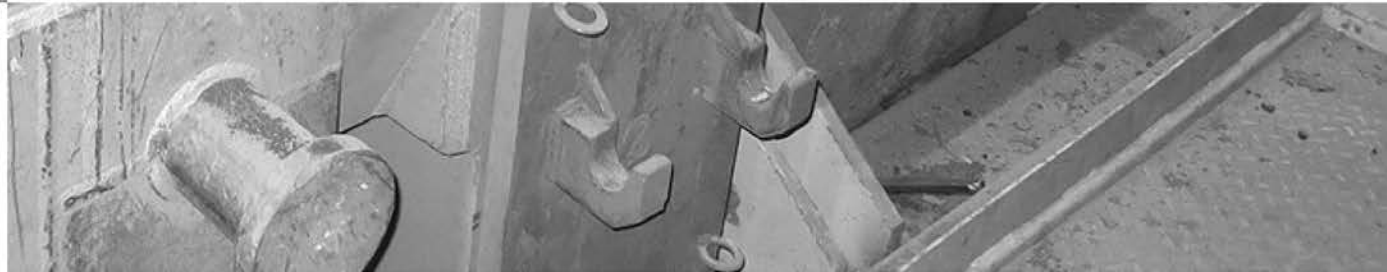




# Tulenkestävät materiaalit osana kiertotaloutta ja teollisia symbiooseja

Kokkola Material Week 1.11.2017

Kyösti Ruotanen



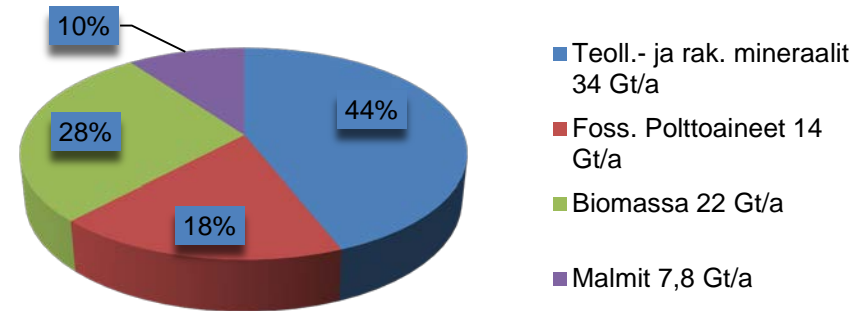
# Sisältö

- Trendit
  - Lainsäädäntö
  - Markkinat
  - Kierrätetyt tulenkestävät
  - Muista prosesseista saatavat materiaalit
- Hyödyntämättömät materiaalit
  - Miten prosessoidaan
  - Esimerkki regenerointimahdollisuudesta
  - Mihin ja miten käytetään
  - Tulevaisuus

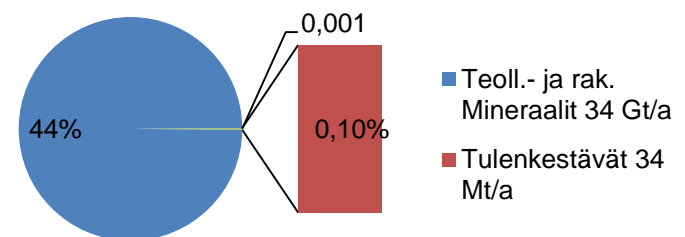
# Trendit

- Toisen jäte onkin jonkin toisen raaka-aine!
- Primus motors:
  - Ilmastonmuutoksen hillitseminen
  - Jätteen määrän vähentäminen
  - Kansallisen ilmastotavoitteen saavuttaminen
- Liitännäisiä:
  - Kiertotalous, teolliset symbioosit
  - Biotalous, cleantech, jakamistalous, energia, ravinteet, kestävä kehitys
- Ei päde sääntö kalliimpi on parempi!
- Tulenkestävin kierrätys ja muualta saatujen uusiomateriaalien käyttö kovassa kasvussa

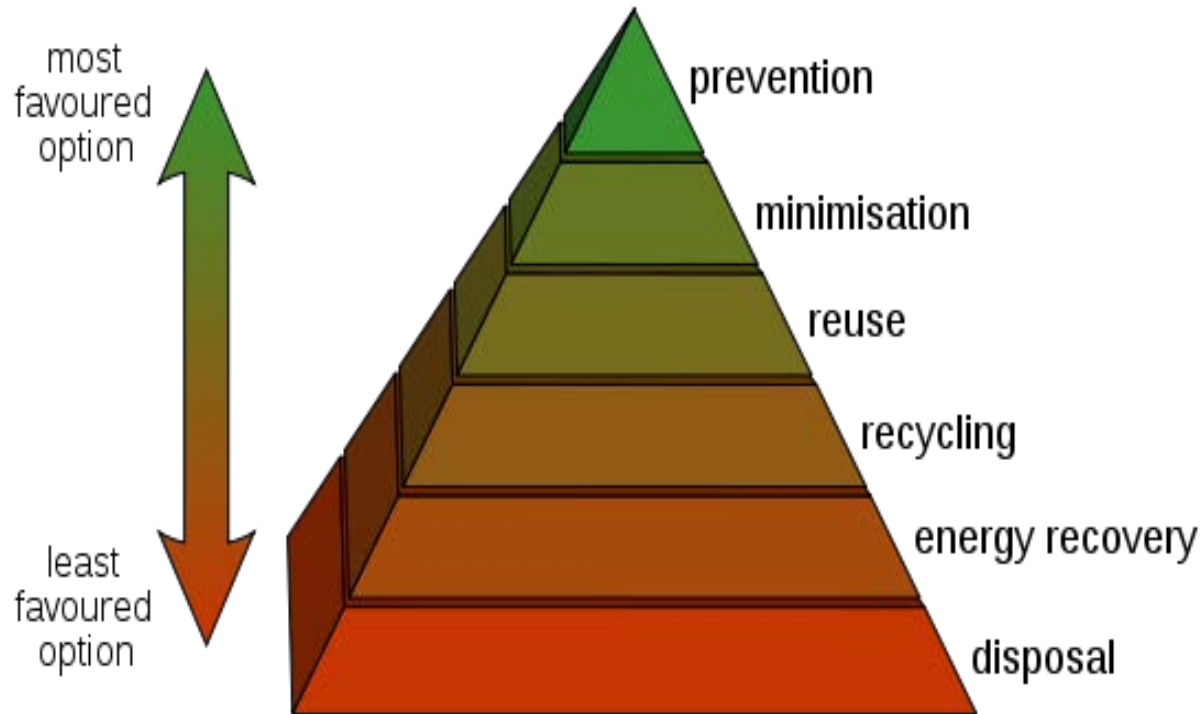
## Elinympäristön osat, yht. 78,8 Gt/a



## Tulenkestävien osuus teoll. ja rak. mineraaleista



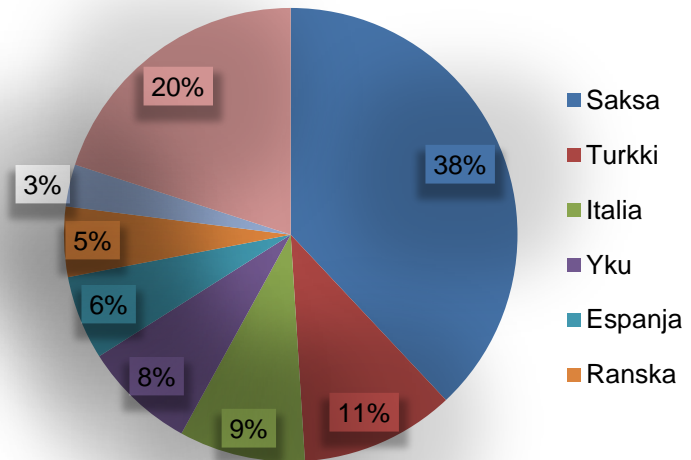
# Trendit



# Tulenkestävien markkinat

- Maailmanmarkkinat
  - 23 - 40 miljoonaa tonnia (20 - 35 mrd €/a.
  - Kiinan osuus > 50%
  - Muut tärkeimmät: USA, Eurooppa, Venäjä, Japani, Brasilia
  - Eur. tk. kierrätys 230 000 t/v, 2014 (Bradley)
    - Ei tiedossa paljonko näistä takaisin tulenkestäviin vaiko kaikki?

**Kierrätettyjen tulenkestävien markkinat Eurooppa 2014, massavolyymi** (lähde Melwin Bradley LKAB Minerals 2015)



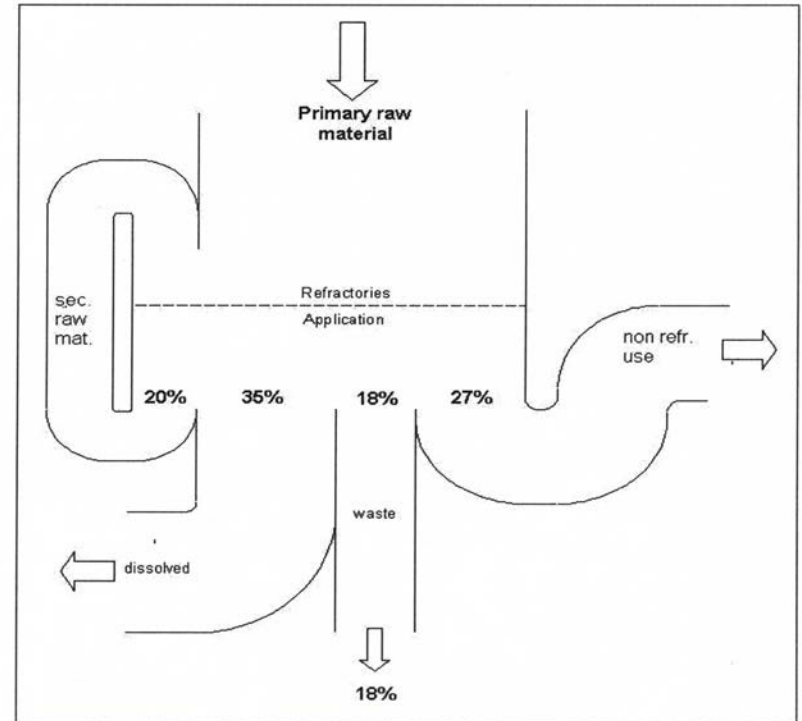
# Kierrätysaste

- Uusiotulenkestävässä yleensä alle 70% kierrätettyä, tavallisimmin alle 30%

## Energiaintensiivisyys:

- Yleensä erittäin energiantensiivisiä
  - Louhinta, rikastus, kalsinointi/poltto, muovaus/poltto, kuljetus
  - Vrt oliviini vs. alumiinioksidi vs. kierrätetty

# Balanssi



# Tavallisimmat kierrätetyt tulenkestävät

- Tiilet
  - MgO-C-, kromimagnesia-, magnesia-, doloma-, samotti-, korunditiilet ja spinellipitoiset tiilet
  - Lähteet: mm. konvertterit, sähköuunit, terässenkat, mikserit, liekkisulatusuunit, cowper, myös käyttämättömät ylijäämätiiilet
- Massat (vain Suomi / Bet-Ker Oy?)
  - Spinelliä muodostavat korundivalumassat, andalusiitti-, mulliitti- samottivalumassat
  - Lähteet: terässenkat, siirtosenkat, välialtaan taustavuoraukset, ylijäämämassat



ZAS-blokeja lasiuunista lähdössä Bk:lle

# Muista prosesseista saatuja tk- materiaaleissa käytettyjä kiertoraaka- aineita

- Porsliini (< 1300 C°).
  - Saniteetti-, rakennus-, eristin- sekä astiaporsliini
- Alumiinidrossi.
  - Alumiinimetallin tuotanto
- Raakamagnesiitti
  - Mondo Minerals Oy:n rikastushiekka, märkä, 0-0,2 mm, mm. Sotkamo
  - $Mg,Fe)CO_3$ ,  $MgCa(CO_3)_2$  (yht n. 75-80%), talkki, kloriitti
  - Omistus Mondo Minerals ym.
  - Magnesium metallin,-kemikaalien, lannoitteiden, tulenkestävien- ( $MgO$ ) ja palonesto materiaalien ( $Mg(OH)_2$ ) potentiaalinen raaka-aine.
  - Varanto miljoonia tonneja
  - Magnesium on EU:n taholta listattu kriittiseksi raaka-aineeksi!



Bet-Ker Oy:n kuivatuotetehdas, soveltuu hyvin kierrätettävien Materiaalien käsittelyyn.



# Pääosin hyödyntämättömiä (Nordics)

Metallurginen teollisuus:

- Masuunirännien valumassat
- Masuunisenkan bauksiittiilet
- Dolomatiilet (siirtosenkat, terässenkat)
- Terässenkkojen massat (Luulaja, Oxelösund ts pohja)
- Suihkusuojaputket, valuputket (SEN), stopparit
  - Eriasteisia grafiittialokseja; C 5-15%
  - Määrät pohjoismaissa n x 1000 t/v, kaikki jätteeseen
- Luistilevyt, suutiilet



3-6 murskattua ja seulottua Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-spinelli-Materiaalia terässenkan kulutusvuorauksesta

# Pääosin hyödyntämättömiä (Nordics)

Metallurginen teollisuus:

- Välialtaan pinnoitemateriaalit
  - Oliivinipitoiset (Raahe → soveltuu Mustavaara Oy:n vanadiinintuotantoprosessiin)
  - MgO-pitoiset
- Valimojen tulenkestävät



SSAB Raahe, VA-kuivapinnoite, hyödynnetty n. 10 000 t kierrätettyä MgO-C hiilitilijätettä

# Pääosin hyödyntämättömiä

Sementti-, sellu-, kaivos-, valimo- ym. teollisuus ym.

- Pyöröuunien (meesa-, sementti-, kalkkiuunit) purkumateriaalit
  - Alumiinioksidi-, samotti-andalusiittimulliittitiilet, magnesiatiilet
- Rikastushiekat
  - (mm. Mondon magnesiittihiekka)
- Valimohiekat (erittäin suuri ryhmä)
- Regenerointi- ja konversiomateriaalit
  - Muurahaishappotuotanto: alumiinioksidi, fenolipitoinen
  - Litiumkarbonaatintuotanto → spodumenirikaste → analsiimizeoliitti



Magnesiittihiekan kalsinointia Aquaminerals Oy:n kalsinointirummussa

# Miten prosessoidaan?

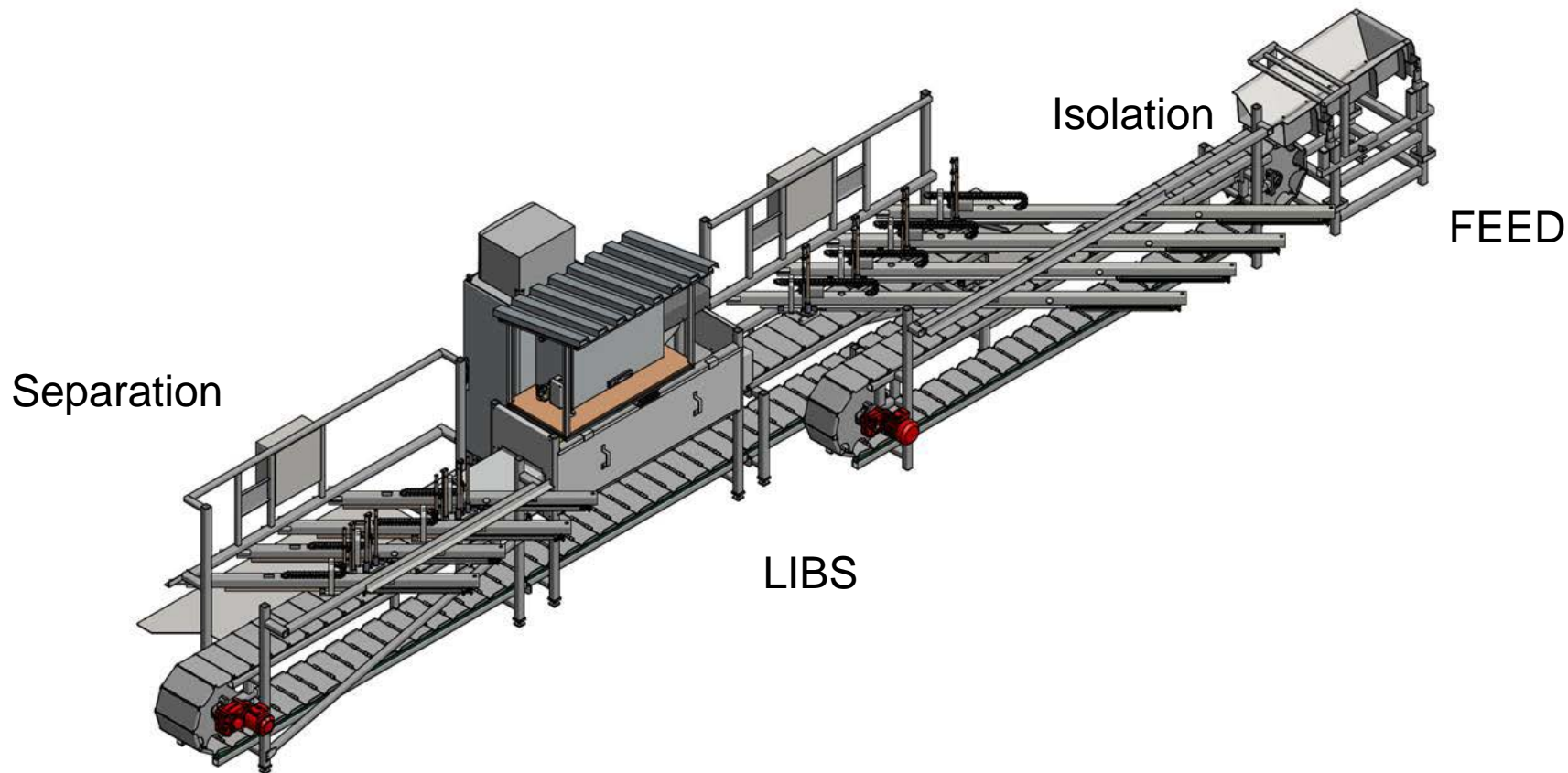
- Kuonan, metallien, lasin, muun tulenkestävän tai muiden vierasaineiden erottaminen mahdollisuuksien mukaan purkupaikalla
  - Hienoaineksen erottaminen välppäseulalla
  - Tiilien blokkaminen (epäpuhtauksia sisältävän pään poistaminen)
  - Isompien > 100 mm epäpuhtauksien erottaminen käsin tai optiseen sorttukseen perustuvalla menetelmällä.
  - Magneettierotus murskeille
  - Sorttaus LIBS analyysitekniikkaa käyttäen (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)
  - <https://esites.vito.be/sites/refrasort/Pages/default.aspx>
  - Käsisorttaus raskasta ja altistaa pölyille ja mahd. kaasuille



Kiertotaloutta Bet-Ker Oy:lla vuodesta 1978 (tulisijaosia lähdössä asiakkaalle, sis.n. 80% kierrätettyjä materiaaleja)

# Sorttauslinja, demo

(Mr Henning Knapp; Int. Min. Proc Congr.; Quebec, Canada; 14.8.2016)



# Miten prosessoidaan?

MgO-C tiilet, lähtökohta:

- N. 10% hiiltä grafiittina ja sideaineissa + Al,Si,Mg-antioksidantteja
- Käytön aikana syntyy hygroskooppisia Al-karbideja, vaikeuttavat regeneraatin käyttöä valu- tai ruiskutusmassoissa
  - Karbidit hydratoituvat ja särkevät rakenteen
  - Käyttö helpompaa kuivana asennettavissa massoissa
  - Korkealuokkainen, merivesi/sulamagneisa-aggregaatti
  - Käyttö yleensä regeneroimattomana 10-25% MgO-C tiilissä.



FT-IR kaasuanalyysi BK:n laboratorio, va. kuivamassassa syntyvät kaasut

# Esimerkki: MgO-C tiilimurskeen regenerointi hiilivapaaksi MgO-murskeeksi

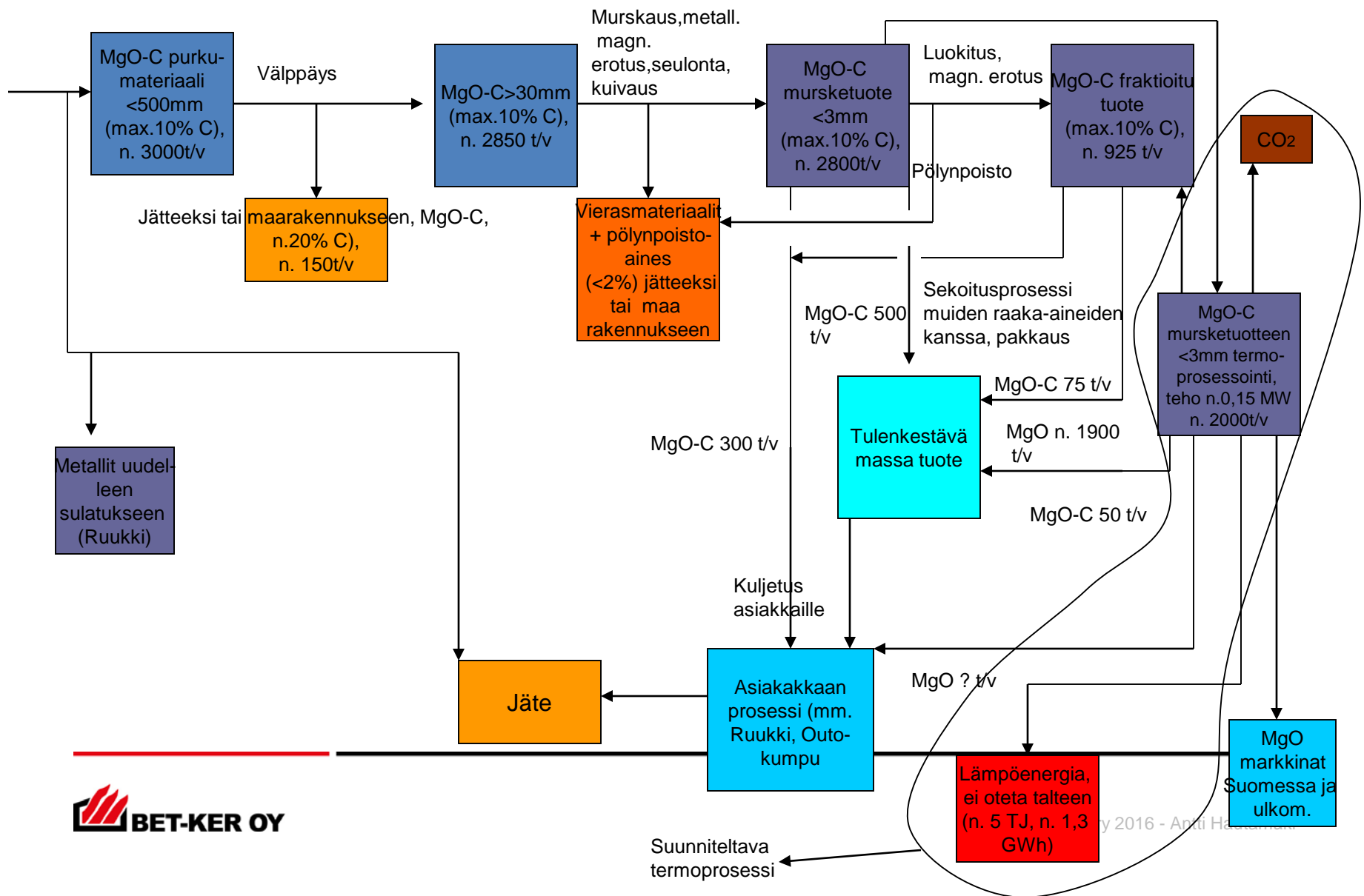
Regenerointikoe Korpelan Voiman Sievin 5MW kuplapetikattila

- 2011 syksyllä, korvattiin tavanomainen petihiekka MgO-C murskeella
- Helppo ylösajo, hallitsematon prosessin alasajautuminen
  - Johtui kaukolämpöverkon pienestä kuormitustasosta (syyskuun loppu, lämpötila > 17 C)
  - Helppo ylösajo ja nopea automaattinen alasajo johtuvat MgO:n suuresta lämmönjohtavuudesta
  - Hiilen ja grafiitin lämpö hyödyksi lämpölaitoksella. MgO puhtaus hyvä.
- Kokeita ei ole jatkettu MgO:n alentuneen maailmanmarkkinahinnan vuoksi



Leijukattilassa regeneroitu MgO-C, korkealuokkainen, fused MgO materiaali

# Mahdollisuus





# Mihin käytetään?

- Yleensä alkuperäistä käyttökohdetta vähemmän vaativa kohde
- Lähes kaiken tyyppiset tulenkestävät:
  - Ruiskutus-, kuiva-, valu-, ja plastiset massat (Bk)
  - Valetut rakenneosat (Bk)
  - Tiilet
- Kuonanmuodostajat ym. metallurgisen teollisuuden apuaineet
  - MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, doloma, spinelli, oliviini



Eristävä, huokostettu rakenne-Elementti.

# Miten käytetään?

- Tavallisimmin runkoaineen karkeammassa fraktiossa
  - > 30 mm; 10-30 mm, 3-10 mm
  - Jauhetaan myös 200 M jauheeksi



0.5m

Refractory Art. Matriisi sis.kierrätettyä alumiinioksidi-spinellinateriaalia.

# Tulevaisuus

- Kun tietoisuus teollisista symbiooseista ja kiertotaloudesta lisääntyy:
  - Voidaan löytää uusia materiaaleja tulenkestäviin
  - Voidaan käytetyistä tulenkestävistä uusia materiaaleja muihin prosesseihin, joko metallurgisen teollisuuden ulkopuolella tai itse metallurgisessa teollisuudessa.
    - Esim. CaO- ja MgO-pitoiset materiaalit savukaasujen puhdistuksessa, metallipitoisten vesien käsittelyssä tai saastuneiden maiden käsittelyssä.
- Hyödyntäminen edellyttää pitkäjänteistä tutkimus- ja kehitystyötä
- Siirrettävät käsittelyasemat (esim. LKAB)
  - Sorttaus, murskaus, seulonta, kuivaus



BioMinerals Finland Oy

**Maa-alkaliaktiivoinnin (MAA) hyödyntäminen  
biovoimalaitoksen leijupetiprosessissa  
ja  
tuotettavan tuhkan lannoitekäytön edistäminen**

**13.10.2017**

***Kyösti Ruotanen***



## Nykytila

Biotuhkien peltolannoitekäytön rajoitteena ovat tuhkien sisältämät raskasmetallit, erityisesti kadmium.

## Tavoite

- i. Biovoimalaitoksessa syntyvien tuhkien jalostaminen suoraan voimalaitosympäristössä leijupetiprosessin aikana tuhkan peltoviljely- ja muulle lannoitekäytölle asetetut vaatimukset huomioiden.
- ii. Maa-alkaliaktivoidun tuhkan (=MAAT) jatkojalostus peltolannoitetuotteeksi orgaanisia sivuvirtoja seostamalla ja tähän liittyvän palvelukonseptin luominen.
- iii. Muiden sovellusekosysteemien kartoitus ja tutkimus.

## Ratkaisu

***Biovoimalaitoksessa käytettävän petihiekan maa-alkalointi leijupetikattilaolosuhteissa korvaamalla tavanomainen petihiekka osittain tai kokonaan dolomiittisella, kalsiittisella tai magnesiittisellä petihiekalla.***

## Tutkimustarve

- i. Pilot-mittakaavan koeajo kuplapetitekniikkaa käyttävällä biovoimalaitoksella suoritettu, savukaasu- ja tuhka-analysointi, massataseiden ja prosessiparametrien tarkastelu suoritettu. Kokeet jatkuvat marraskuun 2017 aikana.
- ii. Maa-alkaloidun tuhkan jatkojalostus lannoitetuotteeksi sis. tutkimukset ja testauksen tarvittavista lisäaineista, rakeistamisesta ja varastoinnista sekä potentiaalisten orgaanisten sivuvirtojen ja hivenaineiden lisäyksestä;
- iii. Tavoitteellinen vaikuttavuustutkimus uusioravinnekäytön oikeudellisiin tulkintoihin liittyen tuhkapitoisten lannoitteiden käytön edistämiseksi;
- iv. Markkina-analyysi ja markkinapotentiaalin kartoitus kierrätyspohjaisen lannoitteen tuotteistamiseksi, luomu-status huomioiden. Maa-AlkaliAktivoitu Luomutuhka peltoviljelyyn (= **MAALT**; puuperäisen puhtaan puun tuhka)
- v. Palvelukonseptin luominen kierrätyspohjaiselle lannoitevalmisteelle sis. tarkastelut materiaalien hankintaketjusta, tuottajista, jakelukanavista, loppukäyttäjistä.
- vi. Tutkimustulosten kaupallistaminen ja soveltaminen muihin vastaaviin laitoksiin.

## Saavutettavat hyödyt ja lisäarvo

### Lannoite- ja sideainekäyttö

- Tuhkan peltolannoitekäytön mahdollistuminen. Luomu-tuhka.
- Tuhkan Ca- ja/tai Mg-pitoisuuksien kohoaminen  
→ maaperän pH-arvon kohoaminen.
- Elintarvike- / maatalousperäisten sivuvirtojen yhdistäminen tuhkan kanssa kierrätyspohjaisiksi lannoitteiksi.
- Tuhkan hyödyntäminen sideainesovelluksissa.

### Prosessitekniset ominaisuudet

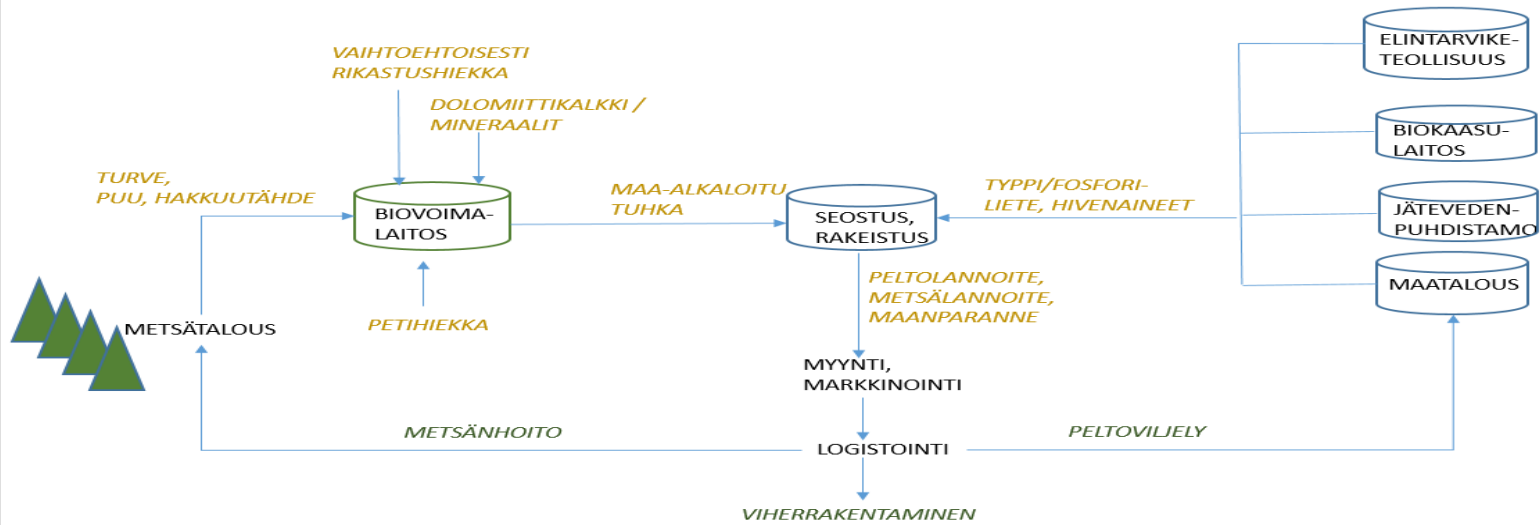
- Leijupetikattilan korroosioilmiöiden (rikki, kloori, alkalimetallit). petihiekan sintraantumisen sekä metalliputkien kulumisen estäminen ja hillitseminen.
- Lämmönsiirtoilmiöiden, palamisprosessin ja käyttöasteen tehostuminen,
- Savukaasupäästöjen väheneminen (rikki, halogeenit, NOX, CO/CO2, hiukkaset ja org. yhdisteet).
- Pyrolyysin katalysoiminen.

### Muut

- Jätepohjaisten jakeiden käyttömahdollisuuksien laajeneminen polttoaineena.
- Tuhkan hyödyntäminen biokaasujen puhdistuksessa ja biokaasun tuotannossa.
- Tuhkan hyödyntäminen happamien sulfaattimaiden kunnostuksessa.
- Erilaiset ympäristösovellukset, joissa voidaan hyödyntää Ca-Mg pitoisia materiaaleja
- Eri lämpölaitosten tuhkat homogenisoituvat oleellisesti, jolloin hyötykäyttö helpottuu
- Jätteen määrän väheneminen
- Ravinnekierron tehostuminen, ravinteiden ja haitta-aineiden vesistökuormituksen vähentäminen

- Kattilaprosessin tehostuminen
- Korroosioilmiöiden ja kattilan likaantumisen hillitseminen
- Sintraantuneen petihiekan uusimistarpeen vähenemisen
- Neitseellisen materiatarpeen väheneminen
- Tuhkan kaatopaikkasijoituksesta aiheutuvien kulujen eliminoituminen
- Lisäarvon ja säästöjen tuottaminen pitkän toimitusketjun eri organisaatioille

# Arvoketju





## Konsortio

- i. Tutkimus- ja kehitysorganisaatiot: Oulun yliopisto, Centria TKI, Geologian tutkimuskeskus, Jedu, Kajaanin Ammattikorkeakoulu, Seinäjoen Ammattikorkeakoulu, Vaasan Yliopisto, Helsingin yliopisto
  
- ii. Yritykset: BioMinerals Finland Oy, Oulun Energia Oy, Fortum Oyj, Renotech Oy, Nivalan Kaukolämpö Oy, Juuan Dolomiittikalkki Oy, Fescon Oy, Heliwork Oy, Rakeistus Oy, Oulun Vesi Oy, Eneferm Oy, Planora Oy, Elenia Oy, Laihian Nuukalämpö Oy, Endev Oy

