



Suomen Soodakattilayhdistys ry

LIPEÄTYÖRYHMÄN KOKOUS 2/2015

AIKA 10.9.2015 klo 14.00 – 16.00

PAIKKA Lync-kokous

LÄSNÄ

Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Toni Orava	UPM-Kymmene, Kymi, PJ
Jorma Torniainen	Labtium Oy
Timo Saarinen	Metsä Fibre Oy, Rauma
Erkki Välimäki	Valmet Technologies Oy, Tampere
Tuuli Oljakka	Andritz Oy
Esa Vakkilainen	Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Nikolai DeMartini	Åbo Akademi, Turku

LIITE 1 Labtium/Aalto-yliopisto, Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen – raportti 10.9.2015

JAKELU Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Yhdyshenkilöt Lipeätyöryhmä
Sihteeristö



1 POISSAOLOILMOITUKSET

Kokoukseen olivat estyneet osallistumasta:

Mikko Hupa	Åbo Akademi, Turku
Jouni Hiltunen	Stora Enso Oyj, Varkaus
Sami Metiäinen	Pöyry Finland Oy, Vantaa

Mikko Hupan tilalla kokoukseen osallistui Nikolai DeMartini.

2 ASIALISTA

Hyväksyttiin asialista muutoksitta.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja siirrettiin seuraavaan kokoukseen.

4 KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

4.1 Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen

Tausta:

Tyypillisesti vahva mustalipeä ei ole Newtoniaalinen neste, jolloin viskositeetti riippuu mm. lämpötilan ja kuiva-aineen lisäksi myös leikkausnopeudesta. Tällöin mustalipeä käyttäytyy pseudoplastisesti, eli leikkausohenevasti, jolloin viskositeetti pienenee leikkausnopeutta kasvatettaessa. Pienellä leikkausnopeudella viskositeetti on erittäin suuri, mutta kun leikkausnopeus kasvaa, niin viskositeetti laskee vakiotasolle. Ainakin pisaroitumisessa esiintyy pieniä leikkausnopeuksia ja ilmeisesti myös haihduttimissa. Perinteisesti viskositeetti ilmoitetaan leikkausnopeudessa 288 s⁻¹ eikä pienen leikkausnopeuden suurempaa viskositeettiarvoa yleensä huomioida. Asiaa ei ole merkittävästi tutkittu, koska sopivia paineistettuja helppokäyttöisiä mittalaitteita ei ole ollut yleisesti saatavilla.

Alhaisilla kuiva-aineilla ja alhaisissa lämpötiloissa tehdyt kokeet viittaavat siihen, että ei-Newtonilaisuutta esiintyy kuiva-aineen kohotessa yli 50-70%.

Toteutus ja tavoite:

Tutkimus toteutetaan neljällä erilaisella lipeällä; lehtipuu-, havupuu-, seka- ja eukalyptuslipeällä. Kussakin tapauksessa viskositeettimittaus tehdään viidessä eri lämpötilassa:

- 1. Tehtaan ruiskutuslämpötilassa
- 2. Lämpötiloissa 120 °C, 135 °C, 140 °C ja 150 °C. (135°C on vertailulämpötila, josta on jo olemassa dataa Soodakattilayhdistyksen edellisestä viskositeettityöstä)

Tuloksena saadaan kattava tietokanta erilaisten lipeiden ei-Newtonilaisesta käyttäytymisestä.

On todennäköistä, että lipeiden ei-Newtonilaisuutta selittää jokin mustalipeän erityinen ominaisuus. Tämän takia kustakin lipeästä määritetään:

- 1. Kuiva-aine
- 2. Jäännösalkali
- 3. epäorgaanisen/orgaanisen aineen suhde
- 4. polysakkaridit

Kokeelliset mittaukset tehdään Labtiumissa. Aalto yliopiston Energiatekniikan laitoksen tutkijat Ari Kankkunen ja Mika Järvinen vastaavat tulosten raportoinnista ja liittävät tulokset soodakattilan toimintaan, erityisesti mustalipeän ruiskutukseen. Myös ei-Newtonilaisuuden vaikutusta putkivirtauksiin, pumppuihin ja haihduttamoihin arvioidaan lyhyesti. Lisäksi yhdellä tehtaalla on tarkoitus tehdä painehäviöön perustuva viskositeettimittaus (on-line mittaus tehtaalla) ja verrata sen tuloksia laboratoriossa saatuun viskositeettitulokseen. Tulokset julkaistaan tieteellisenä julkaisuna.

Tilanne ja aikataulu:

Edellisen kokouksen kommenttien perusteella päivitetty loppuraportti LIITE 1. Kommentteja raporttiin pyydetään 30.9.2015 mennessä.

Hallitus on pyytänyt työryhmän lausuntoa projektista: tehtiinkö sitä työtä mitä ajateltiin, täyttikö projektille asetetut odotukset, pohdintaa jatkotutkimuksesta. Lausunto tehdään seuraavassa kokouksessa.

Yhteenveto projektin tuloksista:

Pienillä leikkausnopeuksilla, alle 50 1/s, kaikki tutkitut lipeät ovat ei-Newtonilaisia, jopa korkeilla lämpötiloilla. Viskositeetti kohoaa ja ei-Newtonilaisuus lisääntyy, kun mustalipeän lämpötilaa alennetaan tai kuiva-ainepitoisuutta kohotetaan.

Alhaisilla kuiva-ainepitoisuuksilla ei-Newtonilaisuus ei vaikuta haihduttimien toimintaan. Haihdutinsarjan loppupäässä korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla ei-Newtonilaisuus voi vaikuttaa haihduttimen toimintaan. Pumpuissa leikkausnopeudet ovat korkeita, joten ei-Newtonilaisuuden merkitys on vähäistä. Putkistoissa ei-Newtonilaisuus voi alentaa hiukan näennäistä viskositeettia. Myös suutinputkessa ja lusikalla leikkausnopeudet ovat suuria, eikä ei-Newtonilaisuutta tarvitse huomioida. Lusikan jälkeen tilanne on muuttuu. Tulipesässä leikkausnopeudet ovat pieniä ja mustalipeä tämän takia ei-Newtonilaista. Tämä vaikuttaa keon muotoon ja koostumukseen sekä intensiivisimmän palamisen sijaintiin tulipesässä. Projektin tulosten pohjalta voidaan ymmärtää paremmin pisaroitumis- ja ruiskunmalleja.

Kokeissa lehtipuun viskositeetti kohosi eniten 3-5 kertaiseksi. Muilla lipeillä muutokset on pienempiä, eucalyptyksella 1,5-2 kertaiseksi, havulla 1,5-3 kertaiseksi ja sekalipeällä 2 kertaiseksi. Viskositeettiin vaikuttaa muun muassa polysakkaridipitoisuus joka on korkein on lehtipuulipeällä, 4%. Lehtipuu on myös ei-Newtonilaisin yhdessä eukalyptuksen kanssa. Havu- ja sekalipeän polysakkaridipitoisuudet olivat 1,2% ja 1,6%.

Projektin yhteydessä selvitettiin paineistetun näytteenottimen vaikutusta perinteisellä menetelmällä otettuun kuiva-ainepitoisuuteen. Paineistettu näytteenotin alensi kuiva-ainepitoisuutta havupuulipeällä 0.6% (73.7% -> 73.1%) ja lehtipuulipeällä 1.9% (73.1 -> 71.2%). Sekalipeällä kuiva-ainepitoisuus näytti kohonneen 0.9% (81.2% -> 82.7%) joka on yllättävä tulos. Osa tuloksista viittaa virheisiin näytteenotossa tai mittauksessa.

Projektissa selvitettiin myös jatkuvatoimisen kapillaariviskometrin soveltuvuutta tehdasolosuhteissa viskositeetin mittaukseen. On-lineviskometrin tarkkuudeksi arvioitiin laboratoriossa huoneenlämpöisellä kalibrointineesteellä 15%. Tehtaalla tarkkuus on huonompi, koska lämpötilan ja virtauksen säätö ovat vaikeampia. Lisäksi laitteen asettelu ja virittely vaati paljon etukäteisvalmisteluja, mutta kapillaariviskometrissa olisi kuitenkin kehitettävissä jatkuvatoiminen mittalaite.

4.2 Reduced Lignin Black Liquor – pyrolysis tests and CFD modeling study, ÅA

Jatkotutkimus [CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion](#)-projektille

Johtopäätökset aikaisemmasta projektista:

- Ligniiniä vähennettäessä (10% tai 20%) keko palaa pois, jos muutoksia ei tehdä
- Pelkät ilmajakomuutokset (Case 4-5) tai ruiskutuslämpötilan muutokset (Case 6-7) tasapainotilaan pääsemiseksi ovat suuria -> näin suuret muutokset eivät mahdollisia todellisuudessa
- Sekä ilmajako että ruiskutuslämpötilaa tulee muuttaa yhdessä

Tavoite:

Selvittää/mallintaa vähäligniinisen mustalipeän palamista soodakattilassa ja siihen tarvittavien muutosten suuruutta (ilmajako, lipeän ruiskutuslämpötila). Åbo Akademin CFD-mallilla lasketaan seuraavat tapaukset:

- Case 8&9 Ligniinin vähennys 10&20% 100% kattilakuormalla
- Case 10&11 Ilmajako/ruiskutuslämpötila muutokset tehtaan/laitetoimittajan kanssa
- Case 12&13 sensitiivisyysanalyysi: ligniini- ja lipeän polton vaikutus hiilen jakautumiseen haihtuviin ja sulaan sekä pisaran paisumiseen

Tilanne:

Sensitiivisyysanalyysi (case 12&13) on kestänyt kauemmin kuin odotettiin ja tuloksia odotetaan saatavan syyskuun puolella välissä. CFD mallinnus alkaa tulosten selvittämistä. Tulosten odotetaan valmistuvan marraskuun alussa, jolloin on seuraava kokous.

