

Hiilidioksidin käytön mahdollisuudet metsäteollisuudessa

Teijo Linnanen
18.9.2018

Hiilidioksidin talteenotto savukaasuista vesikiertoon perustuvalla menetelmällä.

Hiilidioksidin talteenotto fysikaalisella vesiabsorptiolla

Prosessimenetelmä soveltuu hyvin normaalien savu- ja prosessikaasujen hiilidioksidin talteen ottamiseen, jotka sisältävät hiilidioksidia noin 10-15 til-% tai tätä enemmän. Näistä lähteistä hiilidioksidi voidaan rikastaa menetelmällä hyvällä hyötysuhteella yli 95 til-% pitoisuuteen. Myös Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy on tehnyt raportin menetelmän arvioidusta suorituskyvystä. Hyödyntäen voimalaitoksen savukaasua on menetelmällä hiilidioksidin talteenoton sähkön ominaisenergiakulutus laskennallisesti arvioitu olevan tasolla noin 0,40 MWh / tn CO₂, mikä on samaa luokkaa myös kemiallisella (MEA) CO₂-talteenotolla. ([Teir 2015](#)) Laskelmien ja käytännön kokeiden perusteella voidaan menetelmää ajatella ympäristöystävälliseksi ja kilpailukykyiseksi vaihtoehdoksi kemiallisille menetelmille, kuten amiinimenetelmälle hiilidioksidin talteenotossa.

- Xamkilla on patentti fysikaaliseen hiilidioksidin talteenottoprosessiin
- Kaupallistamisyhteistyökumppanina on CarbonReuseFinland Oy
- Prosessi on testattu jatkuvatoimisesti useilla tehtailla ja talteenotto toimii tehokkaasti
- Hiilidioksidille on perinteisesti lukuisia kohteita metsäteollisuuslaitoksessa (sellu-paperi-kartonki)



Kuva 1. Vesikierrolla toteutettu hiilidioksidin talteenottoprosessi ([CarbonReuse Finland Oy](#)).

