot.

## 2. SELLUTEHTAAN KEMIKAALIKIERTO JA SOODAKATTILA

Kemiallisessa sulfaattisellun valmistuksessa pyritään saamaan kuoritun ja haketetun puun kuidut talteen liuottamalla puun rakenteen sidosaineena toimiva ligniini sekä muut sellumassan laatua huonontavat aineet kemikaaliliuoksen eli valkolipeän sekä lämmön avulla. Valkolipeä koostuu pääosin varsinaisista keitossa reagoivista yhdisteistä eli natriumhydroksidista (NaOH) ja natriumsulfidista (Na<sub>2</sub>S). Valkolipeä muuttuu väriltään mustaksi, kun ligniini reagoi alkalisessa liuoksessa. Tämän takia keiton aikana sellumassasta erottuvaa lientä kutsutaan mustalipeäksi. Sellutehtaan kemikaalikierron tarkoituksena on ottaa talteen ja regeneroida mustalipeän sisältämät keittokemikaalit mahdollisimman tarkasti uudelleenkäyttöä varten. Kemikaalikierron keskiössä on soodakattila, jonka avulla kemikaalit saadaan erotettua muusta mustalipeän sisältämästä aineksesta polttamalla. (KnowPulp 2020)

### 2.1 Keittokemikaalien regenerointi

Kuvassa 1 on esitetty sulfaattisellun prosessin kemikaalikierto sekä kemikaalikierrosta syntyvät materiaalivirrat ja sivuvirrat. Kuten Kuvasta 1 nähdään, keiton jälkeen sellumassa ja mustalipeä erotetaan toisistaan pesuvaiheessa. Sellumassa otetaan talteen jatkokäsittelyä varten. Laihamustalipeäksi sanotaan mustalipeän ja pesuveden seosta, jonka kuiva-ainepitoisuus on 15–20 %. Jotta mustalipeä kannattaa polttaa soodakattilassa eli sen polttaminen tuottaa enemmän energiaa kuin kuluttaa, poistetaan siitä ylimääräistä vettä haihuttamalla. (Ek *et al.* 2009, s. 300) Tavallisesti poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on välillä 65–85 % (Leppänen *et al.* 2014).



**Kuva 1.** Sulfaattiselluloseprosessin kemikaalikierto ja kemikaalikierron materiaalivirrat. Sivuvirrat on merkitty punaisella. (Karlemo 2019 s. 6, jossa kuva oli lähteestä Green & Hough 1992, muokattu; KnowPulp 2020)

Soodakattila on sellutehtaan osa, jonka tarkoitus on tuottaa haihduttamolta tulevan mustalipeän avulla energiaa sekä ottaa samalla mustalipeän sisältämät arvokkaat prosessikemikaalit talteen vähentäen myös tehtaalla syntyvän jätteen määrää. Energiantuotanto ja kemikaalien talteenotto tapahtuvat samassa kattilassa polttamalla mustalipeää pieninä pisaroina. Palamisessa syntyvä lämpöenergia käytetään korkeapainehöyryn tuottamiseen ja epäorgaaniset kemikaalit kerätään sulana kattilan pohjalta edelleen käsiteltäviksi. (Vakkilainen 2005, luku 2 s. 1)

Valkolipeän valmistusprosessia kutsutaan kaustisoinniksi. Kemikaalisula sekoitetaan ensin liuotinsäiliössä meesan ( $\text{CaCO}_3$ ) ja viherlipesakan pesuveteen eli laihavalkolipeään, jolloin muodostuu viherlipesakkaa, joka saa värinsä rautaoksidista (Vakkilainen 2005, luku 7 s. 16). Viherlipesakasta erotetaan saostuvat epäpuhtaudet eli viherlipesakka suodattimen avulla ja sakka pestään natriumyhdisteiden talteenottamiseksi. Nestemäinen viherlipesa sisältää sellunkeitossa tarvittavaa natriumsulfidia sekä natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), joka regeneroidaan eli muutetaan natriumhydroksiksi kalsiumhydroksidin ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) avulla kaustisointisäiliöissä.

Reaktiossa muodostuu meesaa eli kalsiumkarbonaattia ( $\text{CaCO}_3$ ), joka erotetaan valmiista valkolipeästä suodattamalla ja pestään vedellä, jotta sakan sisältämä natrium saadaan talteen. Pesty meesa voidaan muuttaa meesauunissa kalsiumoksidiksi ( $\text{CaO}$ ) polttamalla. Kalsiumhydroksidia eli sammutettua kalkkia muodostuu, kun kalsiumoksidi reagoi viherlipeän sisältämän veden kanssa kalkin sammuttimessa. (KnowPulp 2020)

## 2.2 Kemikaalikierron materiaalivirrat ja vierasaineet

Sulfaattiselutehtaan kemikaalikierrossa syntyy useita erilaisia sekä orgaanisia että epäorgaanisia kiinteitä ja lietemäisiä materiaalivirtoja (ks. Kuva 1). Merkittävimpiin materiaalivirtoihin kuuluu keittoprosessissa syntyvä liemi eli mustalipeä, jota syntyy koivua raaka-aineena käytettäessä keiton ja pesun jälkeen noin 7700 kg yhtä tonnia ilma-kuivaa (engl. air dry, AD) eli 90-prosenttisesti kuivaa sellua kohden (7700 kg/ADt). Haihdutuksen jälkeen poltettavaa mustalipeää on jäljellä noin 2000 kg/ADt. Luvut ovat kuitenkin suuntaa antavia ja vaihtelevat prosessikohtaisesti. (KnowPulp 2020)

Soodakattilan toiminnasta syntyy prosessikemikaaleja sisältävän kemikaalisulan lisäksi muita epäorgaanisia sivuvirtoja: lentotuhkaa, savukaasupesurien lietteitä ja viherlipeä- eli soodasakkaa (engl. green liquor dregs, GLD) (Monte *et al.* 2009). Viherlipeäsakka koostuu niistä liukenemattomista aineista, jotka erottuvat, kun kemikaalisula liuotetaan laihavalkolipeän joukkoon (Cherian & Siddiqua 2019). Viherlipeäsakkaa syntyy suomalaisella sellutehtaalla tavallisesti 4–20 kg tonnia valmista sellua kohti (Nurmesniemi *et al.* 2005). Viherlipeää muodostuu noin 3000 kg/ADt, josta kemikaalisulaa on noin 410 kg/ADt ja loput laihavalkolipeää. Soodakattilan jälkeen tapahtuvassa valkolipeän valmistuksessa syntyy meesaa eli kalsiumkarbonaattisakkaa (engl. lime mud) sekä sakkojen pesuvesiä eli laihavalkolipeää. Valmista valkolipeää saadaan noin 2870 kg/ADt. (KnowPulp 2020)

Vierasaineet (engl. non-process elements, NPE) ovat selluprosesseissa esiintyviä aineita, jotka eivät ole välttämättömiä kemialliselle prosessille (Salmenoja *et al.* 2009). Vierasaineita päätyy materiaalivirtoihin puuaineksen, prosessiveden ja lisättyjen kemikaalien mukana sekä laitteistojen korroosion takia (KnowPulp 2020). Suurimman osuuden vierasaineista muodostavat kalium (K) ja kloori (Cl), joiden määrät vaihtelevat raaka-aineesta ja prosessista riippuen. Kloridin määrä on noin 0,2–5 % ja kaliumin noin 0,8–5 % mustalipeän kuiva-aineesta (Mao *et al.* 2006). Pienistä määristä huolimatta vierasaineet voivat olla haitallisia, sillä ne aiheuttavat muun muassa laitteistojen korroosiota ja tukkeutumista sekä pintojen likaantumista (Salmenoja *et al.* 2009). Osa vierasaineista ei kuitenkaan reagoi prosessissa, mutta lisäävät kemikaalikierron kuollutta kuormaa (KnowPulp 2020). Jotkut vierasaineista, kuten raskasmetallit, ovat ympäristölle



haitallisia, mikä estää soodakattilan sivuvirtojen hyödyntämisen tehtaan ulkopuolella (Kinnarinen *et al.* 2018). Vierasaineita poistuu luonnollisesti kierrosta lähtevien sivuvirtojen, kuten viherlipeäsakan, kalkin sammuttimen epäpuhtauksien, meesan, lentotuhkan, pesuvesien ja sellun mukana (KnowPulp 2020). Vierasaineiden konsentraatiot prosesseissa alkavat kuitenkin kasvaa ja haittavaikutukset lisääntyä, kun sellutehtaan materiaalikiertoja suljetaan ja entistä vähemmän sivuvirtoja poistetaan kierrosta (Salmenoja *et al.* 2009).

Viherlipeäsakan erotus ja poisto kemikaalikierrosta on merkittävin tekijä vierasainepitoisuuksien hallinnassa, sillä useat vierasaineet saostuvat juuri viherlipeäsakkaan (Nurmesniemi *et al.* 2005). Sakan hyödyntäminen on hankalaa korkean pH:n ja raskasmetallipitoisuuden takia (KnowPulp 2020). Suomessa tuotettiin sellua noin 8 miljoonaa tonnia vuonna 2018 (Suorsa 2020) ja kaatopaikkajätettä massa- ja paperiteollisuus tuotti yhteensä 67 898 tonnia (Rantamäki 2019). Viherlipeäsakkaa päätyi kaatopaikalle noin 51 600 tonnia, mikä on 76 % kaikista massa- ja paperiteollisuuden kaatopaikkajätteistä (Rantamäki 2019). Jos oletetaan viherlipeäsakkaa syntyvän keskimäärin 8 kg sellutonnin kohti (Nurmesniemi *et al.* 2005), syntyy viherlipeäsakkaa Suomessa vuosittain yhteensä 64 000 tonnia eli vain noin 20 % tuotetusta sakasta päätyy jonnekin muualle kuin kaatopaikalle.

### **2.3 Mustalipeän ominaisuudet ja poltto**

Mustalipeä koostuu vedestä, puusta liuenneista orgaanisista aineista, natrium- ja rikkiyhdisteistä sekä vierasaineista. Kuiva-aineesta arviolta noin 2/3 on orgaanista ainesta ja loput 1/3 epäorgaanista ainesta. Keittoprosessille tärkeää natriumia kuiva-aineessa on 17–25 % ja rikkiä 3–7 %. (Ek *et al.* 2009, s. 299) Poltettavan mustalipeän koostumus vaihtelee ja se riippuu monista asioista kuten puulajista ja keitto- sekä haihdutusprosessista (Mikkanen 2000). Taulukossa 1 on esimerkki erään koivumustalipeän koostumuksesta ja sen sisältämistä orgaanisista ja epäorgaanisista yhdisteistä. Kuten voidaan huomata, tässä lipeässä orgaanista ainesta on enemmän kuin kolmasosa kuiva-aineesta, mikä kertoo mustalipeän koostumuksen vaihtelusta.