4.3 Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – Phase 2, ÅA

Tausta:

Projektiehdotus on jatkoprojekti aikaisemmalle projektille: [Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion, ÅA](#)

Yhteenvedo aikaisemman projektin tuloksista:

- Natriumvetysulfaattikokeissa (NaHSO_4) havaittiin pistekorroosiota ja raudan hapettumista, joka viittaa happamaan natriumvetysulfaatti korroosioon. Korroosio kasvoi lämpötilan laskiessa, suurimmat pisteet havaittiin 90 °C lämpötilassa.
- Natriumsulfaattikokeissa Na_2SO_4 rautaoksidi (korroosiota) muodostui 90 °C lämpötilassa ja vähemmän 100 °C, 110 °C ja 120 °C kaasun lämpötiloissa korroosiota ei havaittu

- Savukaasun sisältämät hydroksooppiset suolat voivat imeä itseensä kosteutta savukaasuista vesikastepistettä korkeamassa lämpötilassa. Savukaasujen kosteuden kasvaessa esim. nuohojen ohittaessa kiinteät suolat liukenevat asteittain ja muodostavat happaman liuoksen joka aiheuttaa korroosiota lämpöpinnoilla.
- Jokaisella suolalla on oma kriittinen kosteus jolloin liukeneminen alkaa -> Tätä ilmiötä eri suoloilla olisi syytä tutkia tarkemmin.

Tavoite:

Jatkoprojektin tavoitteena on selvittää kattavasti eri kosteuden, lämpötilan ja suolojen Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaCl , KCl ja niiden yhdistelmien vaikutus hiiliteräksen korroosioon. Yhtenä yhdistelmänä myös kattilatuhka. Projektissa käytetään edellisessä vaiheessa kehitettyä koelaitteistoa tutkia hydroksooppisten suolojen vaikutusta hiiliteräksen korroosioon savukaasun lämpötiloissa. Työ tehdään diplomityönä. Kokeilla saavutetaan:

- Pidemmällä aikavälillä mahdollistaa alemmat savukaasun lämpötilat = enemmän energiaa talteen savukaasuista.
- Lyhyellä aikavälillä pyritään ymmärtämään syitä matalan lämpötilan korroosioon (miksi ei havaittu tehdaskokeissa vaikka kokemuksia korroosiosta löytyy) laboratorioskokeiden avulla:

Tilanne / Aikataulu:

Alustava versio diplomityöstä valmistuu syyskuun puolessa välissä, Niko lähettää version työryhmälle kommentoivaksi. Tulokset käydään läpi seuraavassa kokouksessa, lisäksi tuloksista pidetään esitys Soodakattilapäivillä.

4.4 Black Liquor Evaporation Book, AA

Tausta:

The book provides introductory text to the basic principles of black liquor evaporation for young engineers in chemical recovery and detailed black liquor properties and scaling chapters which will serve as both a reference, and as a guide to troubleshooting and resolving scaling problems.

Book will be written together with Jim Frederick. This proposal to SKY is for covering Niko DeMartini's portion of the work.

Tilanne/Aikataulu:

Alustava versio on näillä näkymin tulossa joulukuussa 2015 (aikaisempi arvio kesäkuu 2015).

5 PROJEKTI-IDEAT:

Projekti-ideoiden käsittely siirrettiin seuraavaan kokoukseen.

6 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Muiden työryhmien kuulumiset siirrettiin seuraavaan kokoukseen.



7 MUUT ASIAT

Opinnäytetyöpalkinto 2015

Opinnäytetyöpalkinto myönnettiin tänä vuonna Mia Bredenbergitte työstä Waste to Product-Improving the Utilization Potential of Green Liquor Dregs by Using Froth Flotation. Työ esitellään Soodakattilapäivillä 29.10.2015.

Hakemuksia tuli tänä vuonna 4 kappaletta ja kaikki palkintoa työt olivat laadukkaita. Palkinto on 2000 euroa.

Konemestaripäivä 2016

Ensi vuoden Konemestaripäivät järjestetään 27-28.1.2016 Break Sokos Hotel Kolissa. Tehdasvierailu on sovittu SE Enocelliin.

Luentoehdotuksia voi esittää sihteeristölle.

Soodakattilan operaattoreiden kokemustenvaihtopäivät

Jäsenistön toiveesta on päätetty järjestää oma seminaari myös operaattoreille. Tavoitteena on lisätä kokemustenvaihtoa ja osaamista soodakattilaprosessien käytännön operoinnista. Seminaari järjestetään yhteistyössä Pohdon ja Martin Wikströmin kanssa keväällä 2016.

SKY:n kotisivut ja vauriotietokanta

Yhdistyksen uudet sivut avattu 23.4.2015. Muutamia puutteita on korjattu julkaisun jälkeen mm. hakutoiminnot (pöytäkirjat/raportit). Vanhat sivut poistuvat vuoden 2015 loppuun menessä.

Nyt kotisivuja kehitetään kommenttien perusteella, mm. parannetaan häiriöilmoitusta vastaamaan paremmin jäsenistön toiveita.

8 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous sovittiin pidettäväksi 11.11.2015 Andritzilla Ruoholahdessa.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

LIITE 1

**Labtium/Aalto-yliopisto, Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja
pisaroituminen – raportti 10.9.2015**

Mustalipeän ei-Newtonilaisuus

Ari Kankkunen, Jorma Torniainen, Mika Järvinen

Aalto-yliopisto, Insinööritieteiden korkeakoulu, Energiatekniikan laitos
Labtium Oy

Tiivistelmä

Suomalaisten mustalipeiden kuiva-ainepitoisuutta on kohotettu viime vuosikymmeninä. Samalla on lisääntynyt todennäköisyys mustalipeän ei-Newtonilaiseen käyttäytymiseen. Tässä tutkimuksessa mitattiin lehtipuulipeän, havupuulipeän, sekalipeän ja eukalyptuslipes viskositeetti. Lämpötiloiksi valittiin neljä ruiskutuksen ja konsentroinnin kannalta sopivaa lämpötilaa (120 – 150 °C). Leikkausnopeutta muutettiin alueella 5 – 800 1/s. Kaikki lipeät olivat ei-Newtonilaisia pienillä leikkausnopeuksilla. Tämä vaikuttaa pisaroitumiseen, palamiseen ja mahdollisesti haihduttimen viimeisen osan toimintaan. Pisaroitumiseen liittyvää ei-Newtonilaisuuden vaikutusta simuloitiin ASYS Fluentilla. Ei-Newtonilaisuus vaikuttaa merkittävästi etenkin suurten pisaroiden muodon muutokseen. Tällöin myös pisaroiden lentorata ja palaminen muuttuvat. Ei-Newtonilaisinta oli lehtipuulipeä, jolla viskositeetti pienillä leikkausnopeuksilla oli moninkertainen verrattuna mustalipeän viskositeetin mittauksessa normaalisti käytettävään leikkausnopeuteen 288 1/s. Putkistoissa ja suuttimella leikkausnopeus on suuri eikä lipeän ei-Newtonilaisuus vaikuta merkittävästi painehäviöön.

Tutkimuksen yhteydessä kehitettiin kapillaariviskometri, joka mahdollistaa online mittaukset tehtaalla. Laboratoriossa viskometri kalibroitiin standardiöljyllä, jolloin tarkkuudeksi saatiin 15 %. Tehtaalla tarkkuus on huonompi johtuen mm. lämpötilaeroista. Laite on vaikeakäyttöinen, joten nykyisellään laite ei sovellu tehtaiden jokapäiväiseen käyttöön.

Tutkimuksen yhteydessä kehitettiin paineistettava näytteenotin. Näin varmistettiin kuumassa mustalipeässä olevan höyryn pysyminen näytteessä ja siten todellisen kuiva-ainepitoisuuden mittaaminen. Uudella menetelmällä otettuja näytteitä verrattiin vanhalla menetelmällä otettuihin näytteisiin. Kahdessa tapauksessa kolmesta kuiva-ainepitoisuus aleni, kuten oletetaan höyryn päätyessä lipeään. Kolmannessa tapauksessa kuiva-aine kohosi uudella näytteenottimella. Näytteen ottaminen ja käsittely tai sulfidin hapettuminen voivat aiheuttaa ko. virheen.