Sellutehtaan hyödyntämiskohteet

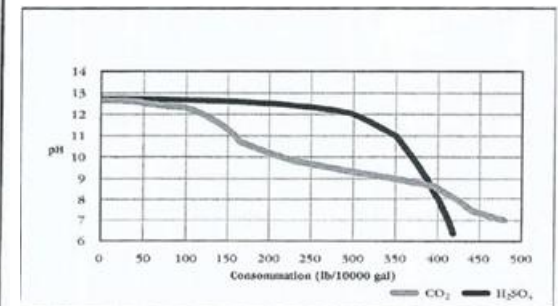
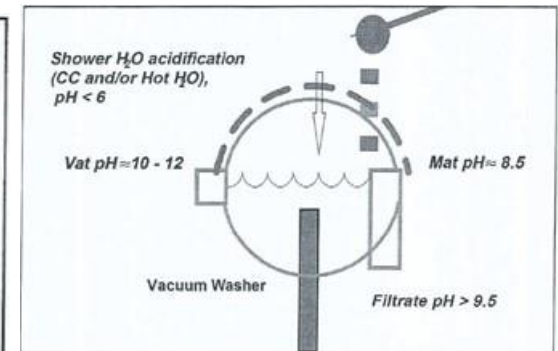
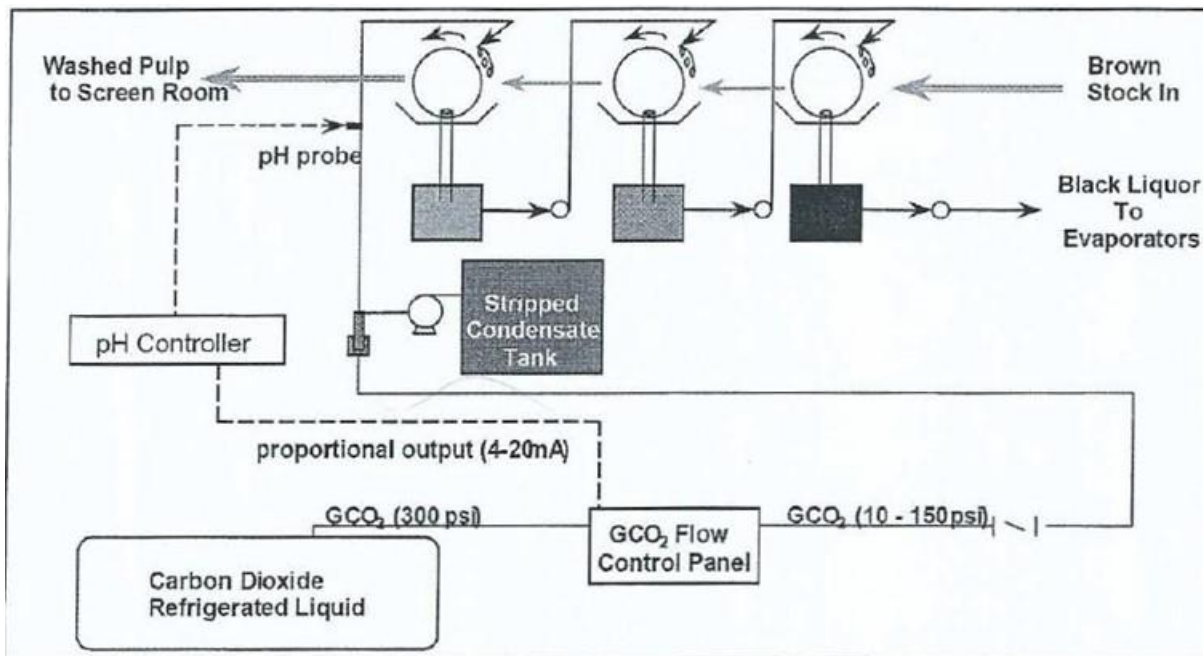
- Yleisimmät hyödyntämiskohteet: ruskeanmassan pesut, mäntysuovan esipalstoitus
- Tehdaskohtaisesti myös valkaisuavusteena, ligniininsaostamisessa (integraateissa paperi-/kartonkikoneet)

Taulukko 1. Arvio hiilidioksidin käyttömääristä tehdasintegraatin hyödyntämiskohteissa.

Ruskean massan pesut	6 kg/ADt
Valkaisulinja	4 kg/ADt
Paperi-, kartonki-, ja sellunkuivatuskone	4 kg/ADt
Mäntysuovan esipalstoitus	5 kg/ADt
Ligniinin saostaminen mustalipeästä	31,5 kg/ADt
Vesien käsittely	3,75 kg/ADt

