

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden
haihtuvuudet eri tehtailla**

**Paterson McKeough ja
Eero Leppämäki, VTT
(tutkimusraportti VTT-R-00513-07)**

22.1.2007

Raportti 2/2007



MUSTALIPEÄN SISÄLTÄMIEN RIKKIYHDISTEIDEN HAIHTUVUUDET ERI TEHTAILLA

Kirjoittajat

Paterson McKeough ja Eero Leppämäki

Raportin nimi	
Mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuudet eri tehtailla	
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot	Asiakkaan viite
Suomen Soodakattilayhdistys ry, Outi Pisto, PL 4, 01621 Vantaa	16A0913/S58
Projektin nimi	Projektin numero/lyhytnimi
Mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuudet eri tehtailla	7313
Raportin laatija(t)	Sivujen/liitesivujen lukumäärä
Paterson McKeough ja Eero Leppämäki	11/3
Avainsanat	Raportin numero
Mustalipeä, rikkiyhdisteet, haihtuminen	VTT-R-R-00513-07
Tiivistelmä Tutkimuksessa mitattiin rikkivedyn Henry-vakiot neljän suomalaisen tehtaan mustalipeille. Tehtaiden ajoparametrit ml. puulaji poikkesivat oleellisesti toisistaan. Henry-vakio kuvaa yhdisteen haihtuvuuden. Henry-vakion arvojen perusteella voidaan arvioida yhdisteen vapautumista mustalipeähaihduttamalla. Rikkivedyn ja metyylimerkaptaanin haihtuvuuteen vaikuttavat ensisijaisesti kolme perusmuuttujaa: lämpötila, pH ja yhdisteen väkevyys lipeässä. Jotain vaikutusta saattaa olla myös muilla lipeässä olevilla yhdisteillä. Tässä tutkimuksessa muiden yhdisteiden vaikutus osoittautui kuitenkin suhteellisen pieneksi. Pelkästään teorian sekä yhdiste-vesi-systeemeille aikaisemmin julkaistujen tietojen perusteella voidaan päästä kohtalaisiin arvioihin rikkivedyn ja metyylimerkaptaanin Henry-vakioista eri mustalipeissä. Tämän on mahdollistanut tässä tutkimuksessa tehty havainto: suurin syy siihen, että rikkivedyn haihtuvuus laskee merkittävästi lipeän kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa, on lipeän väkevöitymisestä johtuva pH:n nousu.	
Luottamuksellisuus	luottamuksellinen
Espoo 15.1.2007 Allekirjoitukset  Paterson McKeough Projektipäällikkö  Satu Helynen Teknologiapäällikkö	
VTT:n yhteystiedot	
PL 1000, 02044 VTT	
Jakelu (asiakkaat ja VTT)	
Suomen Soodakattilayhdistys ry, (Lipeätyöryhmä, Outi Pisto)	

Johdanto

1. Teoria

Sulfaattiselluprosessin kaasuvirroista on löydetty merkittävässä määrin neljää haihtuvaa rikkiyhdistettä: rikkivety (H_2S), metyylimerkaptani (MM, CH_3SH), dimetyylisulfidi (DMS, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$) ja dimetyylidisulfidi (DMDS, $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$).

Haihtuvien yhdisteiden höyrynpaineet määräävät niiden vapautumisen. Mitä suurempi höyrynpaine, sitä suurempi määrä yhdistettä siirtyy nestefaasista kaasufaasiin. Tärkeimpiä, höyrynpaineeseen vaikuttavia tekijöitä ovat lämpötila, yhdisteen mahdollinen liukeneminen nestefaasiin, liukenevan yhdisteen mahdollinen ionisoituminen nestefaasissa sekä mahdollisten muiden liuenneiden aineiden vaikutukset kyseisen yhdisteen haihtuvuuteen. Seuraavassa kuvaillaan tarkemmin näiden eri tekijöiden vaikutuksia. Teoreettiset kaavat löytyvät liitteestä 1.

Yhdisteen höyrynpaine kasvaa jyrkästi lämpötilan nousun myötä. Esimerkiksi puhtaan DMS:n höyrynpaineet ovat 260 mbar 3°C :ssa, 520 mbar 19°C :ssa ja 1000 mbar 37°C :ssa (kiehumpiste). Höyrynpaineen riippuvuus lämpötilasta voidaan yleensä kuvata van't Hoffin yhtälöllä, joka on esitetty liitteessä 1. Jos yhdiste liukenee kyseiseen nestefaasiin, höyrynpaine laskee huomattavasti. Yleensä se jää vain murto-osaksi puhtaan yhdisteen höyrynpaineesta. Laimeassa liuoksessa liukenevan yhdisteen höyrynpaine on suoraan verrannollinen yhdisteen väkevyyteen (Henry:n laki; ks. liite 1). Esimerkiksi, jos lämpötila on 80°C ja MM-vesiliuoksen pH on 7, MM:n höyrynpaine on 24 mbar, kun väkevyyks on 0,01M, ja 240 mbar, kun väkevyyks on 0,1M /3/. Puhtaan MM:n höyrynpaine on noin 10 000 mbar samassa lämpötilassa. Laimeassa MM-vesiliuoksessa olevan MM:n höyrynpainetta (mbar) voidaan siis laskea kertomalla väkevyyks (mol/l) luvulla 2 400 silloin, kun lämpötila on 80°C ja liuoksen pH on 7. Tätä lukua kutsutaan Henry-vakioksi.

Mikäli yhdiste ionisoituu, tilanne mutkistuu edelleen. H_2S ja MM ovat tällaisia ionisoituvia yhdisteitä. H_2S :n tärkein ionimuoto on vetysulfidi (HS^-). MM:n ionimuoto on metyylimerkaptidi (CH_3S^-). Kun H_2S liukenee johonkin vesifaasiin, löytyy sekä H_2S -molekyylejä että vetysulfidi-ioneja (liite 1). Ionien osuus on pieni alhaisessa pH:ssa ja suuri korkeassa pH:ssa. Sitä pH-arvoa, jossa osuudet ovat yhtä suuria, kutsutaan kyseisen yhdisteen pK_a -arvoksi. H_2S :n pK_a -arvo on 7,1 ja MM:n pK_a -arvo on 10,4. Kun pK_a -arvo on tiedossa, voidaan laskea ionien osuus missä tahansa pH:ssa. Ionisoituminen edelleen alentaa yhdisteen höyrynpainetta. Esimerkiksi, 80°C :ssa ja 0,01M vesiliuoksessa MM:n höyrynpaine on 24 mbar pH:ssa 7 (jossa ionien osuus on hyvin pieni) mutta vain 1 mbar pH:ssa 13 /3/. Ionin höyrynpaine on itse asiassa nolla. Ainoastaan nestefaasissa olevat molekyylit voivat kehittää höyrynpainetta. Onkin havaittu, että Henry:n laki pysyy voimassa yhdisteen ionisoituessa sillä ehdolla, ettei ionien osuutta huomioida väkevyydessä (liite 1). Mustalipeän pH-arvo on melko korkea. Jos mustalipeässä on jäännösalkalia, pH on noin 13. Korkeassa pH:ssa sekä H_2S että MM ovat pitkälti ionimuodoissa ja niiden höyrynpaineet ovat varsin pieniä. Toinen tapa ilmaista sama asia on todeta, että korkeassa pH:ssa nämä yhdisteet ovat pääasiassa natriumsuoloina ja natriumsuolat eivät haihdu vesiliuoksesta.

Yhdiste-vesiliuoksessa Henry:n vakio riippuu siis yhdisteestä, lämpötilasta ja, jos yhdiste ionisoituu, myös pH:sta. On myös muistettava, että Henry:n laki pätee vain, jos liuoksessa on suhteellisen vähän kyseistä yhdistettä (molekyyli muodossa). H_2S :n ja MM:n höyrynpaineita on mitattu laimeille vesiliuoksille pH-alueella 2 - 13 ja lämpötila-alueella $80 - 180^\circ\text{C}$ /2,3/. DMS:n ja DMDS:n osal-

ta on olemassa tietoa vain puhtaille yhdisteille. Usein on oletettu, että DMS ja DMDS eivät liuke-
ne vesifaaseihin. Varmaa tietoa tästä ei ole kuitenkaan vielä löytynyt. DMDS:n osalta on syytä
epäillä, että se voi liueta, ja jopa ionisoitua, alkalisessa vesifaasissa /4/. Yhdiste-vesiliuoksille mi-
tattujen H_2S :n ja MM:n höyrynpaineiden /2,3/ riippuvuudet muuttujista olivat yhtäpitäviä edellä
esitettyjen teorioiden kanssa ja riippuvuudet pystyttiin kuvaamaan matemaattisesti. Hankaloittava
tekijä on se, että ionisoitumisaste riippuu lämpötilasta. Tämä on otettu huomioon matemaattisessa
kuvauksessa käyttämällä kyseiselle vesiliuokselle sen pH-arvoa kyseisessä lämpötilassa /2,3/. Liu-
oksen pH-arvo riippuu lämpötilasta. Normaali pH on 25 °C:ssa mitattu arvo.

Jos liuoksessa on muitakin yhdisteitä kuin kyseinen yhdiste ja vesi, Henry-vakion arvo yleensä
poikkeaa sen arvosta yhdiste-vesiliuoksessa. H_2S :n ja MM:n Henry-vakioita mustalipeissä mitat-
tiin ensimmäisen kerran v. 2001 – 2002 SKY:n rahoittamassa projektissa, jonka toteuttajana oli
VTT /1/. Kyseisen tutkimuksen tuloksia käsitellään alempana.

Kun yhdisteen höyrynpaine on tiedossa, voidaan arvioida sen osuus kyseisessä kaasuvirrassa. Yh-
disteen ainemäärä kaasuvirrassa riippuu kaasuvirran sisältämien muiden aineiden määrästä. Esi-
merkiksi mustalipeää haihdutettaessa kaasufaasi on pääasiassa vesihöyryä. Silloin jonkin muun
yhdisteen vapautumisnopeus on verrannollinen veden haihtumisnopeuteen. Toinen esimerkki on
haihtuvien aineiden strippaaminen vesiliuoksista ilmalla tai höyryllä. Mitä enemmän strippauskaa-
sua käytetään, sitä enemmän kyseisiä aineita haihtuu.

2. Edellinen VTT-SKY-tutkimus

VTT on aikaisemmin tutkinut mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuuksia SKY:n ra-
hoittamassa projektissa /1/. Mittaukset suoritettiin Joutsenon tehtaan haihduttamalla ja tuloksia
vertailtiin laboratoriossa tehtyihin rikkiyhdisteiden höyrynpainemittauksiin samoille tehdaslipoille.
Vertailun pohjalta pääteltiin, että mustalipeää haihdutettaessa vesihöyryn ja jonkin muun haihtu-
van yhdisteen osapaineiden suhde kaasufaasissa on sama kuin veden ja yhdisteen höyrynpaineiden
suhde ko. olosuhteissa. Toisin sanoen rikkiyhdisteet vapautuvat tehtaan haihdutusyksiköissä hyvin
pitkälti tasapainon mukaisesti.

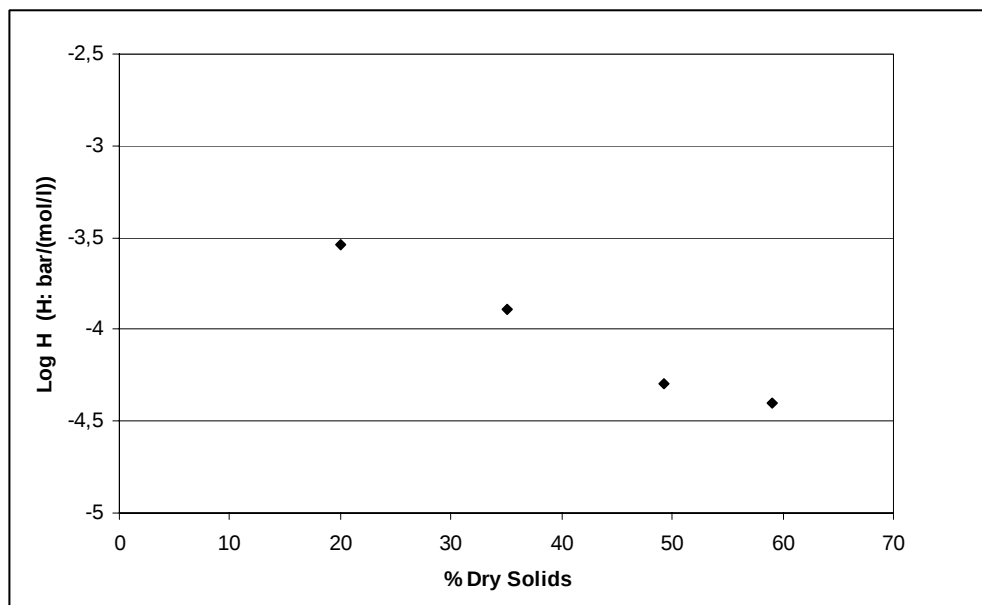
Tutkimuksessa kehitettiin myös laskentamenetelmä rikkiyhdisteiden vapautumisen ennustamiseksi.
Menetelmässä käytettiin hyväksi teoriaa sekä muualla tehtyjä mittauksia yhdiste-vesi-
systeemeille /2,3/ seuraavan kolmen perusmuuttujan vaikutusten laskemiseen:

- lämpötila
- pH (laimea liuos)
- yhdisteen väkevyys.

Tutkimuksessa tehdyt laboratoriomittaukset tukivat tätä lähestymistapaa.

Lisäksi laboratoriokokeet osoittivat, että yhdisteen haihtuvuus (Henry-vakio) laskee merkittävästi,
kun lipeän kuiva-ainepitoisuus nousee (kuva 1). Edellisessä projektissa päätettiin käyttää empiiri-
isiä tietoja kuiva-ainepitoisuuden huomioimiseksi laskentamenetelmässä. Toisin sanoen kunkin
tehdastapauksen osalta jouduttaisiin mittaamaan yhdessä lämpötilassa Henryn vakion riippuvuus
kuiva-ainepitoisuudesta, kuten kuvassa 1.

Edellisen tutkimuksen toiminta oli varsin laaja, mistä seurasi, ettei voitu tarkastella enemmän kuin
yhtä tehdastapausta.



Kuva 1. Edellisessä tutkimuksessa /1/ saadut H_2S :n Henry-vakion arvot Joutsenon tehtaan mustalipeälle. 80 °C.

Tavoite

Tavoitteena oli selvittää, missä määrin eri suomalaisten tehtaiden mustalipeät poikkeavat toisistaan taipumuksissaan vapauttaa haihtuvia rikkiyhdisteitä mustalipeän haihdutuksen aikana.

Toteutus

Projektin alussa tarkistettiin menetelmä, jolla rikkiyhdisteiden haihtuvuudet mitataan laboratoriossa, ja kehitettiin koejärjestely, jolla voidaan välttää rikkiyhdisteiden hapettumisesta johtuvia virheitä mittauksessa.

Mittausmenetelmä perustuu Headspace-GC-AED-tekniikkaan. Menetelmä esitetään tarkemmin liitteessä 2. Edellisen tutkimuksen jälkeen heräsi epäily, että mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden vaikutusta veden haihtuvuuteen ei välttämättä oteta riittävästi huomioon mittausmenetelmässä. Kyseessä on sama ilmiö, joka aiheuttaa mustalipeän kiehumispisteen nousun. Asia tarkistettiin käyttämällä sarjaa kalibrointiliuoksia, joihin oli liuotettu eri määrät ylimääräisiä epäorgaanisia suoloja. Johtopäätös oli se, että mainittu ilmiö ei vaikuta merkittävästi mittaustulokseen.

Tässä työssä kehitetty koejärjestely oli seuraavanlainen:

1. Vahvalipeän näyte hankittiin tehtaalta.
2. Näyte pakastettiin (että rikkiyhdisteiden hapettuminen hidastuisi).
3. Näyte sulatettiin koetta edeltävänä päivänä.
4. Koepäivänä osanäyte vietiin KCL:iin analysoitavaksi: sulfidipitoisuus, kuiva-ainepitoisuus.
5. Näytteestä valmistettiin kolme, kuiva-ainepitoisuudeltaan eri liuosta: n. 20 % ka, n. 40 % ka, n. 60 % ka.
6. Liuosten tiheydet ja pH:t määritettiin.
7. Kullekin liuokselle mitattiin H_2S :n höyrynpaine 80 °C:ssa. Menetelmän kuvaus on liitteessä 2.
8. Henry-vakiot laskettiin H_2S :n höyrynpaineista ja vastaavista sulfidipitoisuuksista liuoksessa.

Sen jälkeen, kun mittausmenetelmä oli tarkistettu ja koejärjestely oli ajettu sisään ja testattu, suoritettiin varsinaiset mittaukset neljän tehtaan lipeille.

SKY:n lipeäryöryhmän valitsemat neljä tehdasta olivat:

- Metsä-Botnian Rauman tehdas
- Metsä-Botnian Kaskisten tehdas
- UPM:n Kuusanniemen tehdas
- Stora-Enson Oulun tehdas.

Kyseisten tehtaiden ajoparametrit (puulajit, keitto-olosuhteet) poikkesivat merkittävästi toisistaan.

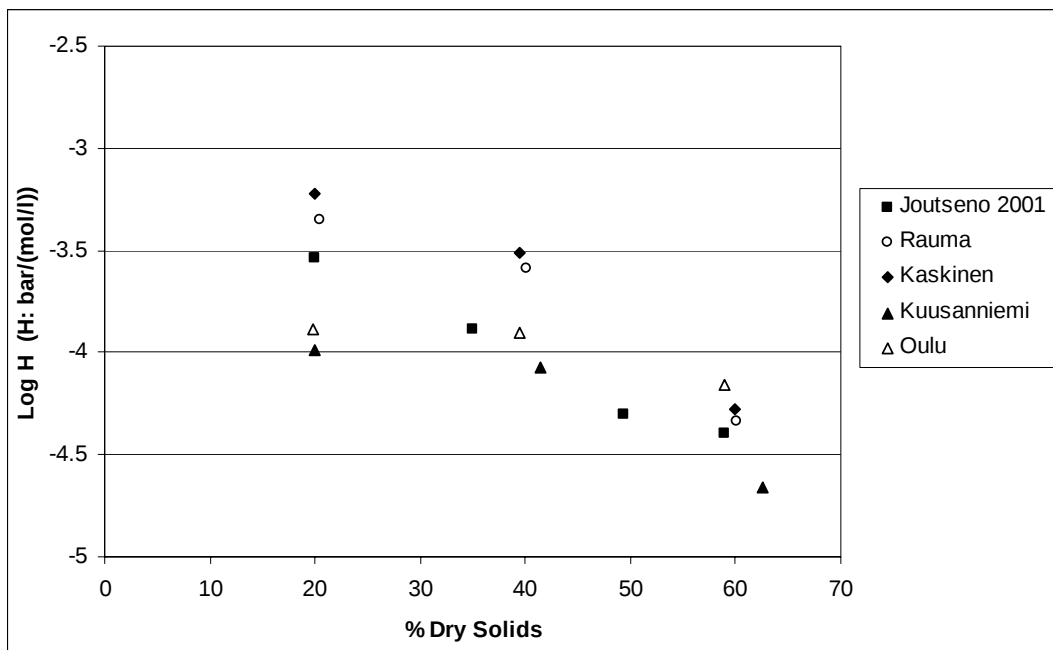
Tulokset ja tulosten tarkastelu

Mitatut Henry-vakiot on esitetty lipeän kuiva-ainepitoisuuden funktiona kuvassa 2. Edellisen tutkimuksen tulokset (Joutseno 2001) on laitettu samaan kuvaan. Taulukosta 1 löytyvät liuosten sulfidipitoisuudet, kuiva-ainepitoisuudet, ominaispainot ja pH-arvot.

Koska pH on perusmuuttuja, on mielekästä vertailla eri tehtaiden lipeitä samassa pH-arvossa. H_2S :n Henry-vakion ja pH:n välinen riippuvuus on seuraavanlainen:

$$\log_{10}H_1 - \log_{10}H_2 = pH_2 - pH_1, \quad (1)$$

jossa Henry-vakio on H_1 , kun pH-arvo on pH_1 , ja H_2 , kun pH-arvo on pH_2 . Tarkasti ottaen kyseinen pH-arvo on mittauslämpötilassa oleva pH. Käytännöllisesti katsoen eri mustalipeiden pH-arvojen väliset erot pysyvät lähes samoina lämpötila-alueella 25 – 100 °C.



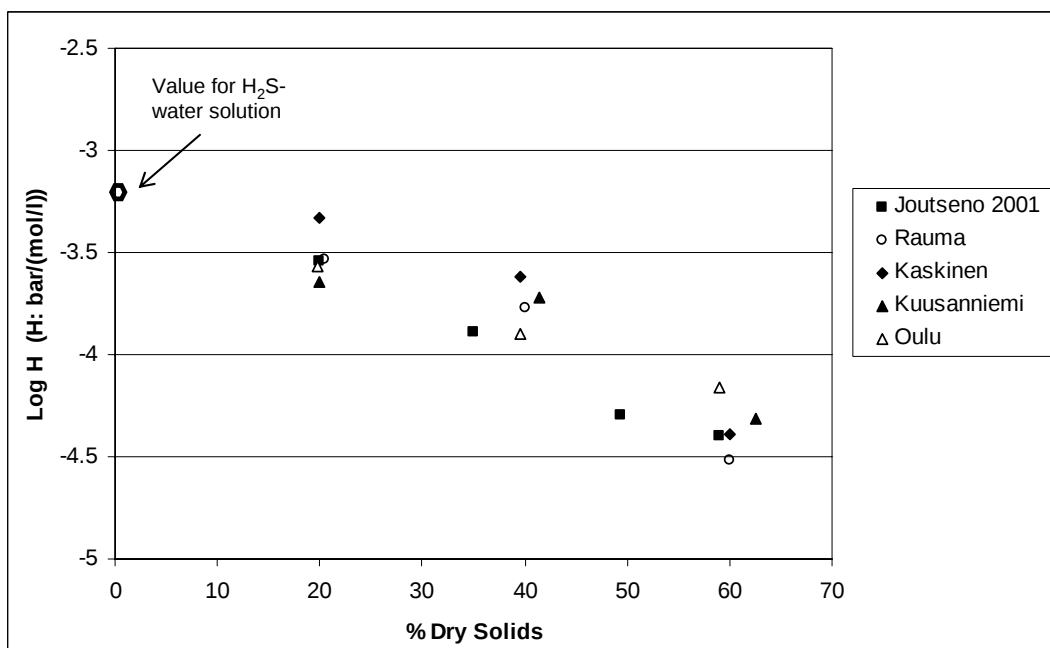
Kuva 2. Mitatut H_2S :n Henry-vakiot. 80 °C.