Taulukko 1. Esimerkki koivumustalipeän koostumuksesta (muokattu lähteestä KnowPulp 2020)

Mustalipeän sisältämät yhdisteet	Prosenttia kuiva-aineesta [%]
<b>Orgaaniset yhdisteet (suluissa alkuperäiset yhdisteet) Sisältävät sitoutuneen Na:n ja S:n</b>	Yhteensä 78 %
Ligniini	37,5
Sakkariinihapot (hemiselluloosat)	22,6
Alifaattiset hapot (ligniini, hiilihydraatit)	14,4
Rasva- ja hartsihapot (uuteaineet)	0,5
Polysakkaridit (selluloosa ja hemiselluloosat)	3
<b>Epäorgaaniset yhdisteet</b>	Yhteensä 22 %
NaOH	2,4
NaHS	3,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ja K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,8
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ja Na <sub>2</sub> S	0,5
NaCl	0,5
Muut aineet (Si, Ca, Mn, Mg, jne.)	0,2

Kuten myös Taulukosta 1 voi nähdä, on mustalipeässä prosessikemikaalien ja orgaanisen aineksen lisäksi vähäisiä määriä (pitoisuudet alle 1 g/kg kuiva-ainetta) lukuisia muita aineita eli vierasaineita, jotka ovat lienneet puuaineksesta tai tulleet muiden materiaalivirtojen mukana: magnesiumia (Mg), rautaa (Fe), fosforia (P), alumiinia (Al) sekä muita metalleja ja raskasmetalleja (Ek *et al.* 2009, s. 299). Lisäksi mustalipeä sisältää klooria ja kaliumia, jotka aiheuttavat soodakattilan tukkeutumista ja likaantumista (KnowPulp 2020).

Mustalipeän polttamisesta tekee hankalaa vesipitoisuus (noin 15–35 % (Leppänen *et al.* 2014)) ja tuhkapitoisuus (epäorgaanisia yhdisteitä noin 40-50 % kuiva-aineesta (Salmenoja 2020)) sekä korkea viskositeetti (Vakkilainen 2005, luku 2 s. 4). Mustalipeän viskositeetti kasvaa kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa, jolloin sen pumpattavuus heikkenee (Tikka 2008). Viskositeettia pienennetään lämpökäsittelyllä kuumentamalla haihduttamolta tuleva mustalipeä 180–190-asteiseksi ennen soodakattilaan ruiskuttamista (Vakkilainen 2005, luku 4 s. 9). Lämmitettäessä mustalipeän sisältämät pitkät orgaaniset molekyylit hajoavat pienemmiksi molekyyleiksi, minkä ansiosta viskositeetti pienenee (Tikka 2008). Esilämmitetty lipeä ruiskutetaan noin 2–3 mm:n

kokoisina pisaroina soodakattilan tulipesään, jossa pisarasta haihtuu ensin pois vesi, minkä jälkeen lämpötila edelleen kasvaa ja helposti haihtuvat aineet vapautuvat (engl. devolatilization) (Vakkilainen 2005, luku 4 s. 1 ja s. 3). Pisanan koko on merkittävä tekijä prosessin kannalta, sillä jos se on liian pieni, se nousee savukaasujen mukana ylöspäin ja jos se on liian iso, voi palamisprosessi jäädä vajaaksi ja esimerkiksi kuivuminen ei ehdi tapahtua ennen kuin pisara päättyy kattilan pohjalle. Seuraavassa vaiheessa jäljellä on enää epäorgaanisia palamattomia aineita ja jäännöshiili, josta osa palaa matkalla tulipesässä alaspäin ja loput kattilan pohjalla keossa. Kekoon päätyvät rikkiyhdisteet pelkistyvät sulfideiksi hiilen toimiessa pelkistimenä hapettomissa oloissa muodostaen kemikaalisulan kattilan pohjalle muiden kemikaalien kanssa. (Ek *et al.* 2009, s. 316-317 ja s. 324) Jotta syntyneet sulfidit eivät hapettuisi uudelleen, on tärkeää, että keossa on päällimmäisenä tarpeeksi reagoivaa ainesta, joka estää hapen pääsyn keon sisäosiin. Nykyään prosessikemikaalien talteenotto on hyvin tehokasta ja 95–97 mol-% niistä voidaan saada talteen uudelleenkäyttöä varten. (Vakkilainen 2005 luku 9 s. 12)

## 2.4 Lentotuhka

Soodakattilan tulipesän maksimilämpötila on noin 1400 °C (Mikkanen 2000 s. 18). Lentotuhkaa syntyy, kun mustalipeä palaa soodakattilan kuumassa alaosassa ja pisarasta vapautuu palamisen aikana haihtuvia yhdisteitä, jotka ylös kattilassa noustessaan jäähtyvät ja alkavat tiivistyä muodostaen lentotuhkaa (engl. fume). Lisäksi lentotuhka sisältää savukaasujen mukana kulkeutuneita hiukkasia (engl. carryover), jotka eivät laskeudu kattilan pohjalle. (Jordan & Bryant 1996) Lentotuhka kerätään savukaasujen joukosta sähkösuodattimilla (engl. electrostatic precipitator) (Kinnarinen *et al.* 2018).

Noin 8 % poltettavan mustalipeän sisältämästä kuiva-aineesta muuttuu soodakattilassa lentotuhkaksi (Jordan & Bryant 1996) eli jos mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on esimerkiksi 80 % ja poltettavaa lipeää syntyy 2000 kg/ADt (ks. Luku 2.2), syntyy lentotuhkaa 128 kg/ADt. Sähkösuodattimilla saadaan talteen jopa 99,5 m-% savukaasujen sisältämistä hiukkasista (Jordan & Bryant 1996).

Lentotuhka sisältää prosessikemikaaleja, minkä takia sitä kierrätetään mustalipeän mukana takaisin soodakattilaan. Ongelmana ovat kuitenkin mustalipeän mukana tulleet vierasaineet, jotka vaikeuttavat lentotuhkan hyötykäyttöä. (Kinnarinen *et al.* 2018)

## 2.4.1 Lentotuhkan ominaisuudet

Lentotuhka koostuu enimmäkseen uudelleenkäytettävistä kemikaaleista eli natriumsulfaatista ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), jota on noin 80–85 % ja natriumkarbonaatista ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), jota on noin 8–15 % (Mikkanen 2000; Leppänen *et al.* 2014). Muista aineista klooria ja kaliumia on eniten, vaikkakin vaihtelevia määriä riippuen polton olosuhteista ja polttoaineesta (Kinnarinen *et al.* 2018). Lisäksi lentotuhka sisältää pieniä määriä useita eri metalleja kuten kromia (Cr), rautaa (Fe), nikkeliä (Ni), kuparia (Cu) ja kadmiumia (Cd). (Kinnarinen *et al.* 2018)

Kloori ja kalium rikastuvat kemikaalikierrossa nimenomaan lentotuhkaan ja madaltavat lentotuhkan sulamispistettä aiheuttaen soodakattilan yläosien likaantumista (KnowPulp 2020). Kahden suomalaisen soodakattilan lentotuhkasta mitattu klooripitoisuus oli hieman alle 1 % ja kaliumpitoisuus noin 3,4–6,9 %. Rikastumiskerroin EF (engl. enrichment factor) kuvaa haihtuvien aineiden rikastumista lentotuhkaan (ks. Luku 3.2 kaava (1)). Luku kertoo, kuinka moninkertainen määrä ainetta on lentotuhkassa verrattuna poltettavaan mustalipeään. Kloorin rikastumiskerroin vaihtelee välillä 0,3–6 ollen keskimäärin 2,9 (Vakkilainen 2005, luku 8 s. 17) ja kaliumin kerroin välillä 1–2,5 ollen keskimäärin 1,8 (Vakkilainen *et al.* 1995, Vakkilainen 2005, luku 8 s. 16 mukaan).

Soodakattilan lentotuhka koostuu siis suurimmalta osin natriumsulfaatista, joka määrittelee osan lentotuhkan ominaisuuksista. Natriumsulfaatti on erittäin hyvin veteen liukenevaa: 25 °C:ssa litraan vettä liukenee 281 g natriumsulfaattia (Rumble 2020). Natriumsulfaatin vesiliuos on neutraali; sen pH vaihtelee välillä 6,5–7,5 (The Merck Index 1983 s. B-128). Toinen merkittävä lentotuhkan ominaisuuksiin vaikuttava aine, natriumkarbonaatti, on natriumsulfaatin tavoin hyvin vesiliukoinen: 25 °C:ssa litraan vettä liukenee 307 g natriumkarbonaattia (Rumble 2020). Toisin kuin natriumsulfaatti, natriumkarbonaatti muodostaa voimakkaasti emäksisen vesiliuoksen: 1, 5 ja 10 massaprosenttia natriumkarbonaattia sisältävien liuosten pH:t ovat 11,37, 11,58 ja 11,70 (Eggeman 2011). Soodakattilan lentotuhka on siis pääosin vesiliukoista ja alkalista. Lentotuhkassa on kuitenkin pieniä määriä sellaisia hivenaineita, jotka eivät ole liukoisia emäksisiin vesiliuoksiin (Kinnarinen *et al.* 2019).

## 2.4.2 Lentotuhkan käsittely ja hyödyntäminen

Nykyään lentotuhka käytetään usein sen sisältämien prosessikemikaalien takia hyväksi sellutehtaan omassa kemikaalikierrossa (Vakkilainen 2005). Kierron sulkeminen lisää kuitenkin vierasaineiden määrää prosesseissa (Salmenoja *et al.* 2009). Tämän

välttämiseksi ja prosessikemikaalien paremman talteenoton takia on olemassa tekniikoita, joiden avulla erityisesti kaliumia ja klooria voidaan poistaa lentotuhkasta liuottamalla ennen sen lisäämistä mustalipeän joukkoon. Lentotuhkan sisältämät vierasaineet vaikuttavat myös muihin soodakattilalta lähteviin sivuvirtoihin, kuten viherlipeään ja siitä erottuvaan viherlipeäsakkaan. Erityisesti raskasmetallit hankaloittavat viherlipeäsakan hyödyntämistä tehtaan ulkopuolella ja niiden poistaminen lentotuhkasta voisi vähentää myös viherlipeäsakan haitallisten aineiden pitoisuutta. (Kinnarinen *et al.* 2018)

Käytettäessä lentotuhkaa uudelleen tehtaan kemikaalikierrrossa se sekoitetaan noin 50–65 % kuiva-ainesta sisältävän mustalipeän joukkoon sekoitussäiliössä. Jos mustalipeä sisältää liikaa vettä, liukenee tuhka lipeän joukkoon ja aiheuttaa enemmän laitteistojen likaantumista sekä ongelmia haihduttamalla. Jos taas kuiva-ainepitoisuus sekoitussäiliöön menevässä mustalipeässä on liian suuri, voi lisättävä tuhka aiheuttaa mustalipeän jähmettymisen ja virtaus sekoitussäiliöstä pois estyy. Sekoitussäiliöstä lipeä ohjataan takaisin haihduttamolle lopullisen kuiva-ainepitoisuuden saavuttamiseksi. Lisätty tuhka parantaa haihduttimien toimintaa korkeilla mustalipeän kuiva-ainepitoisuuksilla. Soodakattilaan menevän mustalipeän kuiva-aineesta noin 5–12 % on lisättyä tuhkaa. (Vakkilainen 2005)

## 3. KADMIUM

Kadmium (Cd) on väritään hopeanvalkoinen metalli, jonka järjestysluku on 48. Sen moolimassa on 112,40 g/mol eikä se liukene veteen. Kadmiumin sulamispiste on normaali-ilmanpaineessa 321 °C ja kiehumispiste 765 °C. (Kadmium ICSC 2005) Kaasumainen kadmium sekä kadmiumyhdisteet ja -liuokset ovat erittäin myrkyllisiä. Kadmiumia ei esiinny luonnossa puhtaana vaan erilaisina yhdisteinä kuten kadmiumsulfidina (CdS) ja kadmiumoksidina (CdO). (Hague 2019)