KÄYTETYT MERKINNÄT

Symbolit

A	Pinta-ala, m^2
a	Cassonin viskositeettimallin vakio
K	Vakio
n	Ei-Newtonilaisuuteen liittyvä vakio
T	Absoluuttinen lämpötila, K
u	Nopeus, m/s
v	Nopeus, m/s
$\dot{\gamma}$	Leikkausnopeus, 1/s
μ	Dynaaminen viskositeetti, Pa·s
μ_a	Näennäinen (apparent) viskositeetti, Pa·s
μ_0	Nollaleikkausnopeuden viskositeetti, Pa·s
τ	Leikkausjännitys, N/m^2

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

Sisällysluettelo

Käytetyt merkinnät

- 1 Johdanto
 - 1.1 Tausta
 - 1.2 Viskositeetti
 - 1.3 Mustalipeän viskositeettiin vaikuttavat tekijät
 - 1.4 Mustalipeän ei-Newtonilaisuutta kuvaavat yhtälöt
- 2 Kokeet
 - 2.1 Näytteenotto
 - 2.2 Viskositeetinmittausmenetelmä
 - 2.3 Koelipeät
 - 2.4 Viskositeetit leikkausnopeuden muuttuessa
 - 2.5 Viskositeettimittauksen kalibrointi
 - 2.6 Kapillaariviskometri
 - 2.7 Kapillaariviskometrin kalibrointi
- 3 Mustalipeän käsittelyn vaiheet
 - 3.1 Haihdutin
 - 3.2 Pumput
 - 3.3 Putkistot
 - 3.4 Suutinputki
 - 3.5 Lusikka
 - 3.6 Kalvo, rihmat ja pisarat
- 4 Pisan muodonmuutos
 - 4.1 Simulointi OpenFoam-ohjelmalla
- 5 Johtopäätökset
 - 5.1 Ei-Newtonilainen viskositeetti
 - 5.2 Merkitys soodakattilan toimintaan
 - 5.3 Pohdintaa tulosten hyödyntämisideoista
 - 5.3 Jatkotutkimus

Lähdeluettelo

Liite 1 Havulipeän viskositeettikäyrät

Liite 2 Lehtipuulipeän viskositeettikäyrät

Liite 3 Sekaliipeän viskositeettikäyrät

Liite 4 Eukalyptuslipeän viskositeetikäyrät

Liite 5 Kemiaalliset analyysit

Liite 6 Kalibrointiöljyn N4000 ominaisuudet

Liite 7 Kalibrointiöljyn N75 ominaisuudet

1 JOHDANTO

1.1 Tausta

Mustalipeällä on todettu olevan ei-Newtonilaisia ominaisuuksia kun kuiva-aine on korkea [1,2] tai jopa alle 70 % kuiva-aineilla [3]. Erityisesti suomalaiset koivulipeät olivat ei-Newtonilaisia Söderhjelmin [4] käyttämissä olosuhteissa ko. lipeille. Sellunkeittoprosessit sekä käytetyt puulajit ovat erilaisia eri tehtailla ja prosessit ovat muuttuneet Söderhjelmin 1988 julkaisemien tutkimusten jälkeen.

Mustalipeiden ei-Newtonilaisuudesta ei kuitenkaan ole ollut saatavilla paljoakaan tietoa. Sopivia laitteita ei ole myöskään yleisesti käytössä. Labtiumissa on käytettävissä erityisesti mustalipeän mittaamiseen tarkoitettu viskometri. Erityispiirteinä siinä on helppo lämpötilan säätö, helppo kuiva-aineen muuttaminen ja kiehumisen estävä paineistettu mittaustila kiehumispisteen yläpuolisissa lämpötiloissa tapahtuvalle viskositeetin määrittämiselle.

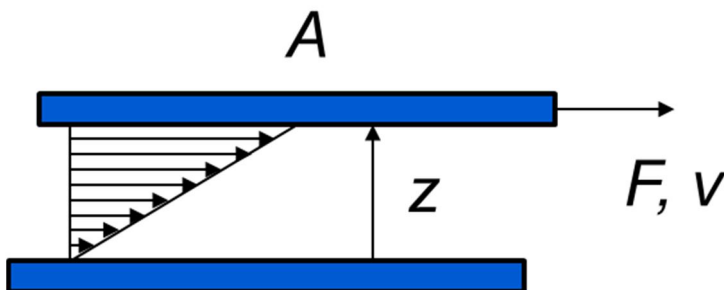
Ei-Newtonilaisuuden vaikutuksesta pisaroitumiseen on vähän tutkimustietoa. Nesteet, joiden viskositeetti kasvaa leikkausnopeuden pienentyessä, ovat periaatteessa huonosti pisaroituvia. Pisaroitumisen välivaiheissa, rihmojen ja pisaroiden muodostumisessa ovat leikkausvoimat ja muutosnopeudet pieniä. Tällöin pisaran muodostus voi jäädä kesken suuren viskositeetin takia ja syntyy isoja ei-pyöreitä pisaroita.

1.2 Viskositeetti

Viskositeetti on yksi olennaisimmista mustalipeän ruiskutukseen liittyvistä ominaisuuksista jotka vaikuttavat soodakattilan toimintaan. Viskositeetti kuvaa nesteen kykyä vastustaa liikettä. Kuvassa 1 on esitetty viskositeetin vaikutus yksinkertaisessa tilanteessa. Vedetään A kokoista levyä nopeudella v , etäisyydellä z pinnasta, voimalla F . Leikkausjännitys on tällöin (1)

$$\tau = \frac{F}{A} = \mu \frac{dv}{dz} = \mu \frac{v}{z} \quad (1)$$

jossa μ on viskositeetti.



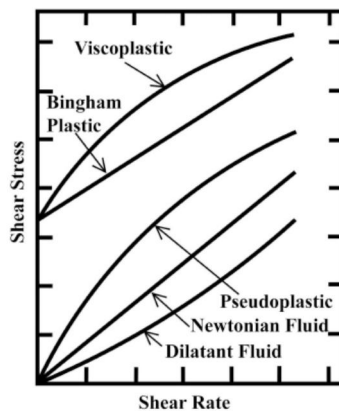
Kuva 1. Nopeusjakauma nesteessä levyjen välissä.

Nesteiden käyttäytyminen voidaan jakaa Newtonilaisiin sekä ei-Newtonilaisiin. Esitetään leikkausjännityksen ja leikkausnopeuden riippuvuus seuraavasti.

$$\tau = \mu \left(\frac{du}{dz} \right)^n = \mu \dot{\gamma}^n = \mu_a(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (2)$$

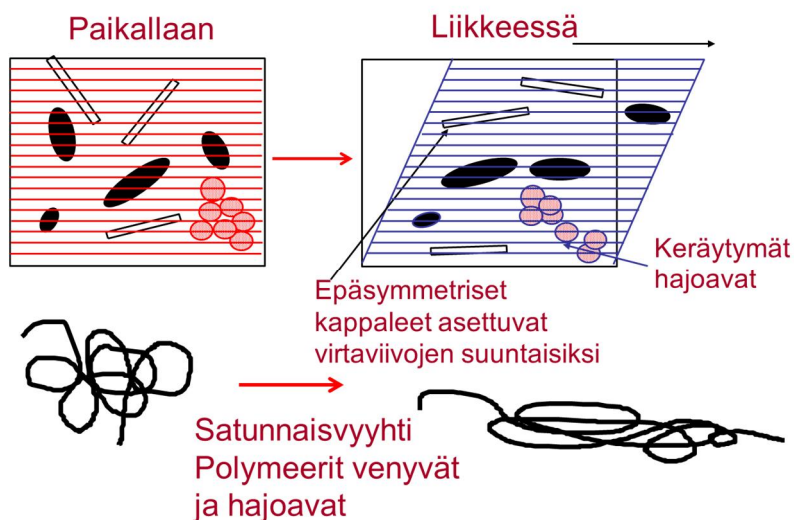
jossa μ_a on näennäinen (apparent) viskositeetti, joka on leikkausnopeuden $\dot{\gamma}$ funktio. Potenssi n on 1 Newtonilaisille nesteille ja erisuuri kuin 1 ei-Newtonilaisille nesteille.

Newtonilaisen nesteen viskositeetti pysyy vakiona, vaikka leikkausnopeus muuttuu. Ei-Newtonilaisen nesteen viskositeetti riippuu leikkausnopeudesta. Leikkausohenevien, pseudoplastisten, nesteiden näennäinen viskositeetti alenee, kun leikkausnopeus kohoaa. Leikkausohenevyys on yleisin ei-Newtonilaisen viskositeetin muoto. Dilatanttisten nesteiden viskositeetti kohoaa, kun leikkausnopeus kohoaa. Jos näennäinen viskositeetti riippuu sekä leikkausnopeudesta että leikkaavan tilanteen kestosta, on kyseessä thiksotrooppinen neste. Viskoplastisten nesteet käyttäytyvät kuten kiinteät elastiset aineet myötörajaan asti. Kuvassa 2. on esimerkki näistä tilanteista.



Kuva 2. Newtonilaisen ja ei-Newtonilaisten nesteiden leikkausjännityksen riippuvuus leikkausnopeudesta [1].

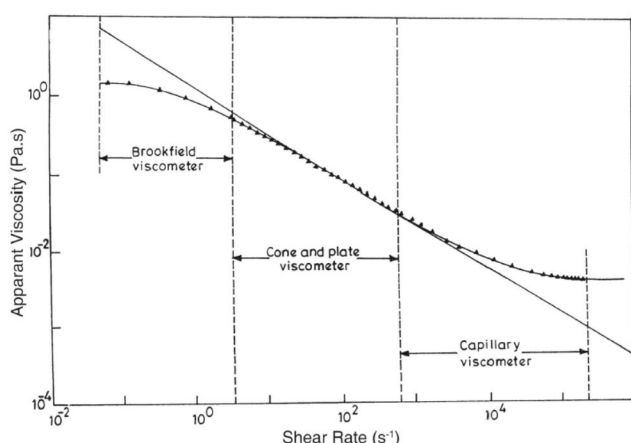
Mustalipeän käyttäytyminen on leikkausohenevaa, silloin kun mustalipeä on ei-Newtonilaista. Leikkausoheneminen voi johtua ei-pyöreiden partikkelien asettumisesta virtauksen suuntaiseksi, rihmasykeröiden oikenemisesta tai klustereiden hajoamisesta, kuten kuvassa 3 on esitetty.



Kuva 3. Leikkausohenenemisen syyt

Mustalipeää pidetään Newtonilaisena alhaisilla kuiva-ainepitoisuuksilla ja korkeilla lämpötiloilla. Korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla mustalipeä saattaa olla ei-Newtonilaista, joskin korkea lämpötila vähentää ei-Newtonilaisuuden merkitystä Zamanin ja Fricken [5] mukaan. Bagassimustalipeä on Yangin ym. [6] mukaan ei-Newtonilaista jo 43 ja 56 %:n kuiva-aineilla, kun lämpötila on alle 65°C. Söderhjelm [7] mukaan korkea kuiva-aineinen ei-Newtonilainen mustalipeä on joskus pseudoplastista ja havupuun viskositeetti on hiukan alhaisempi kuin lehtipuun.

Ei-Newtonilaista virtausta on tutkittu laajimmin liittyen erilaisten polymeerien ominaisuuksiin. Polymeereille soveltuvia yhtälöitä on hyödynnetty mustalipeän ei-Newtonilaisien ominaisuuksien määrittämisessä, mm. Wight [8] ja Fricke ja Zaman [2]. Kuvasta 4 nähdään erään polymeerin seoksen näennäinen viskositeetti eri leikkausnopeuksilla sekä nollaleikkausnopeutta (käyrän vasen pää) ja ääretöntä leikkausnopeutta (käyrän oikea pää) vastaavat tasaantuneet näennäisen viskositeetin alueet. Lisäksi kuvassa on esitetty eri leikkausnopeusalueille soveltuvat viskometrityypit. Kapillaariviskometri sopii alueelle 900-200000 1/s.



Kuva 4. Nollaleikkausnopeus ja äärellisiä leikkausnopeuksia eräälle polymeerille [1].

Kattavimman tutkimuksen mustalipeän viskositeetista ovat julkaisseet Fricke ja Zaman [2] 1998. He totesivat, että kaikista mustalipeän ominaisuuksista juuri viskositeetti vaihtelee eniten. Vaihteluväli voi olla jopa satakertainen. Erilaisiin mittaustilanteisiin Frickellä ja Zamanilla oli

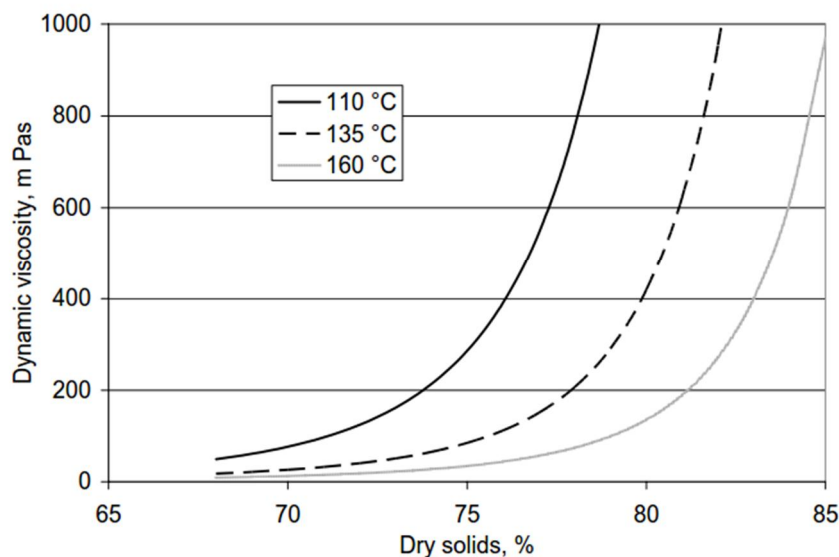
kahdeksan erilaista viskometria, monet modifioitu juuri mustalipeälle soveliaiksi. Tämä mahdollisti laajat viskositeettialueet ja myös viskoelastisuuden tutkimisen. Mittareita voitiin myös vertailla keskenään paremman luotettavuuden saavuttamiseksi.

Fricke ja Zamanin [2] tutkimuksessa korkeimmat kuiva-aineet jäivät hiukan pienemmälle huomiolle. Kuiva-ainepitoisuudet ovat koonneet viimeisen viidentoista vuoden aikana, joten nykyisten mustalipeiden viskositeetin tutkiminen on nähty tarpeelliseksi.

Mielenkiintoinen uusi menetelmä on kehitetty VTT:llä, Haavisto et al. [9]. Siinä mitataan ultraäänen avulla mustalipeän virtausnopeusprofiili putkessa ja lasketaan sen perusteella näennäinen viskositeetti. Menetelmällä voinee selvittää tulevaisuudessa mustalipeän ei-Newtonilaisia ominaisuuksia.

1.3 Mustalipeän ei-Newtonilaiseen viskositeettiin vaikuttavat tekijät

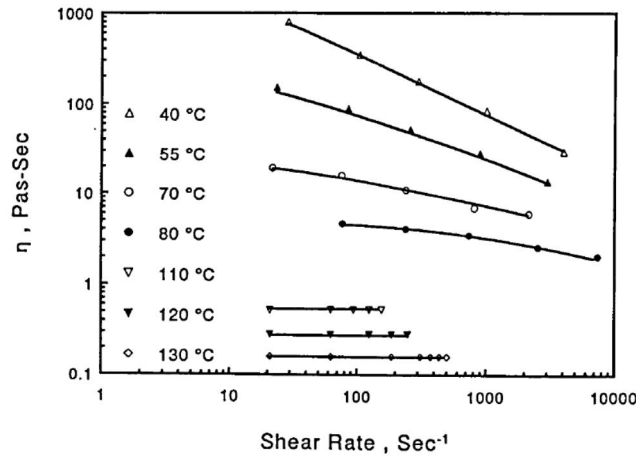
Zaman and Fricke [10] esittävät, että alle 50 % kuiva-aineella oleellisia viskositeettiin vaikuttavia muuttujia ovat lämpötila ja kuiva-ainepitoisuus. Muita muuttujia ovat keittotapa, joka vaikuttaa mm. kiintoaineiden koostumukseen ja ligniinin molekyylipainoon. Kuvassa 5 on esitetty erään mustalipeän viskositeetin riippuvuus lämpötilasta ja kuiva-ainepitoisuudesta Miikkulaisen [11] mukaan.



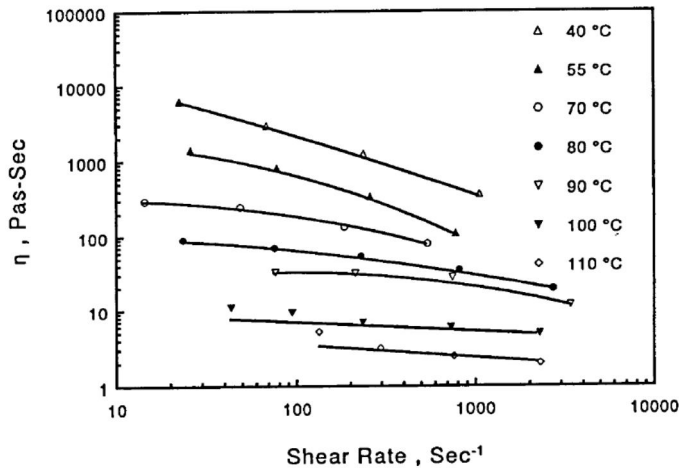
Kuva 5. Mustalipeän viskositeetin riippuvuus kuiva-ainepitoisuudesta ja lämpötilasta (leikkausnopeus 288 1/s).

Suuri molekyylisen ligniinin osuus vaikuttaa viskositeettiin merkittävästi Söderhjelmin [12] mukaan. Polysakkariinit lisäävät koivumustalipeän viskositeettia. Jäännösalkalin kohoaminen korottaa mustalipeän viskositeettia.

Ruiskutuksen kannalta relevantin tutkimus mustalipeän kuiva-aineesta on Zamanin ja Fricke [5] tutkimus vuodelta 1991. Kuvissa 6 ja 7 on esitetty mustalipeän viskositeetti kahdella eri kuiva-ainepitoisuudella. Korkeissa lämpötiloissa ei-Newtonilaisuus on vähäistä, mutta korkealla kuiva-aineella kuitenkin havaittavissa. Kyseisessä tutkimuksessa ei kuitenkaan mitattu pieniä leikkausnopeuksia, alle 20 1/s.



Kuva 6. Viskositeetti kuiva-ainepitoisuudella 75.4 % [5].



Kuva 7. Viskositeetti kuiva-ainepitoisuudella 84.1 % [5].

1.4 Mustalipeiden ei-Newtonilaisuutta kuvaavia yhtälöitä

Pseudoplastisten nesteiden leikkausjännitystä kuvataan yksinkertaisimmillaan yhtälöllä

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

jossa K on vakio, $\dot{\gamma}$ on leikkausnopeus ja n on vakio, jonka arvo on alle yhden.

Zaman ja Fricke [5] ehdottivat nollaleikkausnopeuden viskositeetin yhtälömuodoksi korkeilla kuiva-aineilla

$$\mu_0 = A \exp\left(\frac{BT_0}{T - T_0}\right) \quad (4)$$

jossa μ_0 on nollaleikkausnopeuden viskositeetti, T absoluuttinen lämpötila, T_0 on lämpötila, jossa vapaatilavuus on nolla, A on vakio ja B on vakio suhteessa molekyyliketjujen pyörimiseen.

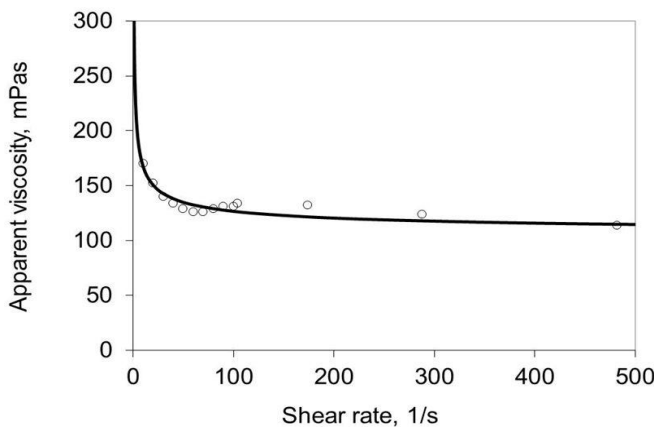
Zaman ja Fricke [5] määrittivät lasittumislämpötilan (T_g) muutamille lipeätyypeille DSC:llä (Differential Scanning Calorimetry). Lasittumislämpötilaa he käyttivät lipeän viskositeetin laskemiseen. Menetelmä on monimutkainen ja tulokset eivät ole yleistettävissä kaikille lipeille ilman kokeellisia mittauksia. Suomalaisille mustalipeille lasittumislämpötilanmittausta ei ole tehty.

Huomionarvoista on, että Zaman ja Fricke [5,13] eivät mitanneet viskositeetteja pienillä alle 100 1/s leikkausnopeuksilla korkeissa lämpötiloissa. Söderhjelm [12] mittasi korkeilla kuiva-aineilla 70 1/s asti, mutta ei tätä alemmilla leikkausnopeuksilla. Pisanmuodostuksen kannalta juuri pienet leikkausnopeudet ovat oleellisia. Mahdollisesti siis kannattaa etsiä oma paremmin soveltuva yhtälömuoto, joka perustuu tässä projektissa mitattuihin viskositeetteihin.

Järvinen [14] ehdotti yhtälömuodoksi Cassonin viskositeettimallia

$$\mu = \mu_{\infty} (1 + a\dot{\gamma}^{-0.5})^2 \quad (5)$$

jossa μ_{∞} on viskositeetti suurilla leikkausnopeuksilla lämpötilan ja kuiva-aineen funktiona ja a on vakio. Malli ei huomioi lämpötilaa tai kuiva-ainetta muuttujaksi, joten sitä voidaan käyttää vain tilanteille, joista on ainakin yksi viskositeettimittaus ko. lämpötilalle. Kuvassa 8 on esitetty leikkausnopeuden ja näennäisen viskositeetin riippuvuus erälle mustalipeälle.



Kuva 8. Cassonin mallin mukainen mustalipeän viskositeetti ja vastaava mitattu data (mustalipeän $k_a = 71 \%$ ja $T = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Adamsin [15] ehdottama yhtälömuoto on

$$\log_{10}(\mu_{\infty} / \mu_w) = \frac{y_s / T}{b - c y_s / T} \quad (6)$$

jossa μ_w on veden viskositeetti ja T on absoluuttinen lämpötila. b ja c ovat kokeellisia vakioita.

Mustalipeiden viskoelastisuutta ovat tutkineet Zaman ja Fricke [13]. Viskoelastisuus kuvaa materiaalin kykyä palautua aiempaan muotoonsa. Mustalipeät olivat viskoelastisia alhaisissa, alle 85°C, lämpötiloissa. Korkeammissa lämpötiloissa viskoelastisuutta ei esiintynyt, vaikka kuiva-ainepitoisuus oli korkea. Pisaranmuodostuksen viimeisissä vaiheissa viskoelastisuuden merkitys olisi joka tapauksessa vähäinen, koska nopeasti palautuvia tapahtumia ei esiinny. Lusikalla ja suuttimen ulostuloaukossa nopeiden pakotettujen suunnanmuutosten yhteydessä viskoelastisuudella voisi olla merkitystä, jos ruiskutettavan mustalipeän lämpötila olisi epänormaalin alhainen.

2 KOKEET

2.1 Näytteenotto

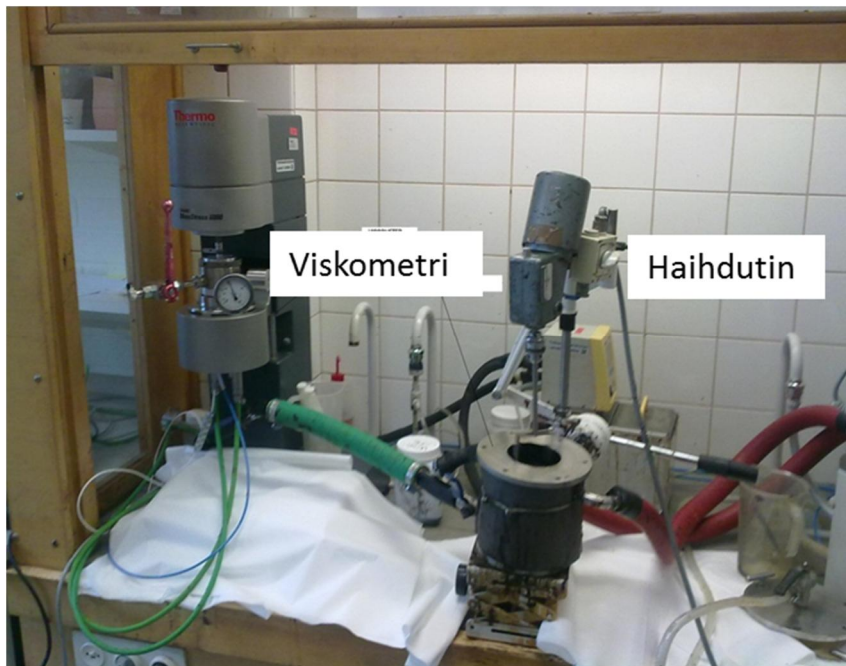
Normaalisti mustalipeänäyte otetaan tehtailla siten, että kiehuvastä lipeästä karkaa höyryä näytteenoton yhteydessä. Riippuen tehtaan mm. näytteenottojärjestelmästä, lipeästä, ruiskutuslämpötilasta, kuiva-ainepitoisuudesta voi karanneen höyryn määrä vaikuttaa mitattuun kuiva-ainepitoisuuteen. Tämän tutkimuksen yhteydessä näyte otettiin paineistettavalla näytteenottimella, jossa höyryä ei päässyt karkaamaan ja vertailunäyte normaalilla menettelyllä. Eukalyptuslipeälle näyte on otettu pelkästään normaalilla menetelmällä. Kuvassa 9 on esitetty paineistettava näytteenotin.



Kuva 9. Paineistettava näytteenotin.

2.2. Viskositeetinmittausmenetelmä

Tutkittiin 4 erilaisen lipeän viskositeettia Labtiumin Haake RheoStress 6000 with Haake Pressure Cell D100/200 viskometrillä. Kuvassa 10 on esitetty koejärjestely. Lämmitys/kuivatusastiassa (evaporation unit) mustalipeän lämpötila ja kuiva-aine säädetään sopiviksi, jonka jälkeen mustalipeä siirretään paineilman avulla viskometrin mittatilaan. Mittatilan kuorenlämpötila säädetään automaattisesti haluttuun lämpötilaan tietokoneohjelman avulla. Tasaantumisan jälkeen tietokone ajaa viskositeettimittauksen eri leikkausnopeuksilla ja muodostaa viskositeettikäyrän. Viskositeetti perustuu aina viskositeettikäyrään, jolloin yksittäisten mittapisteiden aiheuttama virhe voidaan karsia manuaalisesti hylkäämällä ko. piste.



Kuva 10. Viskometri ja lämmitys/haihdutusastia.

2.3 Koelipeät

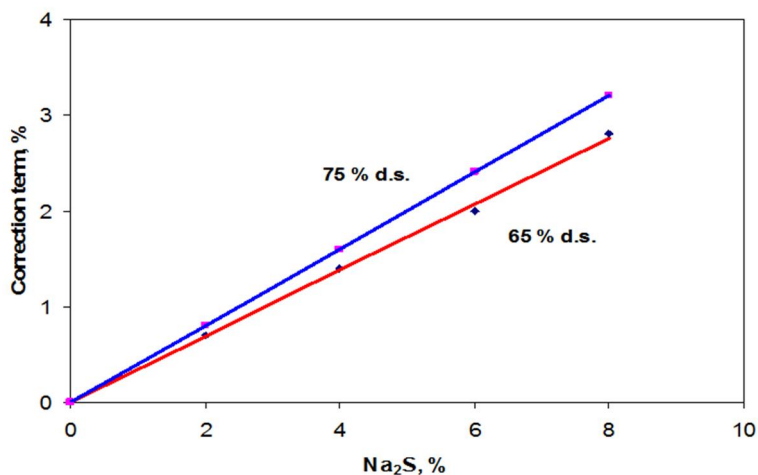
Taulukko 1. Koelipeät

Lipeälaatu	Ruiskutus lämpötila	Kuiva-aine pitoisuus				Kiehumispisteen nousu	
		Tehdas	Lab. normaali	Lab. paineistettu	Teoreettinen		
	°C	%	%	%	%		°C
Havupuu	134.6	75.7	73.7	73.1	74.5		18.3
Lehtipuu	126	70	73.1	71.2	72.1		15
Seka	144	81.8	81.8	82.7	82.7		28
Eukalyptus	-	-	77.8	-			16

16 ↗

Taulukossa 1 on esitetty neljä kuiva-ainepitoisuutta. Ensimmäinen on tehdasinstrumentoinnin antama, toinen perinteisellä näytteenottomenetelmällä otettu mustalipeänäyte ja kolmas on paineistetulla menetelmällä otettu näyte. Neljäs on teoreettinen tapaus, jossa kaikki höyry on karannut näytteestä. Paineistettu näytteenotin alensi kuiva-ainepitoisuutta 0.6 % ja 1.9 % havu- ja lehtipuulipeillä. Sekalipeällä kuiva-ainepitoisuus näytti kohonneen 0.9 %, joka on yllättävä tulos. Eukalyptuslipoelle ei saatu paineistettua näytettä.

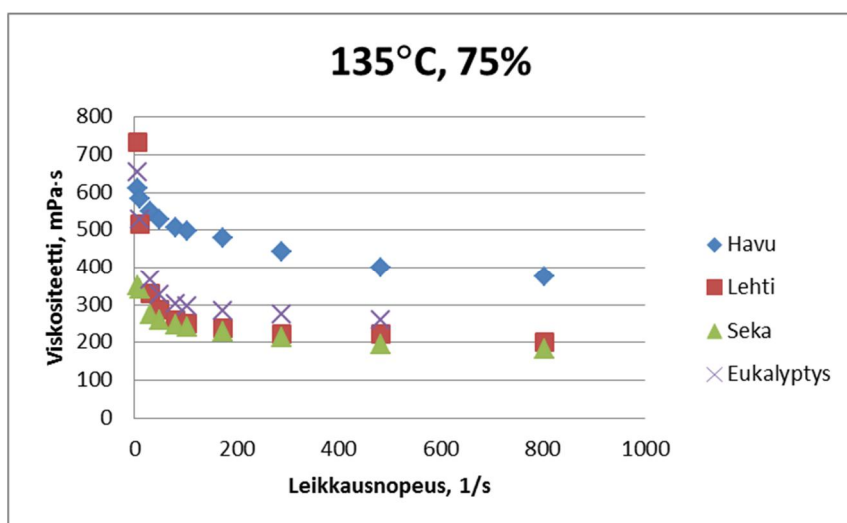
Kuiva-aine on määritetty laboratoriossa menetelmän SCAN-N 22:77 mukaisesti (ns. hiekkamenetelmä). Menetelmän mittausepävarmuus vahvoille mustalipeille on ± 1 %. On kuitenkin huomattava, että yleisesti käytössä olevalla mustalipeän kuiva-ainemenetelmällä (SCAN-N 22) saadaan liian suuria tuloksia, koska sulfidi hapettuu pääasiassa tiosulfaatiksi näytettä kuivattaessa. Ero on riippuvainen sekä näytteen sulfidipitoisuudesta että kuiva-aineesta, kuten kuvassa 11 on esitetty.



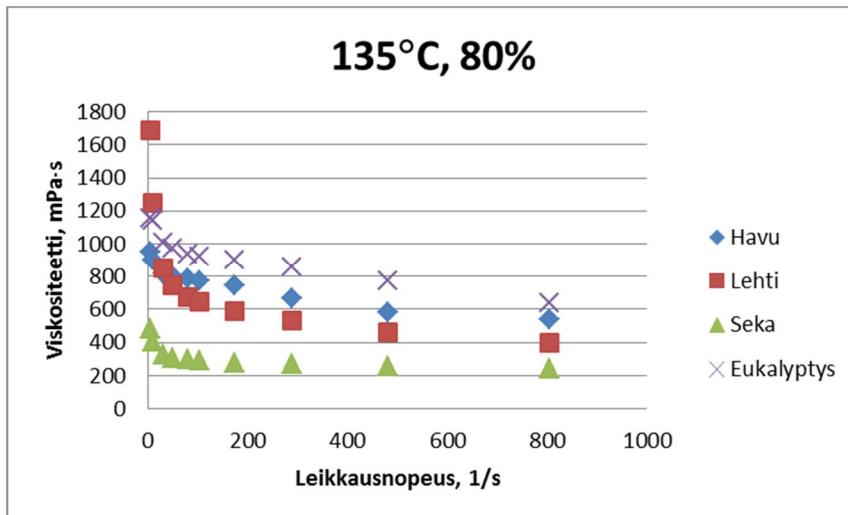
Kuva 11. Teoreettisesti lasketut, sulfidin hapettumisesta johtuvat virheet kuiva-aineen sulfidipitoisuuden funktiona kuiva-ainepitoisuuksilla 65 % ja 75 %.

2.4 Viskositeetit leikkausnopeuden muuttuessa

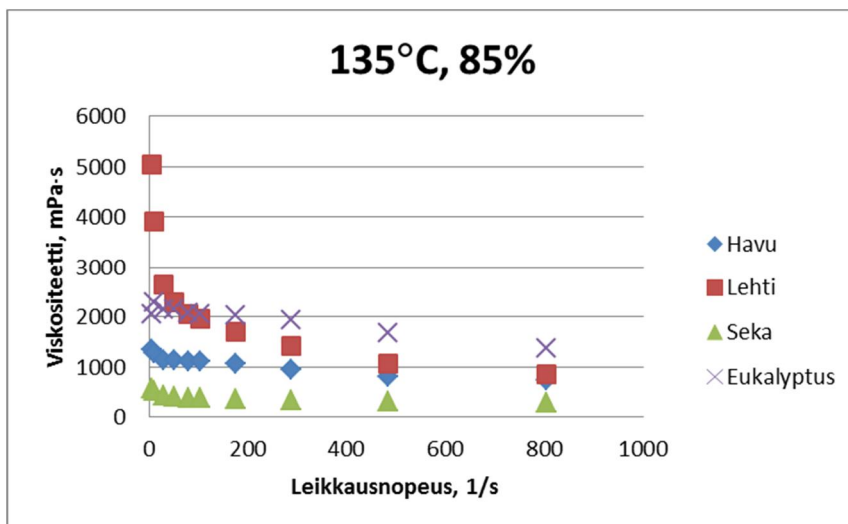
Viskositeetin leikkausnopeuden riippuvuus kolmella kuiva-ainepitoisuudella on esitetty kuvissa 12-14. Kuiva-ainepitoisuudet on redusoitu samaan kuiva-aineeseen mittausdatasta (Liitteet 1-4) vertailun mahdollistamiseksi. Havaitaan, että kaikissa tapauksissa pienillä leikkausnopeuksilla mustalipeä on ei-Newtonilaista. Lehtipuun ja eukalyptuksen viskositeetit muuttuvat eniten pienillä leikkausnopeuksilla, kun kuiva-ainepitoisuus on 75 %. Korkeimmalla kuiva-ainepitoisuudella 85 % muuttuu lehtipuun viskositeetti moninkertaiseksi pienillä leikkausnopeuksilla, kun taas eukalyptuksen viskositeetti kohoaa vain vähän. Havupuulla muutos on pienin, alle 100 %, mutta kuitenkin merkittävä. Yhtenä selittävänä tekijänä voi olla näytteen polysakkaridipitoisuus, joka havu- ja sekalipeillä on alle 2 %, eukalyptuslapeällä 2,6 % ja koivulla 4 %. Näytteiden alkuperäinen mittausdata on esitetty liitteissä 1-5.



Kuva 12. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 75 % kuiva-ainepitoisuudella.

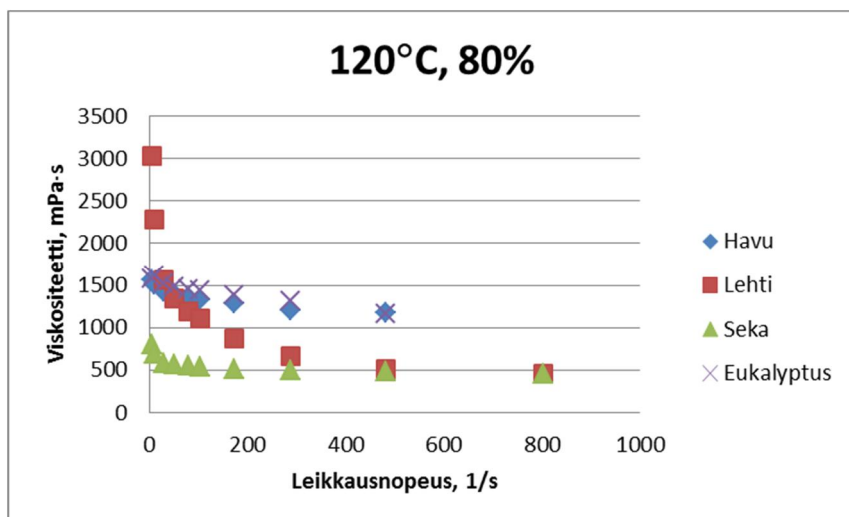


Kuva 13. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 80 % kuiva-ainepitoisuudella.

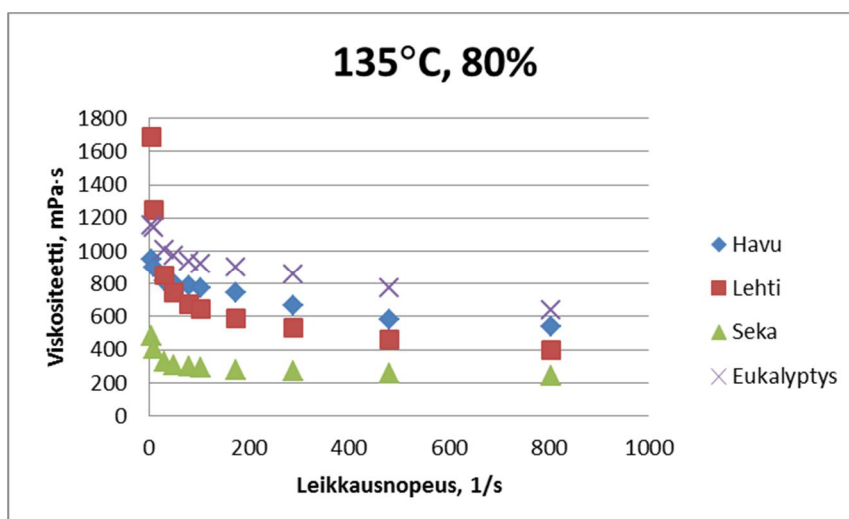


Kuva 14. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 85 % kuiva-ainepitoisuudella.

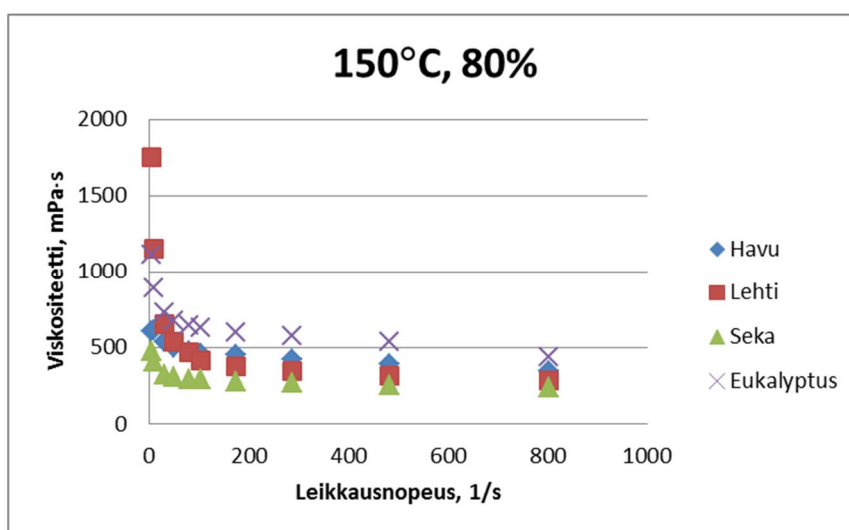
Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuutta eri lämpötiloissa on tutkittu kuvasarjassa 15-17. Lehtipuun viskositeetti muuttuu eniten, 4-6 kertaiseksi, alhaisilla leikkausnopeuksilla ja myös eukalytuksen viskositeetti kasvaa paljon leikkausnopeuden pienentyessä. Havupuun viskositeetti kohoaa vähiten, mutta kuitenkin yli 50 %, leikkausnopeuden pienentyessä arvoon 5 1/s.



Kuva 15. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 120 °C:een lämpötilassa.



Kuva 16. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 135 °C:een lämpötilassa.



Kuva 17. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 150 °C:een lämpötilassa.

Merkillepantavaa on, että kaikilla lipeillä viskositeetti kohosi leikkausnopeuden pienentyessä, joskin alin mitattu leikkausnopeus oli vain 5 1/s. Yhtälössä (5) ei oleteta nollaleikkausnopeudelle

äärellistä viskositeettia, päinvastoin kuin Zaman ja Fricke [5] olettivat polymeereihin perustuvien yhtälöidensä perusteella. Oikeaa yhtälömuotoa ei voi tietää ennen mittauksia nyt toteutettua pienemmillä leikkausnopeuksilla.

Viskositeettiin merkittävästi vaikuttavat polysakkaridipitoisuudet on esitetty liitteessä 5. Korkein polysakkaridipitoisuus on lehtipuulipeällä. Lehtipuu on myös ei-Newtonilaisin yhdessä eukalyptuksen kanssa. Havu- ja sekalipeän polysakkaridipitoisuudet olivat alhaiset.

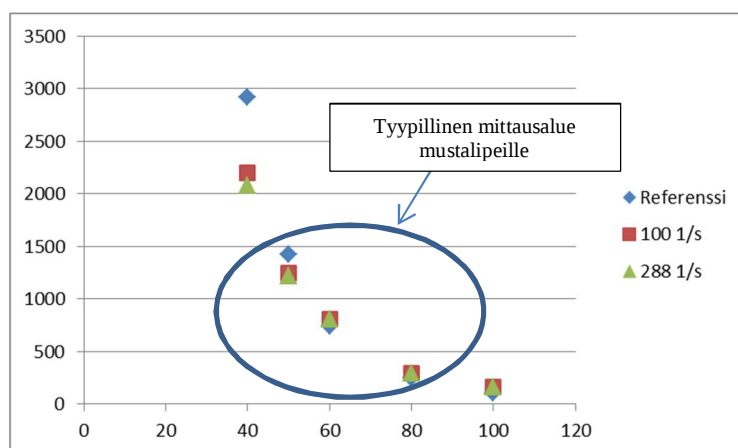
Jäännösalkalipitoisuus lehtipuulipeällä oli 3.2 %. Havu- ja sekalipeän jäännösalkalipitoisuudet olivat 4,6 % ja 4,3 %.

2.5 Viskositeettimittauksen kalibrointi

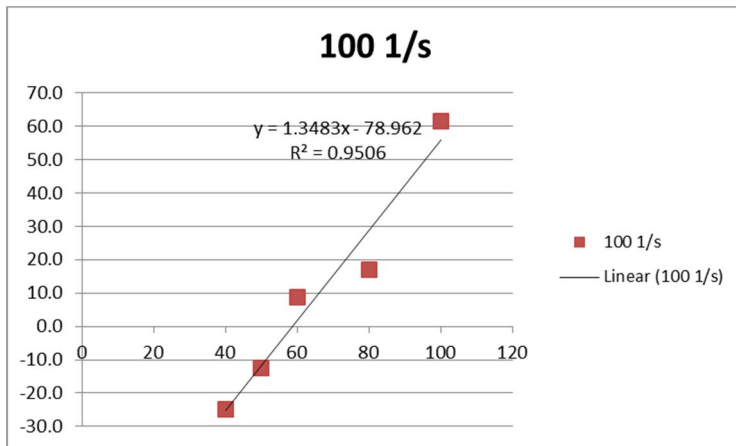
Haake RheoStress 6000 with Haake Pressure Cell D100/200 kalibroitiin käyttäen kalibrointiöljyä ISO 170251 / ISO Guide 34 VISCOSITY AND DENSITY REFERENCE STANDARD N4000. Liitteessä 6 on esitetty kalibrointiöljyn kuvaus tarkemmin. Taulukossa 2 on esitetty kalibroinnin tulos. Kuvassa 18 on esitetty referenssinesteen viskositeetti ja mitatut viskositeetit leikkausnopeuksilla 100 1/s ja 288 1/s. Silmämääräisesti arvioiden mittaustulos seuraa kohtuullisen hyvin referenssinesteen viskositeettia eri lämpötiloissa. Kuvissa 19 ja 20 on esitetty virheen prosentuaalinen suuruus. Virheen suuruus on jokseenkin lineaarisesti riippuvainen lämpötilasta. Koska virhe on merkittävä korkealla ja matalalla viskositeettiä arvolla, ei yritetä etsiä vakioita lipeiden ei-Newtonilaisuuden yhtälöissä 3-6. Labtium on ryhtynyt selvittämään viskometrin valmistajan kanssa syytä lämpötilariippuvaan virheeseen.

Taulukko 2. Viskositeetti lämpötilan muuttuessa. Punaisella merkitty mustalipeille tyypillinen mittausalue

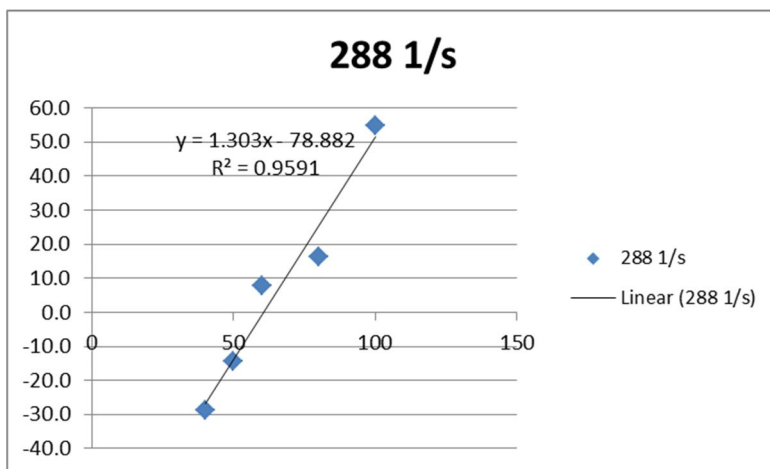
Lämpötila, °C	Sertifioitu arvo mPas	Mitattu arvo, 100 1/s mPas	Mitattu arvo, 288 1/s mPas	Ero 100 1/s mPas	Ero 288 1/s mPas	Ero 100 1/s %	Ero 288 1/s %
40	2921	2195	2080	-726	-841	-24.9	-28.8
50	1423	1245	1218	-178	-205	-12.5	-14.4
60	744.7	810	802	65.3	57.3	8.8	7.7
80	247.6	290	288	42.4	40.4	17.1	16.3
100	102.1	165	158	62.9	55.9	61.6	54.8



Kuva 18. Referenssinesteen ilmoitettu viskositeetti ja kahdella leikkausnopeudella mitattu viskositeetti lämpötilan funktiona.



Kuva 19. Virhe % leikkausnopeudella 100 1/s.



Kuva 20. Virhe % leikkausnopeudella 288 1/s.

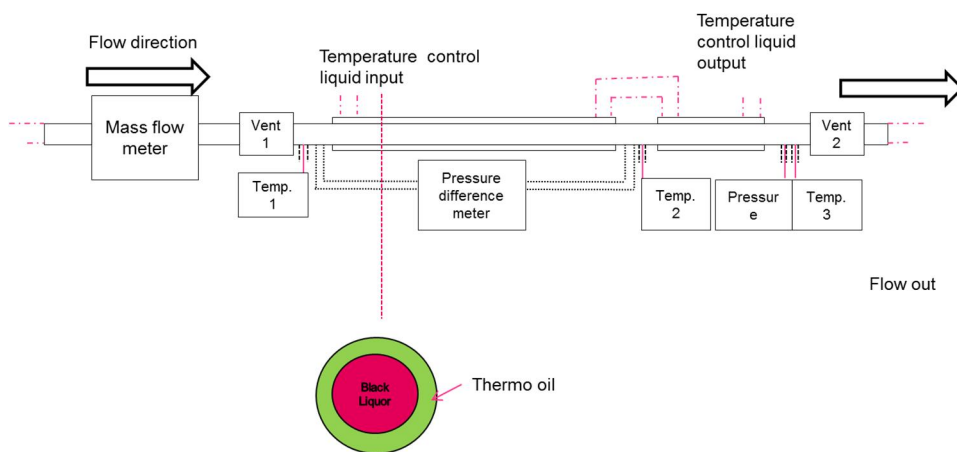
2.6 Kapillaariviskometri

Viskositeetti mitattiin yksinkertaisella kapillaariviskometrillä soodakattilalla. Laitteisto on esitetty kuvassa 21. Mustalipeä otetaan lipeärenkaalta ja johdetaan pienen massavirtamittarin läpi kapillaariviskometriin ja siitä edelleen taustalla näkyvään ruiskutuskammioon.

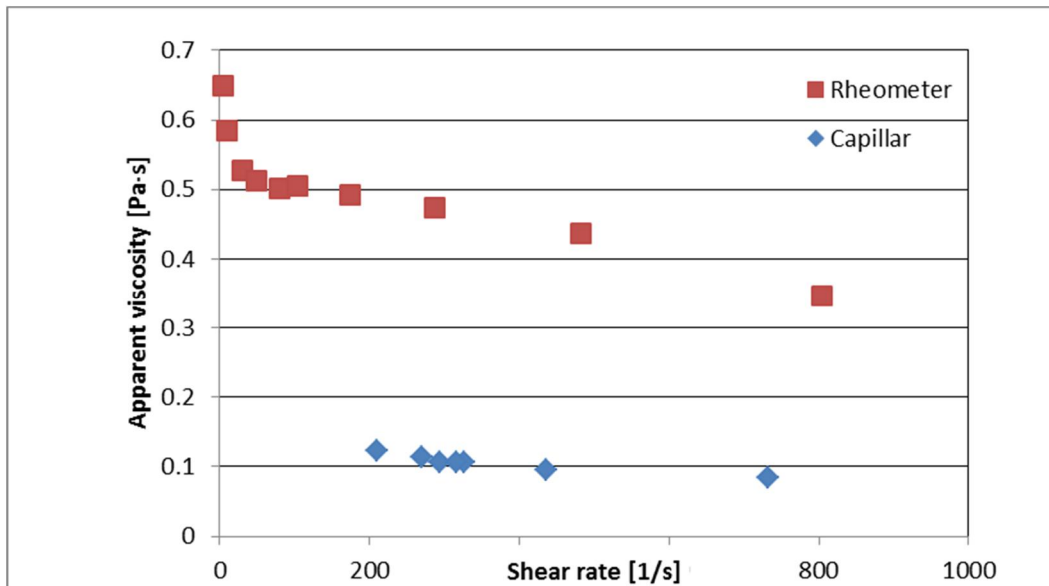
Kuvassa 22 on kuvattu laitteiston periaate. Venttiilien 1 ja 2 avulla säädetään virtausta siten, ettei lipeä pääse kiehumaan. Kaksoisvaippaputkella ja ulommassa putkessa virtaavalla lämmitetyllä termooöljyllä pidetään lipeän lämpötila vakiona. Lämpötila laskee 2-3 °C matkalla lipeärenkaalta koelaitteistolle. Paine-eroanturilla mitattiin mustalipeän paineen muutos koelaitteistossa, jolloin näennäinen viskositeetti voidaan laskea. Kuvassa 23 on esitetty kapillaariviskometrillä mitattu näennäinen viskositeetti leikkausnopeuden muuttuessa ja vastaava tilanne redusoituna HaakeRheometer viskometrin mittaustuloksista. HaakeRheometrin antama viskositeetti on yli kolminkertainen verrattuna kapillaarimittarin tulokseen. Kapillaariviskometrillä ei päästä pieniin leikkausnopeuksiin, alle 200 1/s.



Kuva 21. Koelaitteisto soodakattilalla.



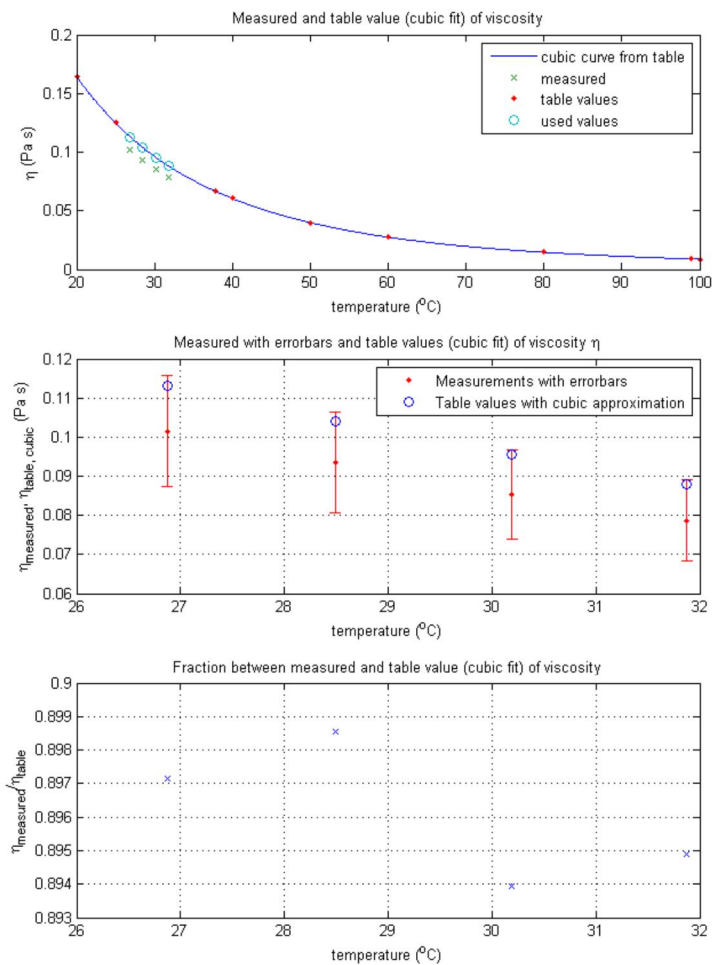
Kuva 22. