



Oy Keskuslaboratorio-Centrallaboratorium Ab
ETY-Soodakattilavaliokunta

SUOSITUS SULAN JA VIHHERLIPEÄN
REDUKTIOASTEEN MÄÄRITTÄMISEKSI

VK-15394V-02

SISÄLLYSLUETTELO

	sivu
1. Johdanto	1
2. Näytteenotto	1
2.1 Näytteen ottaminen sulasta	
2.1.1 Näytteenottoväli	1
2.1.2 Näytteen ottaminen	2
2.2 Näytteen ottaminen viherlipeästä	3
3. Reduktioasteen määritelmä	3
4. Reduktioasteen määrittäminen	3
4.1 Sulfidi	3
4.2 Kokonaisriikki	4
4.3 Sulfaatti	4
Viitteet	5
Luettelo SCAN- ja KCL-menetelmistä	6

VK-15394V-02

ETY-Soodakattilavaliokunta

Suositus sulan ja viherlipeän reduktioasteen määrittämiseksi

1. JOHDANTO

Soodakattilan toiminnan arvioinnin yhtenä perusteena on ns. reduktio- eli pelkistysaste.

Tämän suosituksen tarkoituksena on yhtenäistää tehtaiden käyttöä sula- ja viherlipeänäytteiden otossa ja reduktioasteen määrittämisessä. Suosituksen ovat laatineet Oy Keskuslaboratorio Ab ja ETY-Soodakattilavaliokunta.

2. NÄYTTEENOTTO

Takuukokeissa, prosessitutkimuksissa ja pitkäaikaisessa seurannassa näytteet otetaan sulasta, mutta päivittäinen rutiinitarkkailu voi perustua viherlipeänäytteisiin.

2.1 Näytteen ottaminen sulasta

2.1.1 Näytteenottoväli

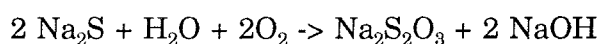
Näyte otetaan sulasta aina, kun reduktioaste tulee ilmoitettavaksi jollekin ulkopuoliselle tai kun on kyse takuuajosta taikka prosessitutkimuksesta.

Pitkällä aikavälillä kattilaprosessin huolellinen seuranta edellyttää myös sulan säännöllistä analysoimista kerran kuukaudessa. Tällöin otetaan kolmen päivän jakson aikana kerran vuorokaudessa näyte jokaisesta sulakourusta. Näytteen ottajan tulee mahdollisuuksien mukaan olla aina sama, tehtävään perehdytetty henkilö.

2.1.2 Näytteen ottaminen

Ensimmäisiä sulanäytteitä otettaessa on syytä ottaa muutamia rinnakkaisnäytteitä ja selvittää reduktioasteen vaihtelun suuruutta sekä totuttaa näytteen ottajaa tehtävään. Näytteen ottamisesta on syytä laatia erilliset tehdaskohtaiset turvallisuusohjeet.

Näytteen ottaminen on järjestettävä siten, ettei näytteessä oleva sulfidi pääse hapettumaan. Jos kuuma näyte joutuu pidempiaikaiseen kosketukseen ilman kanssa, sulfidi muuttuu tiosulfaatiksi:



Näyte suositellaan otettavaksi seuraavasti (1):

Välineet:

- rautatanko, halkaisija n. 20 mm
- dekantteri, tilavuus 1 l
- 0,5 l täyssuolanpoistettua, keitettyä vettä
- 20 - 30 ml parafiiniöljyä

Tarpeettomat esineet ja muut esteet poistetaan sulakourujen ympäristöstä, jotta näytteen ottaminen sujuisi mahdollisimman nopeasti.

Dekantteriin pannaan n. 0,5 l täyssuolanpoistettua, keitettyä vettä ja n. 20 - 30 ml parafiiniöljyä.

Kylmä (huoneenlämpöinen) rautatanko pannaan sulavirtaan hetkeksi, jolloin sen pinnalle jähmettyy sulakerros.

Jähmettynyt sula napautetaan heti esim. vasaralla dekantterin yläpuolella kappaleiksi, jotka putoavat parafiiniöljyn läpi veteen ja alkavat liueta. Kaikki sula liuotetaan veteen ja reduktioaste määritetään liuksesta mahdollisimman pian.

On tärkeää, että sulakappaleet pudotetaan tangolta suoraan dekantteriin, koska sulanäytteisiin ei saa joutua epäpuhtauksia.

2.2 Näytteen ottaminen viherlipeästä

Viherlipeäanalyysi on käyttökelpoinen tehtaan käytöntarkkailussa.

Viherlipeää otetaan näytetölkki täyteen ja tölkki suljetaan välittömästi. Vähitellen kerättyjä näytteitä tulee välttää.

Laboratoriomääritys tehdään mahdollisimman pian.

3. REDUKTIOASTEEN MÄÄRITELMÄ

Reduktioaste määritetään sulfidin moolisuhteena kokonaisriikkiin:

$$R = \frac{Na_2S}{S_{tot}}$$

4. REDUKTIOASTEEN MÄÄRITYS

Työturvallisuuteen laboratoriossa on kiinnitettävä erityistä huomiota, koska sula ja viherlipeä sekä lyijyperkloraaatti ja elohopeakloridi ovat myrkyllisiä aineita.

4.1 Sulfidi

Sulfidin määrittämiseen suositellaan ensisijaisesti SCAN-N 31:85-menetelmää (potentiometrinen titraus elohopeakloridilla), joka on käytävissä olevista menetelmistä tarkin.

Menetelmällä tehtyjen määritysten suhteellinen hajonta on 0,5 % (2). Haittana on tosin ensimmäisen luokan myrkyn, elohopeakloridin käsittely.

Jos elohopeasuolaa halutaan välttää, voidaan sulfidi määrittää titrimetrisesti lyijyperkloraatilla. Etuna on saman reagenssin käyttö sulfidi- ja sulfaattimäärittäyksissä. Tulos jää 5-10 % liian pieneksi, mutta virhe lieenee korjattavissa kertoimella (3).

4.2 Kokonaisrikki

Kokonaisrikki suositellaan määritettäväksi SCAN-N 5:83- tai KCL 56b:81-menetelmän mukaan (hapetus vetyperoksidilla ja syntyneen sulfaatin titraus lyijyperkloraatilla), jotka ovat parhaat menetelmät kokonaisrikin määrittämiseksi.

Lipeän rikkiyhdisteet hapetetaan vetyperoksidilla ja muodostunut sulfaatti titrataan lyijyherkkää elektrodia käyttäen. Eri laboratorioissa saatujen tulosten perusteella suhteellisen tarkkuuden on todettu olevan 1 - 2 %.

4.3 Sulfaatti

Mikäli edellä suositellusta huolimatta halutaan määrittää reduktioaste sulfaatin perusteella, on syytä luopua hitaista gravimetrisistä menetelmistä SCAN N 6:64 ja KCL 57:64, jotka molemmat on korvattu uusilla standardeilla SCAN N 6:85 ja KCL 57b:81. Uudet standardit perustuvat titraukseen lyijyperkloraatilla.

Myös sulfaatin ionikromatografinen määrittäminen on tarkka ja nopea.

VIITTEET

1. Kiimalainen, J.: Tiedonanto 1992
2. Rådeström, R., Sjöström, L.: Bestämning av reduktionsgrad i smälta och grönlut. SCAN FORSK-raportti 501 (1987).
3. Lokka, E.: Potentiometric determination of sulphide in white and green liquors using a lead ion selective electrode. Paperi ja Puu 61 (1979):3, 153-164.

LUETTELO SCAN- JA KCL-MENETELMISTÄ

SCAN-N 2:63 ja SCAN-N 2:88:

Kyseessä ovat teknisesti samat menetelmät, ainoastaan termistöä on muutettu.

Menetelmillä määritetään kokonaisalkali, vaikuttava alkali ja tehollinen alkali valko- ja viherlipeästä. Ne perustuvat ns. abc-titrauksiin indikaattoreilla. Menetelmillä saatavista tuloksista sulfidi on laskettavissa, mutta tulos on epätarkka.

Menetelmät ovat vanhentuneita ja niitä korvaava menetelmä on SCAN-N 31:85.

SCAN-N 31:85:

Menetelmällä määritetään sulfidi. Menetelmä perustuu potentiometriseen titraukseen elohopeakloridilla ja se on helposti sovellettavissa nykyaikaisille automaattisille titraattoreille.

Menetelmä on tarkka.

SCAN-N 5:83 ja KCL 56b:81:

Kyseessä ovat teknisesti samat menetelmät.

Menetelmillä määritetään kokonaisrikki. Lipeän rikkiyhdisteet hapatetaan vetyperoksidilla ja titrauksessa käytetään lyijyperkloraattia.

Menetelmä on tarkka.

SCAN-N 6:85 ja KCL 57b:81:

Kyseessä ovat teknisesti samat menetelmät.

Menetelmillä määritetään sulfaatti valko- ja viherlipeästä. Ne perustuvat titraukseen lyijyperkloraatilla.

Menetelmät ovat tarkkoja.

SCAN-N 6:64 ja KCL 57:64:

Kyseessä ovat teknisesti samat menetelmät.

Menetelmillä määritetään sulfaatti gravimetrisesti.

Menetelmät ovat vanhentuneita.