### 3.1 Kadmiumin haittavaikutukset

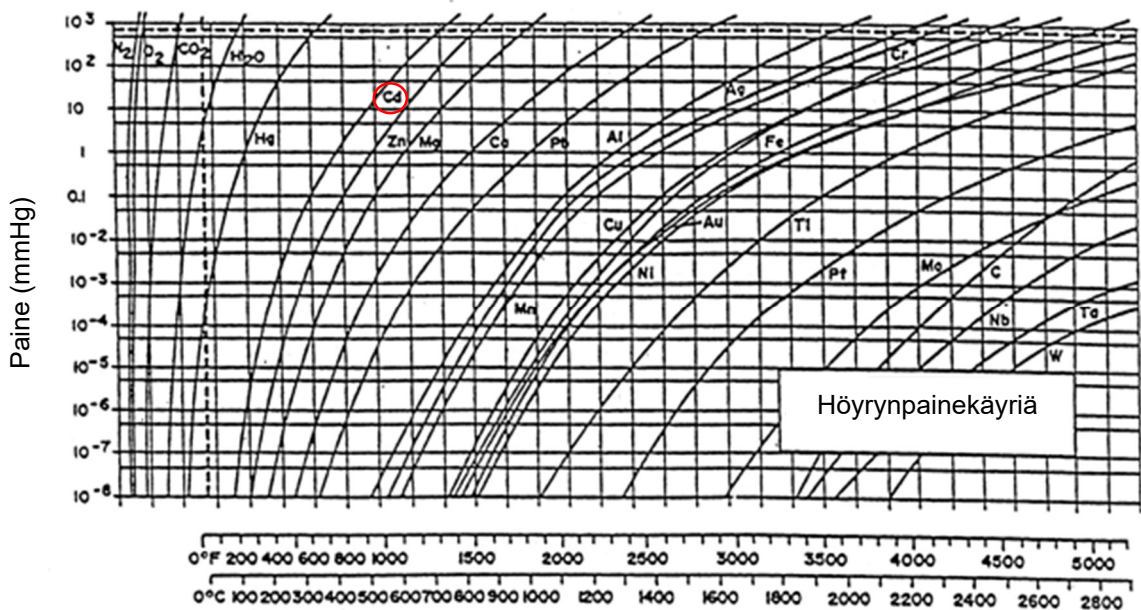
Kadmium on ihmisille haitallinen raskasmetalli, joka voi aiheuttaa muun muassa syöpää sekä terveysongelmia keuhkoissa ja munuaisissa (Kadmium ICSC 2005). Kadmiumia kertyy elimistöön hengitysilman mukana ja nieltynä esimerkiksi ruuan mukana (Kadmium ICSC 2005, Tuomisto 2020). Kadmium on hajoamaton sekä pysyvä metalli ja se on haitallista ihmisten lisäksi myös kasveille ja eläimille (Rao *et al.* 2010). Kadmium kertyy kasveihin maaperästä juurien kautta esimerkiksi lannoitteiden ja veden mukana (Tuomisto 2020).

Kadmiumin kertyvyyden takia sen pääsyä luontoon on rajoitettu esimerkiksi lannoitteiden osalta, mutta sitä päätyy ihmistoiminnan johdosta luontoon muun muassa jätteiden käsittelystä ja akkuteollisuudesta (Ruokavirasto 2019). Luontaisesti kadmiumia esiintyy maaperässä ja sitä vapautuu muun muassa metsäpaloista ja tulivuorenpurkauksista (Rao *et al.* 2010). Selluteollisuudesta kadmiumia voi päästä luontoon esimerkiksi viherlipeäsakan kaatopaikkaläjityksen seurauksena sekä savukaasujen ja jätevesien mukana.

### 3.2 Kadmiumin käyttäytyminen soodakattilassa

Kadmium on yksi sellutehtaan kemikaalikierron vierasaineista, mutta se esiintyy niin pieninä pitoisuuksina, että sitä kutsutaan hivenaineeksi (engl. trace element). Mustalipeän sisältämä kadmium on yli 80-prosenttisesti peräisin sellunkeitossa käytetystä puuaineksesta. (Backman *et al.* 2006) Kadmium kuuluu metalleihin, jotka haihtuvat osittain poltettaessa mustalipeää soodakattilassa ja poistuvat kattilasta suurelta osin savukaasujen mukana rikastuen lentotuhkaan sähkösuodattimella (Malbrue 2006).

Höyrinpaine on tietylle aineelle ominainen lämpötilasta riippuva paine, jolloin kiinteä aine ja höyry ovat tasapainossa suljetussa tilassa. Kuvassa 2 on esitettyä eri yhdisteiden ja metallien höyrinpaineet lämpötilan funktiona. Paineen yksikkönä on käytetty elohopeamillimetriä (1 mmHg = 133 322 Pa). Höyrinpaineikäyrän vasemmalla puolella kyseinen aine on kiinteässä olomuodossa, kun taas käyrän oikealla puolella aine esiintyy höyrinä tai kaasuna. Kuvasta 2 huomataan, että kadmiumin höyrinpaineikäyrä on heti elohopeasta (Hg) seuraava eli kadmiumilla on korkea höyrinpaine ja se höyrystyy helposti jo matalammissa lämpötiloissa verrattuna muihin raskasmetalleihin kuten kupariin (Cu). (Pritchard 2014) Korkea höyrinpaine on selityksenä sille, että kadmium haihtuu helposti mustalipeää poltettaessa.



**Kuva 2.** Eri aineiden höyrinpaineikäyriä, kadmium on merkitty punaisella ympyrällä (muokattu lähteestä Pritchard 2014)

lisan (2004) tekemän laboratoriotutkimuksen mukaan yli 90 % mustalipeän sisältämästä kadmiumista haihtuu lämpötilan ollessa 1000 °C ja kadmium luokitellaankin helposti haihtuviin raskasmetalleihin (Malbrue 2006 mukaan). Backman *et al.* (2006) tekemien laskelmien mukaan 1000 °C:een lämpötilassa mustalipeän sisältämästä kadmiumista 99,73 % haihtuu. Myös Kuvan 2 kadmiumin höyrinpaineikäyrästä huomataan, että kadmium on normaali-ilmanpaineessa (760 mmHg) kaasumaisessa muodossa, kun lämpötila on 1000 °C. Lind *et al.* (2005) sai tehdasympäristössä tehdyssä tutkimuksessa selville, että kadmium rikastuu sähkösuodattimella pääosin hienojakoisiin, kaasuisiin tiivistyneisiin lentotuhkapartikkeleihin (fume), mikä osoittaa myös kadmiumin haihtuvan palamisen aikana (Malbrue 2006 mukaan). Kadmiumia haihtuu sekä mustalipeäpisanan

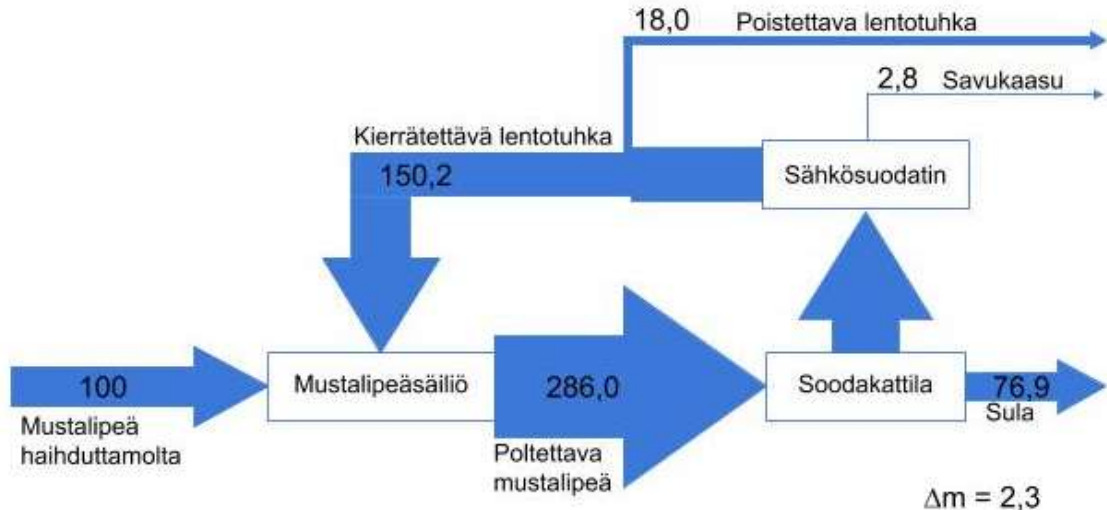
palaessa ilmassa matkalla alaspäin sekä kattilan pohjalta kemikaalisulan pinnalta (Backman *et al.* 2006).

Malbrue (2006) tutki väitöskirjassaan raskasmetallien haihtumista mustalipeää poltettaessa. Kadmiumin käyttäytymistä tutkittiin 800 ja 1100 °C:ssa sekä eri ilmakertoimilla. Huomattiin, että stoikiometrisen ilmakertoimen alapuolella muodostui ainoastaan kaasumaista kadmiumia (Cd), mutta sen yläpuolella alkoi muodostua lisäksi kadmiumoksidia (CdO) ja kadmiumhydroksidia (Cd(OH)<sub>2</sub>). Kun lämpötilaa nostettiin 1000 °C:seen, kadmiumhydroksidin määrä väheni ja kadmiumoksidia muodostui enemmän. 1100 °C:ssa myös kadmiumoksidin määrä alkoi vähentyä ja muodostui enemmän kaasumaista kadmiumia. Esimerkiksi lämpötilan ollessa 800 °C ja ilmakerroin 1,5, oli kaasumaisista kadmiumyhdisteistä noin 5 % Cd:a, 5 % CdO:a ja 90 % Cd(OH)<sub>2</sub>:a, kun taas 1100 °C:ssa ilmakertoimella 1,5 Cd:n osuus oli lähes 80 %, CdO:n 15 % ja Cd(OH)<sub>2</sub>:n osuus noin 5 %.

Backman *et al.* (2006) mukaan kadmium voi muodostaa soodakattilassa hydroksidien ja oksidien lisäksi sulfideja, sulfaatteja ja klorideja. Kadmiumsulfidia (CdS) muodostuu pelkistävässä ja rikkiptoisissa olosuhteissa. Kadmiumsulfidia esiintyy sulaneena kattilan pohjalla kemikaalisulassa. Suurin osa kemikaalisulan pinnalta haihtuvasta kadmiumista on kuitenkin alkuainemuotoista, yksiatomista kadmiumkaasua. Kattilan hapettavassa yläosassa kadmium voi muodostaa kadmiumsulfaattia (CdSO<sub>4</sub>). Tämä tapahtuu kuitenkin vain matalammissa lämpötiloissa sekä pienillä rikkiptoisuuksilla. Lisäksi kadmium voi reagoida kaasumaisen kloorin kanssa muodostaen kadmiumkloridia (CdCl<sub>2</sub>).

Backman *et al.* (2006) tutkivat kuuden eri hivenaineen kulkeutumista ja jakautumista soodakattilassa. Kadmiumin lisäksi tutkittiin arseenin (As), kromin (Cr), lyijyn (Pb), mangaanin (Mn) ja nikkelin (Ni) kulkeutumista. Näytteenotto toteutettiin modernilla sellutehtaalla ja hivenaineiden pitoisuuksien selvittämiseksi otettiin yhden päivän aikana 105 näytettä prosessin eri vaiheista. 58 näytteen koostumus analysoitiin kolmessa eri laboratoriossa. Kadmiumin jakautuminen soodakattilassa nähdään virtauskaaviona Kuvassa 3, jossa kadmiumin määrä eri prosessin vaiheissa on suhteutettu prosessiin tulevan kadmiumin määrään.