Taulukko 1. Lipeäliuosten sulfidipitoisuudet, kuiva-ainepitoisuudet, ominaispainot ja normaalit pH-arvot

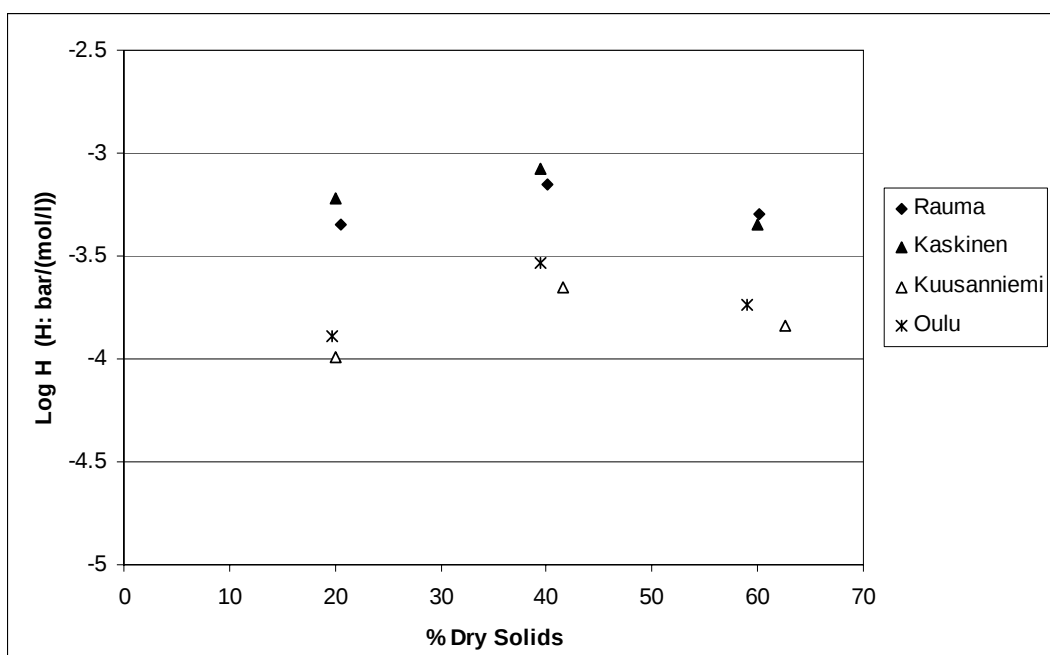
Tehdas	Sulfidipitoisuus, % kuiva-aineesta	Kuiva-aine- pitoisuus, %	Ominaispaino	pH (25 °C)
Rauma	2.7	20.1	1.09	12.72
		40.2	1.21	13.16
		60.4	1.34	13.76
Kaskinen	1.6	20.0	1.10	12.79
		39.3	1.22	13.22
		60.0	1.35	13.72
Kuusanniemi	3.2	20.3	1.11	13.25
		41.5	1.22	13.60
		62.6	1.35	14.00
Oulu	2.9	19.8	1.11	13.21
		39.7	1.22	13.62
		59.3	1.30	14.00

Kuvassa 3 Henry-vakiot on esitetty normalisoituina lipeiden pH-arvojen suhteen. Lipeiden pH:t on laskennallisesti muutettu niin, että kaikilla on sama pH-arvo (12.9) kuiva-ainepitoisuudessa 20 %. Henry-vakion arvot on muutettu käyttäen yllä olevaa kaavaa 1. Tuloksista nähdään, että H₂S:n normalisoidut Henry-vakiot eivät riipu suuresti tehdastapauksesta. Toistokokeiden sekä aikaisempien tutkimusten tulosten perusteella arvioidaan, että tässä työssä sovelletun höyrynpainemittauksen tarkkuus on luokkaa ± 20 %. Tarkkuutta rajoittaa mm. kaasufaasin verraten pieni H₂S:n pitoisuus mittaustilanteessa. Lipeän sulfidimäärityksen tarkkuus rajoittuu suunnilleen ± 10 %:iin mm. sen takia, että sulfidi saattaa hieman hapettua analyysin yhteydessä. Näistä luvuista saadaan Henry-vakion mittaustarkkuudelle ± 30 %. Kuvassa 3 tämä tarkoittaisi log₁₀H_i:lle virhealuetta ± 0.12 . Kuvassa 3 nähtävä hajonta eri tehdastapausten välillä on samaa suuruusluokkaa kuin kyseinen virhealue.

Tässä tutkimuksessa on selvinnyt suurin syy siihen, että H₂S:n Henry-vakio laskee kuiva-ainepitoisuuden kasvun myötä. Syy on se, että pH:n kasvaa, kun liuos konsentroidaan. Tähän seikkaan ei kiinnitetty huomiota edellisessä tutkimuksessa, koska kyseiseltä tehtaalta otetulla laihaliipeän näytteellä oli käytännöllisesti katsoen sama pH kuin samalta tehtaalta otetulla vahvalipeän näytteellä. Nyt on käynyt ilmi, että kyseessä oli pelkkä sattuma. Lipeän konsentroinnin loppuvaiheessa tapahtunut lämpökäsittely oli alentanut pH:ta ja näin kumonnut lipeän väkevöitymisestä johtuvan pH:n nousun. Taulukossa 1 nähtävänä oleva pH:n riippuvuus kuiva-ainepitoisuudesta on jonkin verran suurempi kuin teoreettinen riippuvuus. Jälkimmäinen voidaan laskea suoraan pH:n määritelmästä: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$. Kuva 4 esittää Henry-vakioiden arvot, jotka saadaan, kun korkeammissa kuiva-ainepitoisuuksissa (40 %, 60 %) mitatut arvot muutetaan vastaamaan arvoja, jotka mitattaisiin, jos pH olisi pysynyt samana kuin vastaavan 20 %:n liuoksen pH. Kyseisten arvojen riippuvuus kuiva-ainepitoisuudesta on pienempi kuin mitattujen arvojen riippuvuus (kuva 2). Tulokset osoittaa, että suurin syy siihen, että H₂S:n haihtuvuus laskee merkittävästi lipeän kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa, on lipeän väkevöitymisestä johtuva pH-arvon kasvu.



Kuva 3. H₂S:n Henry-vakiot normalisoituina niin, että pH on sama, kun lipeän kuiva-ainepitoisuus on 20 %. 80 °C.



Kuva 4. H₂S:n Henry-vakiot; korkeammissa kuiva-ainepitoisuuksissa (40 %, 60 %) mitatut arvot muutettu vastaamaan arvoja, jotka mitattaisiin, jos pH olisi pysynyt samana kuin vastaavan 20 %:n liuoksen pH. 80 °C.

Yhdiste-vesi-systeemien osalta voidaan esittää seuraavat kaavat H₂S:n ja MM:n Henry-vakioille:

$$\log_{10} H_{H_2S} = 8.9 - 161/T - \text{pH}_T, \quad (2)$$

jossa H_{H_2S} on H₂S:n Henry-vakio, bar/(mol/l), T on lämpötila, K, ja pH_T on pH-arvo lämpötilassa T.

$$\log_{10}H_{MM} = 3.4 - 989/T + \log_{10}(1/(1+A/B)), \quad (3)$$

jossa H_{MM} on MM:n Henry-vakio, bar/(mol/l), T on lämpötila, K, ja A ja B saadaan seuraavista kaavoista:

$$A = (4.1 + 0.017^{0.036 \cdot (T - 298)}) \cdot 10^{-11}$$

$$B = 10^{-pH_T}; \text{ jossa } pH_T \text{ on pH-arvo lämpötilassa } T.$$

Kaavoja 2 ja 3 sovellettiin edellisessä tutkimuksessa /1/. Liitteessä 3 esitettyä kuvaa voidaan käyttää pH_T :n arvioimiseksi, kun normaali pH-arvo (25 °C) ja lämpötila ovat tiedossa.

Kuvassa 3 on myös esitetty yllä olevalla kaavalla 2 laskettu H_2S :n Henry-vakio H_2S -vesi-systeemille. Kuvasta nähdään, että kyseinen arvo on hyvin sopusoinnussa tässä työssä suoritettujen mittausten kanssa. Kuvien 3 ja 4 tulosten perusteella voidaan päätellä, että kohtalainen arvio H_2S :n – ja analogisesti myös MM:n – Henry-vakiosta mustalipeissä on mahdollista saada soveltamalla olemassa olevaa tietoa yhdiste-vesi-systeemeistä (kaavat 2 ja 3 yllä) ja ottamalla huomioon lipeän väkevöitymisestä johtuvan pH-arvon kasvun.

Huomattakoon, että DMS:n osalta voidaan olettaa, että yhdiste ei liukene mustalipeään, jolloin sen höyrynpaine on sama kuin puhtaan yhdisteen höyrynpaine samassa lämpötilassa. Tämä oli edellisen tutkimuksen eräs johtopäätös /1/. Sen sijaan DMDS:n haihtuvuuden ennustaminen jäi auki edellisessä tutkimuksessa. Toisaalta sellutehtaalla DMDS on selvästi vähemmän tärkeä haihtuva rikkiyhdiste kuin H_2S , MM ja DMS.

Johtopäätökset

Tutkimuksessa mitattiin H_2S :n Henry-vakiot neljän suomalaisen tehtaan mustalipeille. Tehtaiden ajoparametrit ml. puulaji poikkesivat oleellisesti toisistaan. H_2S :n ja MM:n haihtuvuuteen vaikuttavat ensisijaisesti kolme perusmuuttujaa: lämpötila, pH ja yhdisteen väkevyys lipeässä. Jotain vaikutusta saattaa olla myös muilla lipeässä olevilla yhdisteillä. Tässä tutkimuksessa muiden yhdisteiden vaikutus osoittautui kuitenkin suhteellisen pieneksi. Pelkästään teorian sekä yhdiste-vesi-systeemeille aikaisemmin julkaistujen tietojen perusteella voidaan päästä kohtalaisiin arvioihin H_2S :n ja MM:n Henry-vakioista eri mustalipeissä. Tämän on mahdollistanut tässä tutkimuksessa tehty havainto: suurin syy siihen, että H_2S :n haihtuvuus laskee merkittävästi lipeän kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa, on lipeän väkevöitymisestä johtuva pH:n nousu.

Viitteet

1. McKeough, P. & Leppämäki, E., Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeähaihduttamalla. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Raportti 9/2002.
2. Shih, T.T.C., Hrutfiord, B.F., Sarkanen, K.V. & Johanson, L.N., Hydrogen sulfide vapor-liquid equilibrium in aqueous systems as a function of temperature and pH, Tappi 50(1967)12, p. 630-634.
3. Shih, T.T.C., Hrutfiord, B.F., Sarkanen, K.V. & Johanson, L.N., Methyl mercaptan vapor-liquid equilibrium in aqueous systems as a function of temperature and pH, Tappi 50(1967)12, p. 634-638.
4. Chiu, S. & Paszner, L., Potentiometric titration behavior of sodium sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and polysulfides in mixed alkaline solutions and sulfate pulping black liquors, Anal. Chem. 47(1975)12, p. 1910-1916.

HAIHTUVIEN RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMISEN TEOREETTISET KAAVAT

Vapautuminen riippuu yhdisteiden höyrynpaineista. Teoria kolmelle tapaukselle:

1. veteen liukenematon yhdiste:

- höyrynpaine, p = puhtaan yhdisteen höyrynpaine
- DMS:a ja DMDS:a on usein pidetty liukenemattomina yhdisteinä.
- tietyn yhdisteen p riippuu vain lämpötilasta.

2. veteen liukeneva yhdiste (laimea liuos):

- höyrynpaine, $p = Hx$ (Henry:n laki)
H on Henry-vakio, x on yhdisteen väkevyys, mol/l
- metanoli on sellainen yhdiste
- tietyn yhdisteen p riippuu lämpötilasta sekä x :sta.

3. veteen liukeneva sekä ionisoituva yhdiste (laimea liuos):

- höyrynpaine, $p = Hx'$
H on Henry-vakio, x' on yhdisteen ionisoitumattoman osuuden väkevyys, mol/l
- ionisoitumisen aste riippuu yhdisteen pK_a -arvosta ja liuoksen pH-arvosta. Jos $pH > pK_a$, yhdiste on pitkälti ionimuodossa.
- H_2S ja MM ovat sellaisia yhdisteitä:

$$H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+ \quad (4) \quad pK_a \cong 7.1$$

$$CH_3SH \leftrightarrow CH_3S^- + H^+ \quad (2) \quad pK_a \cong 10.4$$
- tietyn yhdisteen p riippuu lämpötilasta sekä x' :sta. x' vuorostaan riippuu x :sta ja pH:sta
- H_2S :n osalta voidaan esittää seuraava kaava:

$$\log_{10}H_1 - \log_{10}H_2 = pH_2 - pH_1,$$
jossa Henry-vakio on H_1 , kun pH-arvo on pH_1 , ja H_2 , kun pH-arvo on pH_2 . MM:n osalta riippuvuus on hieman monimutkaisempi.

• Lämpötilan vaikutukset:

- Henry-vakiot noudattavat usein van't Hoffin yhtälön mukaista riippuvuutta lämpötilasta:
 - $\log H = -k/T + a$, jossa H on Henry-vakio, T on absoluuttinen lämpötila ja k ja a ovat vakiot.

• Muiden liuenneiden yhdisteiden vaikutukset:

- Muut yhdisteet vaikuttavat. Metanolin osalta on havaittu, että mustalipeässä metanolin Henry-vakio riippuu mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta seuraavalla tavalla:
 - $\log H = cS + b$, jossa H on Henry-vakio, S on kuiva-ainepitoisuus ja c ja b ovat vakiot.

MUSTALIPEÄN RIKKIYHDISTEIDEN HÖYRYNPAINAIDEN MITTAUS HEADSPACE-AED-GC:LLÄ

ANALYYSIMENETELMÄ

Menetelmässä 4 ml mustalipeänäyte laitetaan typellä huuhdeltuun 20 ml headspace näytteensyöttäjän näytepulloon. Headspace näytteensyöttäjästä haihtuvat rikkiyhdisteet johdetaan kaasukromatografiaan.

LAITTEISTO JA ANALYYSIOLOSUHTEET

Analyysilaitteiston kokoonpano: Headspace näytteensyöttäjä Agilent 7694, malli G1290B varustettuna silcosteel näytelinjoilla, kaasukromatografi (GC) Hewlett-Packard 5890 Series II ja atomiemissioilmaisim (AED) Hewlett-Packard 5921A.

GC:n asetukset: Kolonni J&W Scientific GS-GASPRO 30 m, 0,317 mm, kantokaasu helium, injektorin paine 100 kPa. Kantokaasun virtaussäädin A 28 ml/min. Uunin lämpötilaohjelma: Alkulämpötila 100 °C, alkupito 2,50 min, nostonopeus 15,0 °C/min, loppulämpötila 260 °C ja loppupito 5,00 min. Injektorin lämpötila 200 °C, injektorissa pienitilavuuksinen deaktivoitu kvartsilineri. AED:n yhdyskapillaarin lämpötila 250 °C. Rikki mitataan AED-ilmaisimen aallonpituudella 180,7 nm.