Ruskean massan pesut

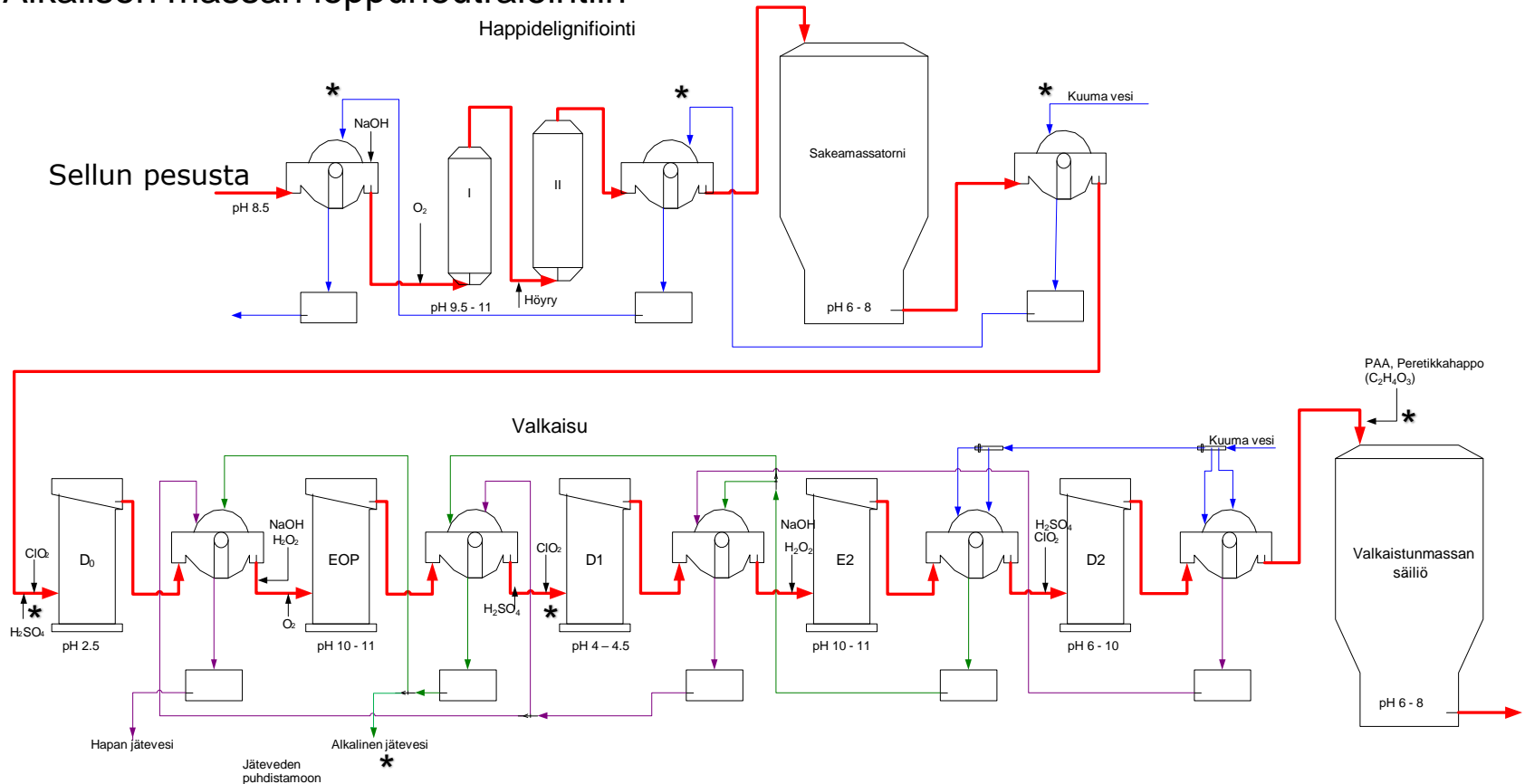
- Suotautuvuuden parantaminen – pienempi vedenkulutus / puhtaampi massa
- Massan ja suodosten ilmapitoisuus ratkaiseva – vaahtoaminen vähenee
- Käytetään pääosin O₂ vaiheen jälkeisissä pesuissa, vastaavia vaikutuksia pesulaitteesta riippumatta
- Käyttömäärät vaihtelevat – korkeakappalinjoilla yleisesti korkeampi kulutus
- Hiilidioksidi reagoi karbonaateiksi ja päätyy suodosten mukana haihduttamolle



Lähde: Girard, R. et al. 1999. The effects of carbon dioxide on the efficiency of various brown stock washers. Pulping Conference Proceedings. Tappi Pulping Conference. Orlando USA.

Hiilidioksidin hyödyntäminen sellun valkaisulinjalla

- Käytöt pesujen tehostamisiin
- Valkaisureaktiotasapainojen muutoksissa, vähentämään ei toivottuja hiilidioksidia muodostavia valkaisu sivureaktioita
- Alkalisen massan loppuneutralointiin



* Mahdollisia hiilidioksidin syöttöposteitä

Mäntysuovan esipalstoitus

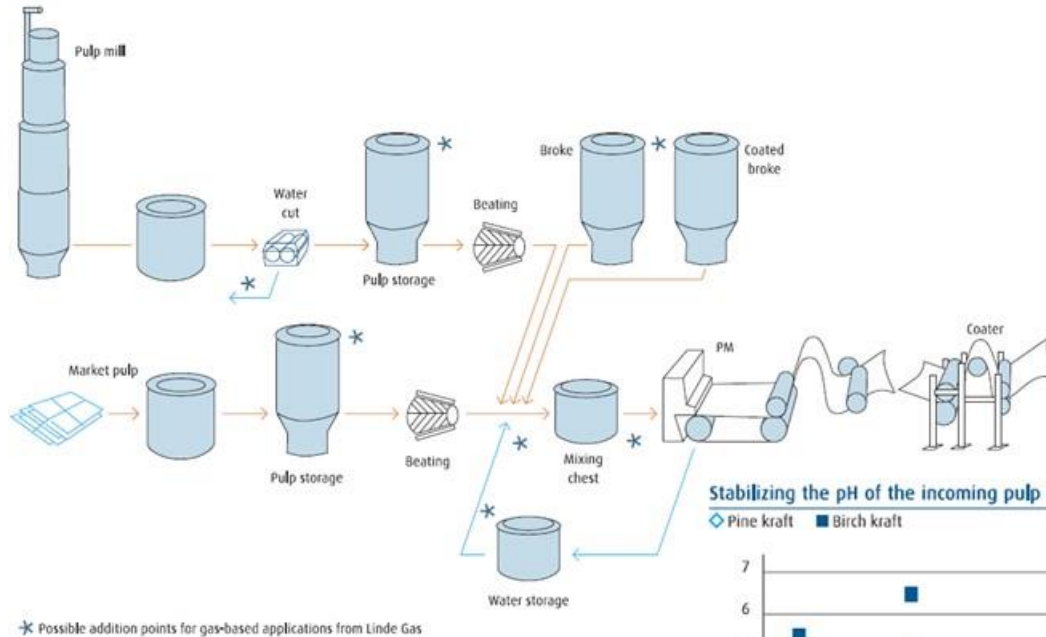
- Korvaa rikkihapon käyttöä 30 - 50 % suovan neutralointivaiheessa
- Positiivinen vaikutus kemikaalikierron sulfiditeettiin – ei tarvetta poistaa rikkiä
- Prosessiin lisätään vettä – haihduttamon höyrynkulutus kasvaa
 $RCOONa + CO_2 + H_2O \rightarrow RCOOH + NaHCO_3$
- Käyttömäärät vaihtelevat suovan mustalipeä pitoisuuden mukaan
- Vesi + CO_2 + suopa syntyy natriumbikarbonaattia – erottuminen tärkeää
- Käytettävällä hiilidioksidilla olennainen merkitys mäntyöljyn tuotannon päästöihin (Puustinen 2015)



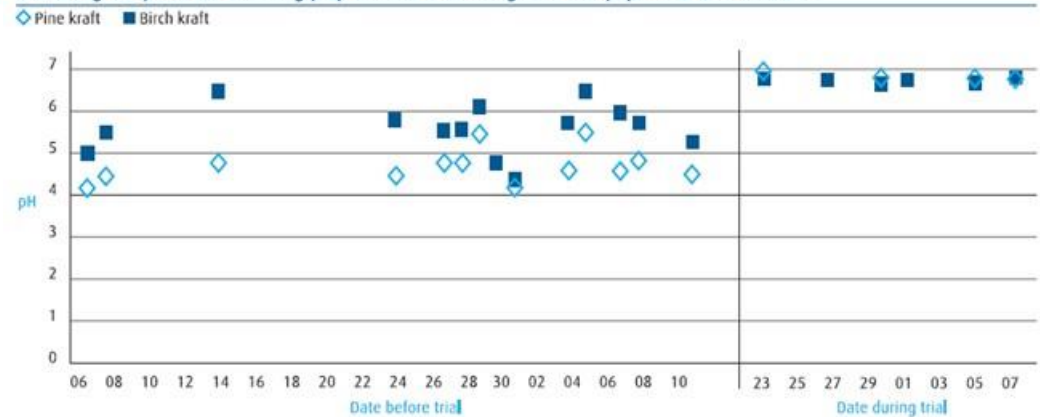
Konekierroissa pH-muutosriskien pienentäminen

Lipeän ja hiilidioksidin yhdistämisellä muodostuu natrium-bikarbonaattipohjainen seos, jolla voidaan puskuroida konekiertojen vesiä pH:n muutoksia vastaan.

Paper production



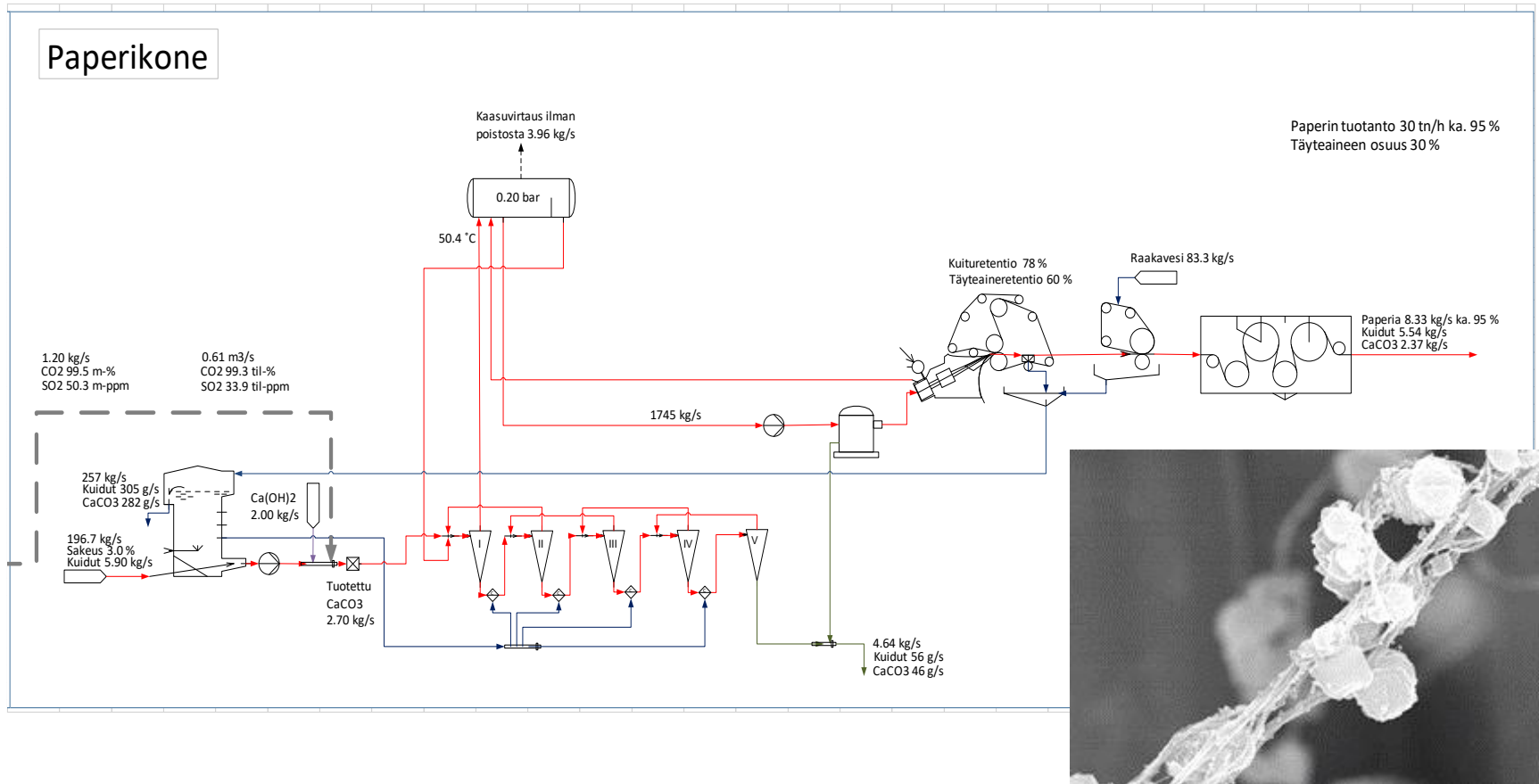
Stabilizing the pH of the incoming pulp streams in an integrated fine paper mill with ADALKA®



Lähde: Speed up your success – with gas applications. Innovative solutions in papermaking. Linde Gas Division

Hiilidioksidin hyödyntäminen paperin täyteaineena käytettävän In-line PCC:n valmistuksessa

In-line PCC:n valmistetaan reaktiolla: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
Noin 37 prosenttia näiden lähtöaineiden massasta on hiilidioksidia.



Hiilidioksidin käyttökohteita paperi- ja selluteollisuuden prosesseissa.

- Hiilidioksidia käytetään sellumassan pesuissa parantamaan massan suotautumista ja ajettavuutta sekä vähentämään rikkihapon, höyryn, veden ja vaahdotumisenestoaineiden kulutusta (Girard 1999)
- Mäntyöljyn valmistuksessa mäntysuovasta hiilidioksidin käytöllä voidaan vähentää tehtaan rikkihapon käyttöä sekä vähentää sulfiditeetin nousua sulfaattisellutehtaan kemikaalikierrossa
- Hiilidioksidia hyödynnetään ligniinin saostamisessa mustalipeästä
- Sellumassan valkaisulinjoilla hiilidioksidia hyödynnetään mm. valkaisureaktiotasapainojen muutoksiin sekä massan loppuneutralointeihin.
- Hiilidioksidin käyttö ei jätä makua tai hajua kuitumassaan. Lisäksi se on rikkihappoa hellä varaisempi kemikaali mm. entsyymeille. (Girard 1999)
- Lipeän ja hiilidioksidin yhdistämisellä muodostuu natrium-bikarbonaattipohjainen seos, jolla voidaan säätää pH:ta ja puskuroida prosessivesiä pH:n muutoksia vastaan. Paperinvalmistuksessa käytetään yleisesti kalsiumkarbonaattia täyteaineena, jolloin sen liukeneminen ja saostuminen prosessin kiertovesissä erilaisissa pH-muutoksissa voi olla ongelma. Hiilidioksidilla voidaan vähentää kalsiumin liukenemistä sekä puskuroida pH-tasoja parantaen paperikoneen ajettavuutta. ([Linde Group 2012](#))
- Hiilidioksidia hyödynnetään paperin täyteaineena käytettävän saostetun kalsiumkarbonaatin In-line PCC:n valmistuksessa (precipitated calcium carbonate)
- Hiilidioksidia käyttävillä paperi-, kartonki- ja sellun kuivatuskoneilla hiilidioksidia voidaan hyödyntää viiraosalla veden poiston tehostamiseen (Leino 1998)
- Jätevesien käsittelyissä hiilidioksidia hyödynnetään mm. alkalisten vesien neutralointeihin sekä lietteiden veden poiston tehostamisiin

Johtopäätökset

- Talteen otetun hiilidioksidin käyttäminen tuotantohyödykkeenä on suuri mahdollisuus metsäyrityksille
- Oikein toteutettuna prosessikonseptit tuovat myös kustannussäästöjä ympäristöhyötyjen lisäksi
- Myös uudet korkeammankin lisäarvon tuotteet mahdollisuuksia kiertotaloutena mm. Bio-ASA