**Kuva 3.** *Kadmiumin jakautuminen soodakattilassa prosentteina.  $\Delta m$  tarkoittaa sisään menevän ja ulos tulevan kadmiumin määrien erotusta prosenttiyksiköissä. (Muokattu lähteestä Backman et al. 2006)*

Kuvasta 3 huomataan, että kadmiumia poistuu soodakattilasta, kemikaalisulan, savukaasujen ja poistettavan lentotuhkan mukana, mutta kierrätettävän lentotuhkan sisältämä kadmium palautuu takaisin kemikaalikiertoon, mikä näkyy poltettavan mustalipeän suurempana kadmiumääränä verrattuna haihduttamolalta tulevaan mustalipeään. Kaaviossa esitetyt luvut ovat mittaustuloksia, minkä takia esimerkiksi kadmiumin määrä poltettavassa mustalipeässä on selkeästi suurempi kuin haihduttamolalta tulevan ja kierrätettävän lentotuhkan kadmiumin määrien summa. Kaaviosta voidaan huomata, että kadmium rikastuu helposti haihtuvana aineena lentotuhkakiertoon. Kadmiumin massatase on kuitenkin lähes tasapainossa eli melkein yhtä paljon kadmiumia lähtee soodakattilan lentotuhkakierrosta kuin sinne tulee ( $\Delta m = 2,3$ ). Backman et al. (2006) tutkimuksen mukaan kokonaisuudessaan kemikaalikierrrosta poistuva kadmium jakaantuu melko tasaisesti sellutehtaalta kolmeen materiaalivirtaan: selluun (33,6 %), sähkösuodattimen keräämään lentotuhkaan (27,8 %) ja viherlipeäsakkaan (22,6 %).

Eri materiaalivirtojen kadmiumpitoisuudet riippuvat virtojen suuruuksista (ks. Luku 2.1). VTT:n Thunin ja Korhosen (1998) tutkiman sulfaattisellutehtaalla käytetyn mäntyhakkeen kadmiumpitoisuus oli 0,09 mg/kg ja koivuhakkeen 0,141 mg/kg kuiva-ainetta. Poltettavassa mustalipeässä mitattu kadmiumpitoisuus oli 0,321 mg/kg, viherlipeäsakassa ja meesassa yhteensä 12,9 mg/kg ja lentotuhkassa 1,5 mg/kg kuiva-ainetta. Viherlipeäsakan kadmiumpitoisuus vaihtelee Manskisen et al. (2011) ilmoittamien kirjallisuusarvojen mukaan välillä 4,0–24 mg/kg kuiva-ainetta.

Kemikaalisulassa soodakattilasta poistuva kadmium poistuu melko tehokkaasti viherlipeäsakan mukana. Viherlipeän sisältämästä kadmiumista noin kaksi kolmasosaa poistuu viherlipeäsakan mukana ja loppu kulkeutuu kaustisointiin, jossa se rikastuu meesaan (Thun & Korhonen 1998). Pitoisuuksista eri materiaalivirroissa huomataan, että kadmiumpitoisuus on huomattavasti suurempi sivuvirroissa verrattuna esimerkiksi tulevan puuaineksen kadmiumpitoisuuteen.

Kadmiumin määrä lentotuhkassa vaihtelee riippuen soodakattilasta ja polttoaineesta. Kadmiumia haihtuu myös sitä enemmän mitä korkeampi kattilan lämpötila on, jolloin lentotuhkaan päätyy enemmän kadmiumia (Björk *et al.* 2002). Kinnarinen *et al.* (2018) selvittivät tutkimuksessaan kahden eri suomalaisen soodakattilan lentotuhkan kadmiumpitoisuudet, jotka olivat 1,7 mg/kg ja 2,3 mg/kg. Yleisesti skandinaavisten soodakattiloiden lentotuhkien kadmiumpitoisuus vaihtelee välillä 1–5 mg/kg (Björk *et al.* 2002).

Haihtuvien aineiden rikastumista lentotuhkaan kuvaa rikastumiskerroin  $EF$  (engl. enrichment factor). Kadmiumille voidaan laskea rikastumiskerroin samalla tavalla kuin kaliumille ja kloorille (Vakkilainen 2005 luku 8 s. 16):

$$EF_{Cd} = \frac{Cd_{ash}}{Na_{ash} + K_{ash}} / \frac{Cd_{BL}}{Na_{BL} + K_{BL}}, \quad (1)$$

missä  $Cd_x$  on kadmiumpitoisuus lentotuhkassa tai mustalipeässä [mol-%],  $Na_x$  on natriumpitoisuus lentotuhkassa tai mustalipeässä [mol-%] ja  $K_x$  kaliumpitoisuus lentotuhkassa tai mustalipeässä [mol-%]. Natrium- ja kaliumpitoisuudet otetaan kaavassa (1) huomioon, sillä lentotuhka koostuu suurimmaksi osaksi näistä aineista ja ne laimentavat kadmiumpitoisuutta vähentäen kadmiumin haihtumista. Rikastumiskerroin voidaan laskea, kun tiedetään kadmiumin, natriumin ja kaliumin pitoisuudet lentotuhkassa ja mustalipeässä. Taulukossa 2 on esitettyinä kahden eri sellutehtaan lentotuhkien pitoisuudet sekä yleisesti mäntymustalipeää kuvaavat pitoisuudet. Näillä arvoilla lasketut rikastumiskertoimet ovat siis esimerkinomaisia eivätkä vastaa mitään todellista tilannetta.

Taulukko 2. *Kadmiumin rikastumiskertoimen laskennassa käytetyt lukuarvot. Tuhkien pitoisuudet (Kinnarinen et al. 2018), moolimassat (Sigma-Aldrich), kadmiumin pitoisuus mustalipeässä (Thun & Korhonen 1998) ja natriumin ja kaliumin pitoisuudet mustalipeässä (Knowpulp 2020).*

Suure	Pitoisuus [g/kg] Tuhka 1	Pitoisuus [g/kg] Tuhka 2	Moolimassa [g/mol]	Pitoisuus [g/kg] Mustalipeä (kuiva-aine)
Cd	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	112,41	$0,321 \times 10^{-3}$
Na	364	301	22,99	190
K	35	67	39,10	17

Taulukon 2 arvojen avulla ja kaavalla (2) laskettuna kadmiumin rikastumiskerroin saa Tuhkan 1 tapauksessa arvon  $EF_{Cd} = 2,75$  ja Tuhkan 2 tapauksessa  $EF_{Cd} = 4,21$ . Huomataan, että kadmiumin määrä lentotuhkassa kasvaa moninkertaiseksi verrattuna kadmiumin määrään mustalipeässä. Tuhkassa 2 rikastumiskerroin on suurempi, sillä lentotuhkan kadmiumipitoisuus on suurempi kuin Tuhkassa 1, ja natriumin ja kaliumin määrä puolestaan pienempi. Luultavasti kuitenkin myös mustalipeiden koostumus on erilainen kummassakin tapauksessa, joten tulokset eivät ole täysin luotettavia. Tulosten perusteella voidaan kuitenkin sanoa kadmiumin rikastuvan lentotuhkaan.

Kadmiumin rikastumiskerointa voidaan verrata muihin lentotuhkaan rikastuviin vierasaineisiin, klooriin ( $EF_{Cl} = 2,9$ ) ja kaliumiin ( $EF_K = 1,8$ ) (ks. Luku 2.4.1). Kloorin ja kaliumin rikastumiskertoimet vaihtelevat kadmiumin tavoin eri mustalipeiden kohdalla, mutta huomataan, että kaikilla kolmella aineella rikastumiskerroin on samaa suuruusluokkaa, mutta kadmiumilla ja kloorilla se voi olla myös selkeästi suurempi kuin kaliumilla.

## 4. KADMIUMINPOISTOMENETELMÄT

Soodakattilan lentotuhkan sisältämän kadmiumin poistamiseen voidaan soveltaa erilaisia jo olemassa olevia menetelmiä, jotka perustuvat kadmiumin kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Kadmiumia poistetaan yleensä esimerkiksi pilaantuneista tai teollisuuden vesistä (Rao *et al.* 2010), pilaantuneesta maaperästä (Ottosen *et al.* 1997, Jensen *et al.* 2007) ja lannoitekäyttöön menevistä polttolaitosten lentotuhkista (Kirkelund *et al.* 2013). Tutkimusta ja tietoa juuri soodakattilan lentotuhkansisältämän kadmiumin ja muiden raskasmetallien poistosta erilaisilla tekniikoilla on kuitenkin vain vähän saatavilla, joten osan tässä työssä käsiteltävien menetelmien toimivuutta käytännössä ei voida kirjallisuusselvityksen perusteella tietää. Erityisesti lentotuhkan sisältämät muut yhdisteet ja vesiliuoksen alkalisuus voivat vaikuttaa eri menetelmien toimivuuteen.

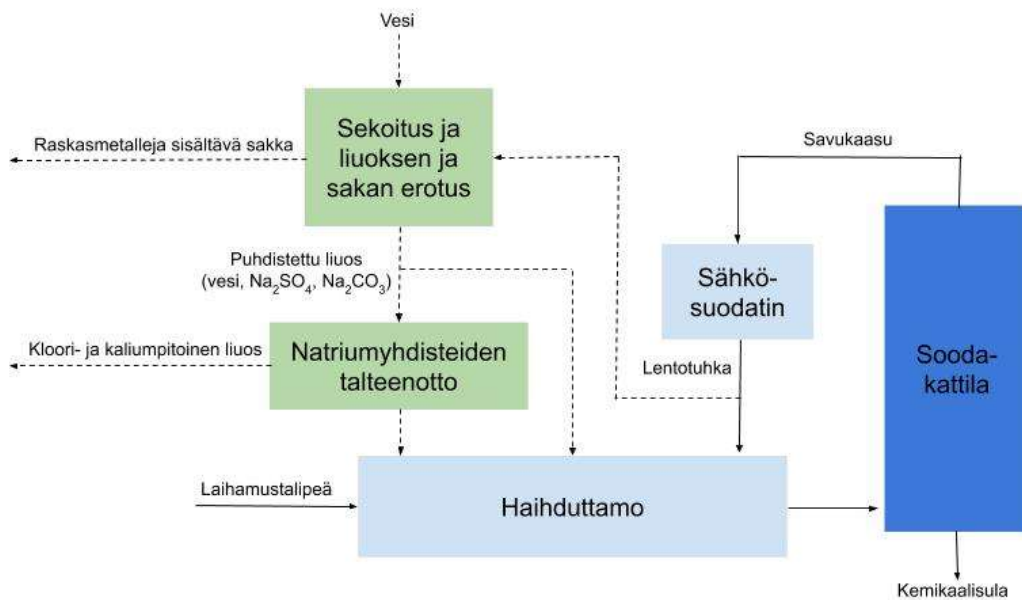
Kadmiuminpoistoon käytettyjä tekniikoita ovat muun muassa saostus, ioninvaihto, uutto, adsorptio, membraanisuodatus ja elektrodialyysi. Menetelmät perustuvat kadmiumin poistamiseen vesiliuoksista, joten kadmiumin poistamiseksi soodakattilan lentotuhka on liuotettava veteen. (Rao *et al.* 2010, Kinnarinen *et al.* 2019, Kirkelund *et al.* 2013) Tässä työssä käsitellään edellä luetelluista menetelmistä potentiaalisimmat eli ne, joita on käytetty samantyyppisten materiaalien käsittelyyn. Ensimmäinen tarkemmin esiteltävä menetelmä on kadmiumin saostus liuoksesta, jota on sekä tutkittu laboratorioolosuhteissa että testattu käytännössä juuri soodakattilan lentotuhkalle. Lisäksi käsitellään kadmiumionien eli liunneen kadmiumin poistoon perustuvia menetelmiä, ioninvaihtoa ja elektrodialyysiä, joita ei ole käytetty vielä soodakattilan lentotuhkan kadmiumin poistoon.

### 4.1 Saostetun kadmiumin poisto

Viherlipeäsakasta raskasmetallien poisto on vaikeaa, sillä sakka on osin veteen liukenematonta alkalisissa olosuhteissa, kun taas lentotuhka liukenee kokonaisuudessaan veteen lukuunottamatta emäksiseen liuokseen liukenemattomia raskasmetalleja. Tämän takia kadmiumin poistoon voitaisiin soveltaa tuhkan liuotusmenetelmää, jossa prosessikemikaalit liukenevat veteen ja kadmium sekä muut liukenemattomat, haitalliset aineet kuten lyijy ja tina kerätään sakkana pois. Lentotuhkasta metalleja poistamalla voidaan niiden määrää vähentää samalla koko kemikaalikierrrossa ja siten myös viherlipeäsakassa. (Kinnarinen *et al.* 2019)

### 4.1.1 Tehty tutkimus

Kinnarinen *et al.* (2019) tutki haitallisten hivenaineiden poistoa kahden eri suomalaisen soodakattilan lentotuhkasta liuotusmenetelmällä, jonka periaate on esitetty Kuvassa 4. Tutkittavat metallit olivat kadmium, lyijy ja sinkki. Ensin tehtiin alustava ja suuntaa antava tutkimus 11 erilaisella 200 gramman näytteellä. Liuotukseen käytettiin vettä ja menetelmää testattiin eri veden ja tuhkan suhteilla siten että tuhkapitoisuutta vaihdeltiin välillä 2,5-67 m-%. Lisäksi tutkittiin pH:n vaikutusta lisäämällä lietteeseen eri määriä pH:ta nostavaa kalkkia eli kalsiumoksidia (CaO) tarkoituksena saostaa liuenneet metallit hydrokseina. Ilman kalkkilisäystä seoksien pH:t olivat aiemmin mainituilla tuhkapitoisuuksilla noin 11–12. Joidenkin näytteiden pH:ta nostettiin kalkkilisäyksillä, jolloin pH oli maksimissaan 13,20.

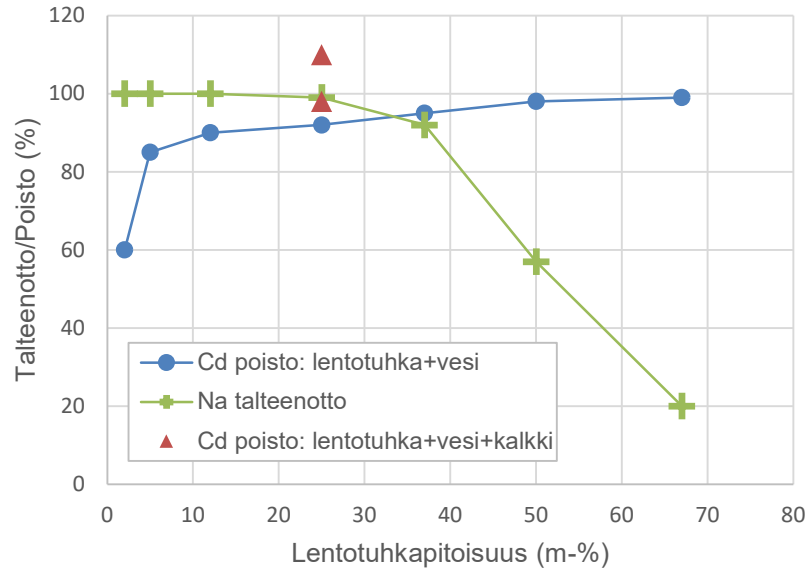


**Kuva 4.** Liuotusmenetelmän periaate. Katkoviivalla ja vihreällä värillä on merkitty olemassa olevaan prosessiin lisättävät vaiheet kadmiumin poistamiseksi ja natriumin talteenottamiseksi. (Muokattu lähteestä Kinnarinen *et al.* 2019 s. 1265)

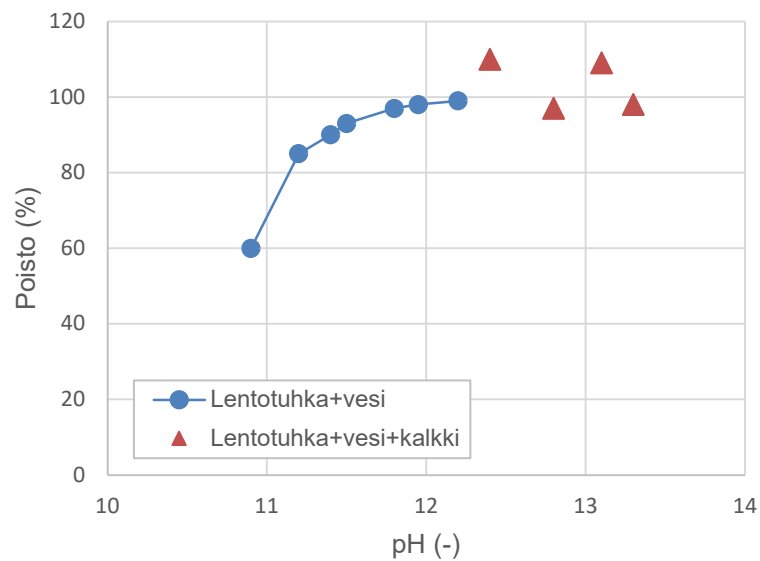
Tutkimus eteni siten, että osa lentotuhkan kiintoaineksesta liuotettiin ensin puhtaaseen veteen sekoittaen, minkä jälkeen seoksen annettiin stabiloitua huoneenlämmössä viiden päivän ajan, jolloin kiinteä aines laskeutui astian pohjalle. Pinnalle jääneen nesteen pH mitattiin ja neste erotettiin pohjalle painuneesta kiinteästä aineksesta sentrifugoimalla ja dekantoinnalla. Jäljelle jäänyt kiinteä aines punnittiin ja sekä kiinteän että nesteen koostumus analysoitiin ja raskasmetallien poistoprosentti laskettiin (erotetun kiinteän aineksen ja lentotuhkan sisältämien metallien massojen suhde). (Kinnarinen *et al.* 2019)

Alustavan tutkimuksen jälkeen tehtiin tarkentava tutkimus useammalla näytteellä pohjautuen alustavan tutkimuksen tuloksiin. Näytteiden koko oli 20 g ja tuhkapitoisuus välillä 25–40 m-%. Joidenkin näytteiden pH:ta nostettiin kalkkilisäyksillä ja pH oli näytteissä välillä 11,55–13,12. Tutkimuksessa testattiin myös kahta eri liuotusveden lämpötilaa, 22 ja 32 °C. Tarkentavassa tutkimuksessa käytettiin samoja menetelmiä kuin alustavassa tutkimuksessa lukuunottamatta näytteitä, joiden avulla tutkittiin reaktiokinetiikkaa eri stabilointiajoilla, jotka olivat 20 min, 1 d ja 5 d. (Kinnarinen *et al.* 2019)

Liuotusmenetelmän tehokkuuteen vaikuttaa suurelta osin nesteen ja lentotuhkan suhde. Jos nestettä on liikaa, liukenee myös enemmän poistettavia metalleja ja jos puolestaan nestettä on liian vähän, osa prosessikemikaaleista ei liukene ja päätyy erotettavan sakan mukana pois kemikaalikierrosta. Tutkimuksessa saatiin selville, että ilman pH:n säätöä optimaalinen lentotuhkapitoisuus hivenaineiden poiston kannalta on noin 30 m-%. Kuten Kuvasta 5 huomataan, alle 20 m-% pitoisuuksilla kadmium alkaa liueta ja puolestaan yli 40 m-% pitoisuuksilla natriumhäviöt ovat merkittäviä. Kun pH on yli 11,7, saadaan käytännössä kaikki kadmium poistettua kuten Kuvasta 6 voidaan todeta. pH:n nostamisella kalkin avulla ei ole merkitystä kadmiumin poiston kannalta, mikä nähdään myös Kuvasta 6. Yli 100 %:n havainnoitu poistoaste voi johtua epätarkkuuksista näytteenotossa, kokeellisessa työssä ja alkuaineanalyysissä. Lämpötilan ei havaittu vaikuttavan tutkittujen metallien poistoon merkittävästi, minkä takia yli 32 °C:een lämpötiloja ei tarvita liuotusmenetelmässä. Myöskään käsittelyaika ei vaikuta suuresti kadmiumin poistotehokkuuteen ja hyviä tuloksia (>85 %) voidaan saada myös lyhyessä ajassa ilman pH:n säätöä. (Kinnarinen *et al.* 2019)



**Kuva 5.** Kadmiumin ja natriumin erotustehokkuus lentotuhkan eri pitoisuuksilla (muokattu lähteestä Kinnarinen et al. 2019 s. 1268)



**Kuva 6.** pH:n vaikutus kadmiumin poistotehokkuuteen (muokattu lähteestä Kinnarinen et al. 2019 s. 1269)

Kuvasta 5 huomataan, että kun liuoksessa on yli 30 m-% lentotuhkaa, heikkenee natriumyhdisteiden talteenotto eli ne eivät liukene ja poistuvat raskasmetallisakan mukana. Liunneiden prosessikemikaalien hyödyntämisen vaihtoehtoina on liuoksen sekoittaminen mustalipeän sekaan ja sen jälkeen ylimääräisen veden haihduttaminen pois tai kemikaalien kiteyttäminen kiinteään muotoon. (Kinnarinen et al. 2019) Liuokseen

jää kuitenkin natriumyhdisteiden lisäksi klooria ja kaliumia. Kinnarinen *et al.* (2018) tutkivat Kuvassa 4 kohdassa ”Natriumyhdisteiden talteenotto” tapahtuvaa vierasaineiden poistoa ja prosessikemikaalien talteenottoa tarkemmin aiemmassa tutkimuksessaan liittyen raskasmetallien poistoon soodakattilan lentotuhkasta. Siinä jäljelle jääneestä liuoksesta kiteytettiin kidevedellistä natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) eli mirabiliittiä ja edelleen jäljelle jäävän liuoksen mukana poistuu klooria ja kaliumia. Liuennutta ainetta liuoksessa oli ennen kiteyttämistä 33,3 % ja lämpötila 32 °C. Liuoksen annettiin kiteytyä staattisissa olosuhteissa tunnin ajan ja samalla laskettiin lämpötilaa siten, että eri testiliuosten loppulämpötilat olivat 22, 11 ja 0 °C. Loppulämpötilassa 22 °C kiteytyminen ei tapahtunut spontaanisti, mutta lisättäessä ymppäyskiteitä, tapahtui kiteytyminen välittömästi. Jopa 90 % natriumista pystyttiin saamaan talteen loppulämpötilan ollessa 0 °C. Kiteet erotettiin liuoksesta tyhjiösuodattamalla, joka ei ole kovin tehokas keino saada aikaiseksi kuivia kiteitä, minkä takia lopullisten kiteiden kosteuspitoisuus oli 60 %. Tässäkin tutkimuksessa eri soodakattiloiden lentotuhkat antoivat hieman eri tuloksia johtuen lentotuhkien erilaisista koostumuksista sekä mittausvirheistä.