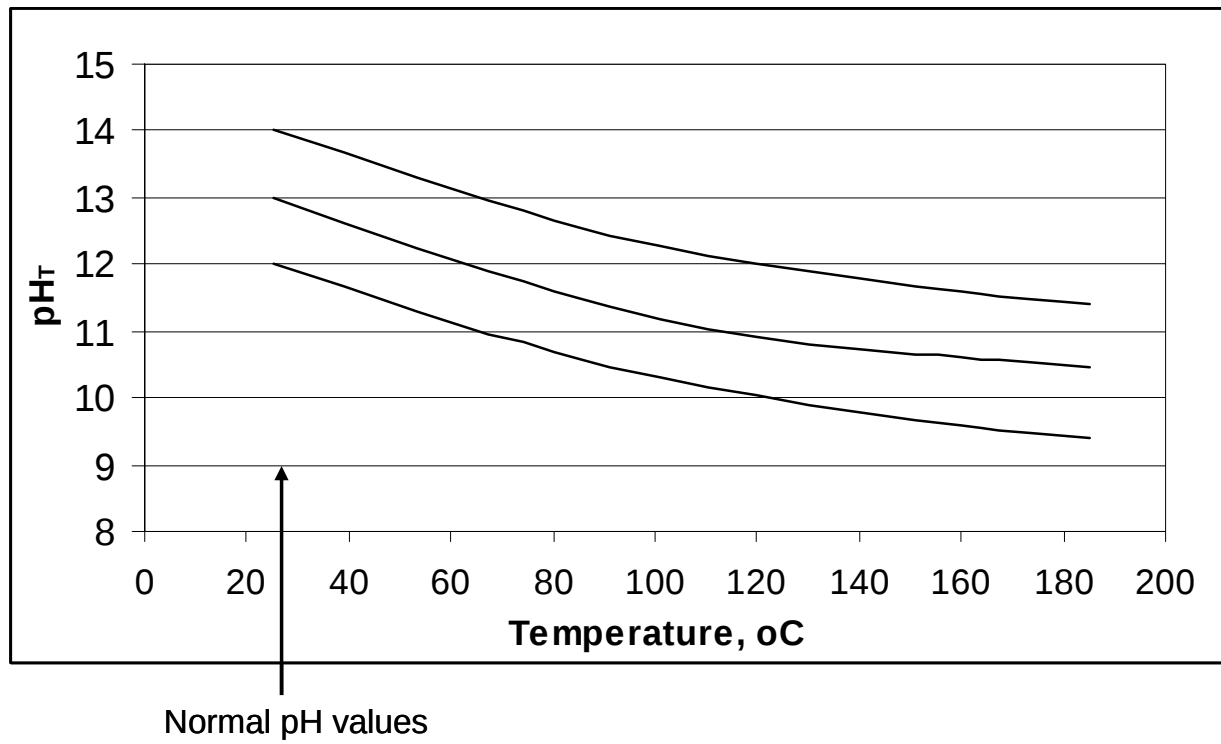
Headspace näytteensyöttäjän asetukset: Haluttu uunin lämpötila (alueella 60 - 90 °C), voimakas sekoitus, näyteloopin lämpötila 110 °C ja näytteen siirtolinjan lämpötila 110 °C. Vial eq. time 60 min, Inject time 1,00 min, Loop eq. time 0,05 min, Loop fill time 1,00 min, Pressurize time 0,20 min. Vial pressure 1,30 bar. Headspace näytteensyöttäjän heliumvirtaus säädetään niin, että GC:n Split vent ulostulosta mitattu heliumvirtaus on 62,5 ml/min GC:n uunin ollessa 100 °C.

ANALYYSIEN SUORITUS

Rikkiyhdisteet hapettuvat helposti, tämän vuoksi näyteasiat huuhdeltiin typellä mahdollisimman happivapaiksi. Ilmaisimen vasteet rikkivedylle ja metyylimerkaptaanille kalibroitiin huuhtelemalla headspace näytteensyöttäjän näytepullot kalibrointikaasulla. Kussakin näytepullossa oli 4 ml 0,5 mol/l rikkihappoa. Koska kalibrointikaasunäyte otetaan samalla tavalla headspace näytteensyöttäjällä kuin mustalipeän kaasufaasinäyte, niin kalibrointikaasulle ilmoitettua pitoisuutta voidaan käyttää sellaisenaan mustalipeästä vapautuneiden kaasujen määrittämiseen. Tulos ilmoittaa 4 ml:n näytteestä headspace pullon kaasufaasin tilavuuteen (17,5 ml) vapautuneen kaasumaisen komponentin määrä. Kalibrointikaasujen analyysissä eri kalibrointinäytteiden suhteellinen ero on ollut on luokkaa 1,5 %. DMS ja DMDS kalibrointia varten valmisteltiin niistä kaasuvapaaseen veteen liuos, jossa oli natriuminhydroksidia 5 g/l. Liuosta pidettiin hetki ultraäänihauteessa ja kalibrointinäytteet (4 ml) otettiin heti hauteessapidon jälkeen.

pH-ARVON RIIPPUVUUS LÄMPÖTILASTA

perustuen lähteissä /2,3/ oleviin tietoihin



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 26.1.2006, esitelmät
Sokos Hotelli Seurahuone/Laminating Papers Oy, Kotka
(16A0913-E0072) 18.1.2006
- 2/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2005
(16A0913-E0073) 30.3.2006
- 3/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 30.3.2006, If Vahinkovakuutusyhtiö Oy, Helsinki
Pöytäkirja (16A0913-E0074)
- 4/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1.-3.11.2006
Viking Line
(16A0913-E0075)
- 5/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan vastaanottokokeet
Materiaali- ja energiatase
Esa Vakkilainen, Pöyry Forest Industry Oy
(16A0913-E0078) 4.12.2006

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 25.1.2007, esitelmät
Kulttuurikeskus, Kemi / Oy Metsä-Botnia Ab, Kemin tehdas / Hotelli Cumulus Kemi
(16A0913-E0079) 12.1.2007
- 2/2007 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuudet eri tehtailla
Paterson McKeough ja Eero Leppämäki, VTT (tutkimusraportti VTT-R-00513-07)
(16A0913-E0080) 22.1.2007