#### 4.1.2 Teollisuuden sovellukset

Kadmiuminpoistoon soodakattilan lentotuhkasta on kiinnitetty erityistä huomiota Ruotsissa. Gruvönin sellutehtaalla vain osa lentotuhkasta kierrätetään takaisin soodakattilaan ja loput päästetään Vänern-järveen. Tämä on johtanut siihen, että noin 40 kg kadmiumia on päätynyt vuosittain luontoon. (Eriksson 2002) Viranomaiset ovatkin kiinnittäneet huomionsa lentotuhkan kadmiumpitoisuuteen ja sellutehtaiden on täytynt alkaa kehittää kadmiuminpoistomenetelmiä. Gruvönin tehtaalla on sovellettu liuotusmenetelmää kadmiumin poistamiseksi. Vuonna 2000 tehdyt testit onnistuivat ja pysyvän laitteiston asennukset aloitettiin heti seuraavana vuonna. (Björk *et al.* 2002)

Lentotuhka syötetään sähkösuodattimilta tankkiin, jossa se liuotetaan lämpimään veteen samalla sekoittaen. Tämän jälkeen seos pumpataan selkeyttimeen, jossa metallipitoisen sakan annetaan laskeutua. Kadmium saostuu kadmiumhydroksidina. Sakka sekoitetaan viherlipeään, josta lentotuhkaliuoksesta erotettu sakka erottuu yhdessä viherlipeäsakan kanssa. Tällä tekniikalla on saatu vähennettyä kadmiumpäästöjä 80–85 %. (Eriksson 2002) Menetelmä ei kuitenkaan tue viherlipeäsakan hyötykäytön edistämistä, sillä sakan kadmiumpitoisuus kasvaa entisestään. Siispä lentotuhkasta erotettu kadmiumpitoinen sakka tulisi käsitellä jollakin muulla tavalla, jos sellutehtaan sivuvirtoja haluttaisiin hyödyntää entistä paremmin.



## 4.2 Liuenneen kadmiumin poisto

Soodakattilan lentotuhka muodostaa alkalisen vesiliuoksen. Kadmium on immobiilissa eli kemiallisesti sitoutuneessa muodossa alkalisissa liuoksissa, minkä takia liuenneen kadmiumin poiston tulee tapahtua happamissa olosuhteissa, jolloin kadmium esiintyy  $\text{Cd}^{2+}$ -ionina. Kadmiumioneja voidaan poistaa selektiivisesti eli muita liuoksen ioneja poistamatta ioninvaihdon tai elektrodialyysin avulla. Ioninvaihto on kemiallinen reaktio, jossa liuoksessa oleva ioni reagoi kiinteässä olomuodossa olevan ioninvaihtimen kanssa siten, että liuoksessa oleva ioni sitoutuu ioninvaihtimeen ja ioninvaihtimesta vapautuu yksi tai useampi ioni liuokseen (Rao *et al.* 2010). Ioninvaihtoa on sovellettu muun muassa jäteveden puhdistuksessa (Bai & Bartkiewicz 2009) ja elektroniikkaromun metallien talteenotossa (Tervola 2020). Elektrodialyysi puolestaan on menetelmä, jolla voidaan erottaa liuoksesta ioneita sähkökentän ja ioninvaihtokalvojen yhdistelmän avulla (Nyström *et al.* 2005). Elektrodialyysiä on käytetty muun muassa raskasmetallien poistoon maaperästä (Ottosen *et al.* 1997, Jensen *et al.* 2007) ja kadmiumin poistoon biomassan poltosta syntyneestä lentotuhkasta (Kirkelund *et al.* 2013).

### 4.2.1 Ioninvaihto

Kadmiumin poistoon liuoksesta voidaan käyttää kemialliseen adsorptioon perustuvaa ioninvaihtotekniikkaa, jossa liuoksessa oleva kadmiumioni vaihdetaan kahteen vetyioniin reaktioyhtälön (2) mukaisesti.



missä R on ioninvaihtimen sisältämän funktionaalisen ryhmän osa, joka sitoo kadmiumionin vapauttaen samalla sitomansa kaksi vetyionia. (Rao *et al.* 2010) Kationinvaihdossa käytettäviä funktionaalisia ryhmiä ovat esimerkiksi sulfonihappo ( $\text{R-SO}_3\text{H}$ ) ja karboksyyli-ryhmä ( $-\text{COOH}$ ) (Lahtinen 2019). Funktionaalisen ryhmän sitoo usein funktionaalinen polymeeri eli esimerkiksi liukenematon ioninvaihtoharts. Liuoksen, joka sisältää poistettavia ioneja, annetaan reagoida ioninvaihtohartsin kanssa, jolloin tapahtuu varsinainen ioninvaihto. Ioninvaihtohartsia voidaan regeneroida esimerkiksi hapon avulla, jolloin puhdistetusta liuoksesta poistetut ionit jäävät regenerointiliuokseen. (Zagrodni 2007)

Ioninvaihtotekniikkaa on käytetty muun muassa kadmiumin poistoon jätevesistä. Pehlivan ja Altun (2006) tutkivat metallien poistoa vesiliuoksesta synteettisellä Dowex 50W -ioninvaihtohartsilla, joka sisältää funktionaalisen ryhmänä sulfonihappoa ja voidaan regeneroida suolahapon ( $\text{HCl}$ ) avulla. Liuoksen sisältämästä kadmiumista

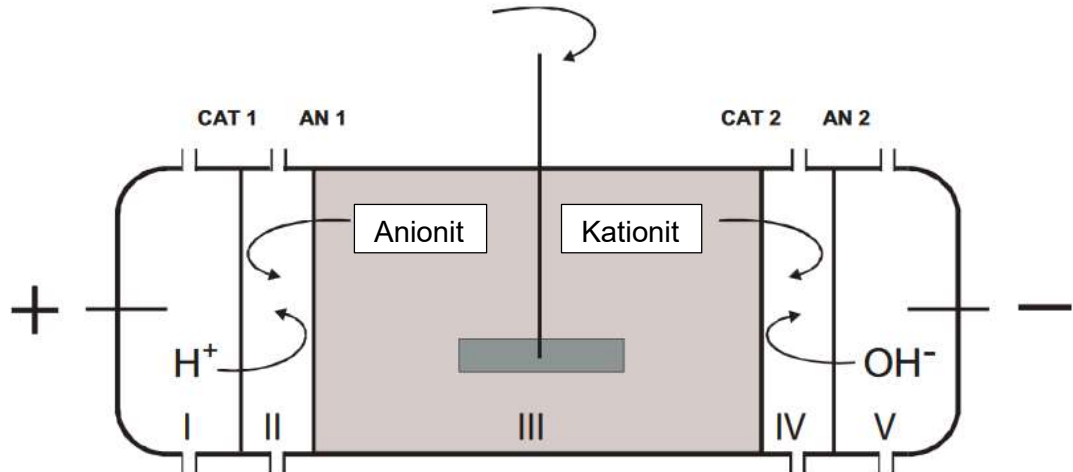
saatiin talteen noin 97 % (4,8 meq/g kuivaa hartsia), kun ioninvaihtoa tehtiin tunnin ajan pH:n ollessa noin 8-9. Lämpötilalla ei ollut puhdistustulokseen suurta vaikutusta. Bai ja Bartkiewicz (2009) tutkivat samankaltaista sulfonihapon avulla toimivaa ioninvaihtohartsia, Amberjet 1200H:ta, jolla saatiin parhaat puhdistustulokset huoneenlämmössä pH-välillä 4–7. Tutkitun kadmiumliuoksen konsentraatio oli 5 mg/l ja kadmiumia saatiin poistettua 3,0 meq/g eli Dowex 50W -ioninvaihtimella saatiin parempi puhdistustulos.

Jyväskylän yliopistossa on kehitetty kemiallisesti aktiivisia 3D-tulostettuja sieppareita, jotka toimivat ioninvaihtotekniikalla siten, että liuennut kerättävä aine tarttuu siepparin pintaan, josta se voidaan huuhdella pois. Yhtä siepparia voidaan käyttää 10–15 kertaa. Siepparin materiaalivalinta eli tietty polymeeri vaikuttaa siihen, mille metallille se on selektiivinen eli mitä metallia kerätään ja siepparin kemialliset ominaisuudet, rakenne ja virtausominaisuudet voidaan suunnitella kerättävälle materiaalille sopiviksi. Sieppareilla voidaan kerätä metalleja ainakin jätevedestä tai happoliuoksista. Ne keräävät metallit 95–99,9-prosenttisesti liuoksesta 10–15 sekunnissa. Siepparit on helppo yhdistää jo olemassa oleviin prosesseihin niiden muodon ja koon sekä muiden ominaisuuksien muokattavuuden ansiosta. Siepparin rakenne voi olla suodattimen kaltainen tai se voidaan asentaa esimerkiksi sekoittimiin keräämään materiaalia. Tutkimuksissa on löydetty myös kadmiumille selektiivinen materiaali. (Lahtinen 2019, Tervola 2020) Soodakattilan lentotuhkan sisältämän kadmiumin keräämiseksi siepparilla täytyisi lentotuhka luultavasti liuottaa happamaan liuokseen, jotta kadmium esiintyisi liuenneessa muodossa.

## 4.2.2 Elektrodialyysi

Elektrodialyysi on sähkövirtaan ja tietyt ionit läpi päästävään kalvoon perustuva erotusmenetelmä, joka soveltuu ioneja sisältäville liuoksille (Nyström *et al.* 2005). Elektrodialyyttisen kennon rakenne on esitetty kuvassa 7. Kenno koostuu kahdesta elektrodista, anodista ja katodista, sekä niitä ympäröivistä elektrolyyttiliuoksista. Kennon keskellä sijaitsee puhdistettava aines ja sen erottavat elektrolyyteistä anionin- ja kationinvaihtokalvot, joiden tarkoitus on estää elektrolyyttien sisältämien ionien kulkeutuminen sähkövirran mukana. Kennon läpi johdetaan sähkövirta, jolloin puhdistettavan aineksen sisältämät positiiviset ionit kulkeutuvat kationinvaihtokalvon läpi katodille ja negatiiviset ionit anioninvaihtokalvon läpi anodille. (Ottosen *et al.* 1997) Kenno voi koostua esimerkiksi kolmesta tai viidestä kammioista (Kuvassa 7). Kammiossa III eli keskellä kennoa sijaitsee puhdistettava aines. Jos kammioita on yhteensä kolme,

saostuvat kerättävät metallit Kuvan 7 mukaisiin osioihin I ja V. Kationinvaihtokalvo CAT1 ja anioninvaihtokalvo AN2 ovat vaihtoehtoisia ja niiden tehtävä on estää ionien kulkeutuminen elektrodeille. Viiden kammion tapauksessa kerättävät metallit jäävät siis kammioihin II ja IV. (Kirkkelund *et al.* 2013, Nyström *et al.* 2005)



**Kuva 7.** Elektrodialyysikemmo. CAT tarkoittaa kationinvaihtokalvoa ja AN anioninvaihtokalvoa. (muokattu lähteestä Kirkkelund *et al.* 2013)

Monet raskasmetallit, kadmium mukaan lukien, ovat sitoutuneessa muodossa vesiliuoksessa. Jotta kadmium saataisiin liukenemaan veteen kadmiumionina, täytyy liuoksen olla hapan. (Nyström *et al.* 2005) Elektrodialyysissä happamoituminen tapahtuu anioninvaihtokalvolla (Kuvassa 7 kalvolla AN1) vesimolekyylin hajoamisen seurauksena. Reaktio tapahtuu tietyllä sähkövirran arvolla, joka on suurempi kuin anioninvaihtokalvon rajoittava virta mutta pienempi kuin kationinvaihtokalvon rajoittava virta. Tämä tarkoittaa sitä, että vesimolekyylin hajoaminen tapahtuu vain anioninvaihtokalvon ja puhdistettavan aineksen rajapinnassa ja  $H^+$ -ioneja vapautuu kammioon III  $OH^-$ -ionien kulkeutuessa anioninvaihtokalvon AN1 läpi kammioon II. (Ottosen *et al.* 2000) Jensen *et al.* (2007) sai elektrodialyysitutkimuksessaan selville, että paras poistotehokkuus sekoitettavalla elektrodialyysisysteemillä saavutetaan sähkövirran tiheyden arvolla  $0,8 \text{ mA/cm}^2$  ja sen ylittävillä virroilla reaktio alkaa tapahtua myös kationinvaihtokalvolla. Toinen tehokkuuteen vaikuttava tekijä on puhdistettavan aineksen nesteen ja kiinteän aineen suhde, jolle löydettiin samassa tutkimuksessa optimaalinen arvo 3,5.

Kirkkelund *et al.* (2013) sovelsi tutkimuksessaan edellä kuvatun kaltaista elektrodialyysiä kadmiumin poistamiseen eri tyyppisten biomassojen, kuten puun, poltosta syntyvästä lentotuhkasta, jotta tuhkaa voitaisiin käyttää lannoitteena. Tutkimuksessa käytettiin

neljän eri biomassan poltosta syntynyttä lentotuhkaa. Tarkoituksena oli tarkastella muutoksia tuhkalietteiden pH:ssa kokeen aikana sekä pH:n vaikutusta kadmiumin poistoon. Yksi näytteistä oli puun poltossa syntynyttä lentotuhkaa, jonka pH oli aluksi 13,3, mikä vastaa melko hyvin soodakattilan lentotuhkan vesiliuoksen pH:ta. Tuhkanäytteiden kadmiumpitoisuus analysoitiin ennen koetta ja sen jälkeen poistotehokkuuden selvittämiseksi.

Tuhkanäytteistä ja tislatus vedestä muodostettiin noin 50–100 g tuhkaa ja 400 ml vettä sisältävä suspensio eli liete ja elektrodialyysi aloitettiin Jensenin *et al.* (2007) tutkimusten mukaisilla sähkövirroilla. Näytteitä sekoitettiin koko kaksi viikkoa kestäneen kokeen ajan ja pH:ta seurattiin päivittäin sekä elektrolyyttien pH:ta säädettiin tarvittaessa 5 M typpihapolla (HNO<sub>3</sub>). (Kirkelund *et al.* 2013)

Suspensioiden pH:ta seurattiin kadmiumin desorption eli tuhkasta vapautumisen tutkimiseksi. Huomattiin, että kadmiumin desorptio ja sitä kautta elektrodialyyttisen kadmiuminpoiston onnistuminen riippui voimakkaasti liuoksen pH:sta, sillä kadmiumia alkoi liueta vasta alle 7 pH-arvoilla kaikissa eri tuhkatyypeissä. Parhaiten kadmium desorboitui pH:ssa <4. Esimerkiksi puun poltossa lentotuhkan kadmiumpitoisuus oli 12,1 mg/kg kuivaa tuhkaa. pH:ssa 5,6 tehdyn elektrodialyyysin jälkeen kadmiumpitoisuus oli 8,7 mg/kg eli poistotehokkuus oli noin 28 %. Kun pH laskettiin arvoon 1, oli tuhkan kadmiumpitoisuus käsittelyn jälkeen 1,9 mg/kg eli kadmiumin poistotehokkuus oli noin 84 %. pH-arvolla 6,5 kadmium oli liukenematonta ja poistoa ei tapahtunut lainkaan. (Kirkelund *et al.* 2013)

### 4.3 Menetelmien vertailu

Kadmiuminpoistomenetelmiä vertailtaessa on otettava huomioon sekä menetelmien toimivuus ja tehokkuus että niiden soveltuvuus sellutehtaan prosesseihin. Lisäksi tulee arvioida menetelmän käyttöönotosta ja käytöstä syntyviä kustannuksia.

Kaikilla tässä työssä esitellyillä menetelmillä saavutettiin hyviä, yli 80 %:n kadmiuminpoistotuloksia. Saostamalla kadmium lentotuhkan vesiliuoksesta saatiin erotettua lähes kaikki kadmium, mutta päästäessä kadmiumin erotustehokkuudessa lähelle 100 %:a, kasvoi myös natriumkemikaalien häviö merkittäväksi. Näihin muuttujiin voidaan vaikuttaa säätämällä lentotuhkan ja veden suhde sopivaksi. Ioninvaihtomenetelmillä, hartsilla ja siepparilla, saatiin kummassakin yli 95 %:n kadmiumin erotustehokkuus. Elektrodialyysillä saatiin noin 84 %:a liuoksen sisältämästä kadmiumista poistettua. Tehokkaimmiksi menetelmiksi osoittautuivat siis ioninvaihto ja

saostaminen, joista ioninvaihdolla pystyttiin erottamaan lentotuhkan seasta pelkkää kadmiumia.

Ainoa menetelmä, jota on jo käytetty sellutehdasympäristössä, on kadmiumin saostaminen. Niinpä se on myös ainoa menetelmä, jonka voidaan sanoa oikeasti toimivan soodakattilan lentotuhkan käsittelyssä. Menetelmä on myös onnistuttu yhdistämään helposti jo olemassa oleviin sellutehtaan prosesseihin. Myös ioninvaihtoon perustuvien sieppareiden integrointi lentotuhkan käsittelyyn voisi onnistua niiden mukautuvien ominaisuuksien perusteella. Ioninvaihtohartsien käyttö vaatii oman laitteistonsa, jonka läpi lentotuhkaliuos saadaan kuljetettua kadmiumin poistamiseksi. Elektrodialyysiä varten tarvitaan myös oma laitteistonsa eri kammioineen, ioninvaihtokalvoineen ja elektrodeineen. Uusien prosessin vaiheiden lisäämisessä voi syntyä huomattavia kustannuksia ja on myös mahdollista, että koko prosessi hidastuu kadmiuminpoistolaitteiston ollessa pullonkaulana. Lisäksi täytyy arvioida, kuinka paljon uusi laitteisto vie tilaa ja mihin se voidaan sijoittaa.

Uuden tekniikan hankkimisen lisäksi kustannuksia voi syntyä kadmiuminpoistomenetelmän käytön aikana. Saostusmenetelmässä pH:n säätämiseen saattaa tarvita kalkkia, mutta muita merkittäviä ylimääräisiä kustannuksia aiheuttavia tekijöitä ei ole. Ioninvaihdon kustannuksia lisäävät ioninvaihtimien säännöllinen uusiminen sekä niiden regenerointiin tarvittavat kemikaalit. Lisäksi lentotuhkaliuoksen pH:n säätämiseen happamaksi tarvitaan jotakin happoa. Elektrodialyysissä tarvitaan puolestaan sähkövirtaa, mikä lisää menetelmästä aiheutuvia jatkuvia kustannuksia. Menetelmän korkeiden kustannusten lisäksi elektrodialyysin teollisuuden sovelluksissa ongelmia aiheuttaa ioninvaihtokalvojen likaantuminen (Strathmann 2010).

## 5. JOHTOPÄÄTÖKSET

Kadmiumia on poistettu esimerkiksi pilaantuneesta maaperästä, talousvedestä ja biomassan poltossa syntyneestä lentotuhkasta, mutta kadmiumin poisto soodakattilan lentotuhkasta on sekä tutkimuksen että käytännön tasolla melko uusi asia. Selluteollisuuden suunta kohti jätteettömyyttä ja sivuvirtojen hyödyntämistä ohjaa kuitenkin myös kadmiuminpoistomenetelmien kehittämiseen. Sivuvirtojen hyödyntämiskohde määrää sen, kuinka paljon kadmiumia sivuvirrassa saa olla, mikä puolestaan vaikuttaa haluttuun kadmiumin poistoprosenttiin lentotuhkasta.

Kadmium rikastuu mustalipeää poltettaessa lentotuhkaan, minkä ansiosta kadmiumpitoisuus pienessä määrässä lentotuhkaa on melko suuri ja kadmiumia pystytään erottamaan tehokkaasti verrattuna esimerkiksi viherlipeäsakkaan, jota syntyy hyvin suuria määriä. Lentotuhka on myös vesiliukoista, mikä mahdollistaa muun muassa erilaisten ionien poiston sekä yhdisteiden poistamisen saostamalla.

Kadmiuminpoistomenetelmiä arvioitaessa tulee ottaa huomioon poistotehokkuus eli kuinka tarkasti ja nopeasti kadmium saadaan erotettua lentotuhkan joukosta. Lisäksi soodakattilan lentotuhkan tapauksessa täytyy ottaa huomioon natriumyhdisteiden talteenotto kadmiumin poiston yhteydessä, jotta kemikaalikierrosta poistuisi mahdollisimman vähän prosessikemikaaleja. Myös kustannuksia liittyen esimerkiksi uusien laitteiden hankkimiseen tai kemikaalien ja energiankulutukseen täytyy arvioida, kun pohditaan parasta menetelmää kadmiumin poistoa varten.

Kadmiumia voidaan poistaa lentotuhkan vesiliuoksesta saostamalla se kadmiumhydroksidina. Saostus vaatii emäksiset olosuhteet ja lähes kaikki kadmium saadaan erotettua, kun liuoksen pH on yli 11,7. Lämpötila ja aika eivät vaikuta merkittävästi puhdistustulokseen. Gruvönin tehtaalla Ruotsissa tällä menetelmällä on saatu kadmiumin määrää lentotuhkassa vähennettyä jopa 85 %. Menetelmän etuna on yksinkertaisuus ja sen helppo integrointi jo olemassa olevaan prosessiin. Saostettaessa kadmiumia ja muita raskasmetalleja liuoksesta tapahtuu kuitenkin myös prosessikemikaalien häviötä.

Ioninvaihto on selektiivinen ja tehokas menetelmä tiettyjen ionien poistoon liuoksesta. Ioninvaihtimet ovat regeneroitavia eli niitä voidaan käyttää monta kertaa uudelleen. Perinteisillä ioninvaihtohartseilla saadaan hyviä, jopa 97 %:n puhdistustuloksia, mutta ne vaativat oman laitteistonsa. Jyväskylän yliopistossa on tutkittu ioninvaihtimien valmistamista 3D-tulostamalla ja niiden avulla on saatu metalli-ioneja sisältävistä

liuoksista jopa 99,9 % halutusta metallista kerättyä talteen. Nämä metallisieparit keräävät metallit hyvin nopeasti ja niitä voidaan käyttää uudelleen. Siepparien etuna on niiden valmistustapa, joka mahdollistaa erilaiset ratkaisut muodon ja käyttökohteen mukaan eli menetelmä on helppo integroida teollisuuden prosesseihin. Ioninvaihtimet täytyy kuitenkin vaihtaa uusiin tasaisin väliajoin, mikä lisää kadmiumin poiston kustannuksia. Menetelmää ei ole myöskään testattu lentotuhkaliuokselle ja kadmiumin muuttamiseksi ionimuotoon täytyy liuoksen olla hapan. Hapon lisääminen kasvattaa kuitenkin kemikaalikustannuksia sellutehtaalla.

Elektrodialyysissä erotetaan ioninvaihdon tavoin ioneja liuoksesta mutta sähkövirtaa apuna käyttäen. Liuoksen sisältämät positiiviset kadmiumionit kulkeutuvat kohti katodia ja läpäisevät kadmiumille selektiivisen kalvon, jonka tarkoituksena on erottaa muut liuoksen sisältämät ionit erotettavista ioneista. Kuten ioninvaihdossa, myös elektrodialyysiä varten lentotuhkan vesiliuoksen tulee olla hapan, mutta elektrodialyysissä happamoituminen tapahtuu ilman happolisäystä vesimolekyylien hajotessa ja vapauttaessa vetyioneja liuokseen. Kadmium liukenee kokonaan vasta pH:n arvolla 4 ja saatu puhdistustulos menetelmällä oli noin 85 %. Elektrodialyysi vaatii oman laitteistonsa ja se kuluttaa sähköä, mikä on merkittävä lisäys kustannuksiin etenkin jos käsittelyä joudutaan tekemään pitkiä aikoja. Lisäksi ioninvaihtokalvot likaantuvat herkästi ja niitä joudutaan vaihtamaan.

Vaikka tässä työssä esitetyillä menetelmillä saadaan hyviä kadmiuminpoistotuloksia erilaisissa sovelluksissa, ei samaa lopputulosta voi taata lentotuhkan tapauksessa, sillä se sisältää useita eri yhdisteitä ja aineita, jotka voivat vaikuttaa kadmiuminpoiston onnistumiseen. Monimutkaisuutta lisäävät myös eri sellutehtaiden mustalipeiden koostumusten vaihtelu sekä erot prosesseissa ja erityisesti soodakattiloiden toiminnassa. Lisäksi täytyy kehittää tapoja käsitellä kadmiumipitoisia liuoksia sekä sakkoja, joita kadmiumia poistettaessa syntyy. Muun muassa näiden asioiden takia jatkotutkimuksia sekä laboratoriotasolla että tehdasympäristössä tarvitaan menetelmien kehittämiseksi ja käyttöönottamiseksi.

## LÄHTEET

- Backman, R., Wikstedt, H., Skrifvars, B.-J. & Hupa, M. (2004). Trace element distribution in and around the recovery boiler. 2004 International Chemical Recovery Conference. Vol. 1, pp. 503–517.
- Bai, Y. & Bartkiewicz, B. (2009). Removal of cadmium from wastewater using ion exchange resin Amberjet 1200H columns. Polish Journal of Environmental Studies. Vol. 18(6), pp. 1191–1195.
- Björk, M. & Engström, I. (2002). Handling of non-process elements for improved runnability and reduced environmental impact. Pulp & Paper Canada. Vol. 103(4), pp. 40–43.
- Cherian, C. & Siddiqua, S. (2019). Pulp and paper mill fly ash: A review. Sustainability (Basel, Switzerland). Vol. 11(16), p. 4394.
- Eggeman, T. (2011). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: Sodium Carbonate (Internet Version 2011). John Wiley & Sons. New York.
- Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (2009). Pulp and Paper Chemistry and Technology 2: Pulping Chemistry and Technology. De Gruyter. Berlin. 484 p.
- Eriksson, L. (2002). Framtidens el kommer från massafabriken. Ny Teknik. Available (accessed 31.07.2020): <https://www.nyteknik.se/industri/framtidens-el-kommer-fran-massafabriken-6472903>.
- Eroglu, H., Acar, H.H., Ucuncu, O. & Imamoglu, S. (2006). Soil Stabilization of Forest Roads Sub-base Using Lime Mud Waste from the Chemical Recovery Process in Alkaline Pulp Mill. Journal of applied sciences (Asian Network for Scientific Information). Vol. 6(5), pp. 1199–1203.
- Hague W. (2019). Cadmium. In: AccessScience. McGraw-Hill Education. Available (accessed 26.8.2020): <https://www-accessscience-com.libproxy.tuni.fi/content/cadmium/101700>.
- Jensen, P.E., Ottosen, L.M. & Ferreira, C. (2007). Electrodialytic remediation of soil fines (<math><63\mu\text{m}</math>) in suspension—Influence of current strength and L/S. Electrochimica Acta. Vol. 52(10), pp. 3412–3419.
- Jordan, J.M. & Bryant, P.S. (1996). Cluster rule impact on recovery boiler operations: Chloride and potassium concentrations in the kraft liquor cycle. Tappi Journal. Vol. 79(12), pp. 108–116.
- Ruokavirasto (2019). Kadmium. Verkkosivu. Saatavissa (luettu 31.07.2020): <https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/elintarvikeala/valmistus/yhteiset-koostumusvaatimukset/kontaminantit/elintarvikkeiden-sisaltamat-metallit/kadmium/>.
- Kadmium kansainvälinen kemikaalikortti ICSC: 0020. (2005). International Labour Organization (ILO). Saatavissa (luettu 31.07.2020):



[https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=fi&p\\_card\\_id=0020&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0020&p_version=2).

Karlemo, C. (2019). Non-process elements in the recovery cycle of six Finnish Kraft pulp mills. Master's thesis. Åbo Akademi University. 144 p.

Kinnarinen, T., Golmaei, M., Jernström, E. & Häkkinen, A. (2019). Removal of hazardous trace elements from recovery boiler fly ash with an ash dissolution method. *Journal of Cleaner Production*. Vol. 209, pp. 1264–1273.

Kinnarinen, T., Golmaei, M., Jernström, E. & Häkkinen, A. (2018). Effective removal of hazardous trace metals from recovery boiler fly ashes. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 344, pp. 770–777.

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, pp. 953–964.

Kirkelund, G.M., Damoe, A.J. & Ottosen, L.M. (2013). Electrodialytic removal of Cd from biomass combustion fly ash suspensions. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 250-251, pp. 212–219.

KnowPulp v.18.0 (2020). AEL & Prowledge Oy. Verkkosivu. Saatavissa (luettu 31.07.2020): [www.knowpulp.com](http://www.knowpulp.com).

Lahtinen, E. (2019). Chemically functional 3D printing: Selective laser sintering of customizable metal scavengers. Dissertation. University of Jyväskylä. 71 p.

Leppänen, A., Tran, H., Taipale, R., Välimäki, E. & Oksanen, A. (2014). Numerical modeling of fine particle and deposit formation in a recovery boiler. *Fuel*. Vol. 129, pp. 45-53.

Malbrue, C.M. (2006). An Examination of Heavy Metal Vaporization from the Combustion of Black Liquor. Master's thesis. Georgia Institute of Technology. 192 p.

Manskinen, K., Nurmesniemi, H. & Pöykiö, R. (2011). Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 166(3), pp. 954–961.

Mao, X., Kim, J., Tran, H. & Kochesfahani S.H. (2006). Effect of chloride and potassium on borate auto-causticizing reactions during black liquor combustion. *Pulp & Paper Canada*. Vol. 107(10), p. 33.

The Merck Index. (1983). 10th ed. Merck Co. Rahway, New Jersey. 1242 p.

Mikkanen, P. (2000). Fly ash particle formation in kraft recovery boilers. Dissertation. Helsinki University of Technology. VTT Publications 421. 71 p.

Monte, M.C., Fuente, E., Blanco, A. & Negro, C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management (Elmsford)*. Vol. 29(1), pp. 293–308.

Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Perämäki, P. & Kuokkanen, T. (2005). The use of a sequential leaching procedure for heavy metal fractionation in green liquor dregs from a causticizing process at a pulp mill. *Chemosphere (Oxford)*. Vol. 61(10), pp. 1475–1484.

Nyström, G.M., Ottosen, L.M. & Villumsen, A. (2005). Acidification of Harbor Sediment and Removal of Heavy Metals Induced by Water Splitting in Electrodialytic Remediation. *Separation Science and Technology*. Vol. 40(11), pp. 2245–2264.

Ottosen, L.M., Hansen, H.K. & Hansen, C.B. (2000). Water splitting at ion-exchange membranes and potential differences in soil during electrodialytic soil remediation. *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 30(11), pp. 1199–1207.

Ottosen, L.M., Hansen, H.K., Laursen, S. & Villumsen, A. (1997). Electrodialytic Remediation of Soil Polluted with Copper from Wood Preservation Industry. *Environmental science & technology*. Vol. 31(6), pp. 1711–1715.

Paleologou, M., Berry, R.M., Thompson, R. & Jemaa, N. (1999). Non-process elements in the kraft cycle, part 1: sources, levels and process effects. *Pulp & Paper Canada*. Vol. 100(9), p. 47

Pedersen, A.J. (2003). Characterization and electrodialytic treatment of wood combustion fly ash for the removal of cadmium. *Biomass and Bioenergy*. Vol. 25(4), pp. 447–458.

Pehlivan, E. & Altun, T. (2006). The study of various parameters affecting the ion exchange of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 134(1-3), pp. 149–156.

Pritchard, J. (2014). When to use a partial pressure in a vacuum furnace. *Vac Aero International*. Web page. Available (accessed 26.8.2020): <https://vacaero.com/information-resources/vac-aero-training/674-when-to-use-a-partial-pressure-in-a-vacuum-furnace.html>.

Rantamäki, M. (2019). Massa- ja paperiteollisuuden tuotanto, päästöt ja jätteet Suomessa. *Metsäteollisuus ry*. Saatavissa (luettu 31.07.2020): [www.metsateollisuus.fi/tilastot](http://www.metsateollisuus.fi/tilastot).

Rao, K.S., Mohapatra, M., Anand, S. & Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*. Vol. 2(7), pp. 81–103.

Rumble, J.R. (Editor-in-Chief). "Physical Constants of Inorganic Compounds" in *CRC Handbook of Chemistry and Physics (Internet Version 2020)*. 101st ed. CRC Press/Taylor & Francis. Boca Raton, Florida.

Salmenoja, K. (2020). Henkilökohtainen tiedonanto. *Andritz Oy*. Sähköposti 25.6.2020.

Salmenoja, K., Poukka, O. & Battegazorre, M. (2009). Management of non-process elements in eucalyptus kraft pulp mills. *ABTCP*.

Sigma-Aldrich. Periodic table of the elements. Merck. Web page. Available (accessed 26.8.2020): <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/periodic-table-of-elements-names.html>.

Sitra. Tulevaisuussanasto: Sivuvirta. Verkkosivu. Saatavissa (luettu 14.8.2020): <https://www.sitra.fi/tulevaisuussanasto/sivuvirta/>.

Strathmann, H. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. Vol. 264(3), pp. 268–288.

Suorsa, J. (2020). Sellun tuotanto Suomessa. Metsäteollisuus ry. Saatavissa (luettu 31.07.2020): [www.metsateollisuus.fi/tilastot](http://www.metsateollisuus.fi/tilastot).

Tervola, Janne (2020). Kriittiset metallit talteen - Elektroniikkaromun kierrätys tehostuu liuotusmenetelmällä. *Tekniikka & Talous*. Verkkosivu. Saatavissa (luettu 18.8.2020): <https://www.tekniikkatalous.fi/uutiset/kriittiset-metallit-talteen-elektroniikkaromun-kierratys-tehostuu-liuotusmenetelmalla/c7599abe-1446-4a97-a6c3-c046b1f2c745>.

Thun, R. & Korhonen, M. (1999). SIHTI 2. Energia- Ja Ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman Vuosikirja 1998. Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Symposium 191. Espoo. 487 p.

Tikka, P. (2008). Papermaking Science and Technology. Book 6, Chemical Pulping. Part 2, Recovery of Chemicals and Energy. 2nd ed. Finnish Paper Engineers' Association. Helsinki. 387 p.

Tilton, J.E. & Coulter, W.J. (2001). Depletion and the Long-Run Availability of Mineral Commodities. In workshop on Long-Run Availability of Mineral Commodities, sponsored by the Mining, Minerals and Sustainable Development Project and Resources for the Future. Washington, DC. pp. 22–23.

Tuomisto, J. (2020) Vieläkö raskasmetalleista on ongelmia? Duodecim Terveyskirjasto. Verkkosivu. Saatavissa (luettu 31.7.2020): [https://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p\\_artikkeli=asy00220#](https://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p_artikkeli=asy00220#).

Vakkilainen, E.K. (2005). Kraft Recovery Boilers - Principles and Practice. Suomen Soodakattilayhdistys. Helsinki. 246 p.

Zagorodni, A.A. (2007). Ion exchange materials: Properties and applications. Elsevier. Amsterdam. 496 p.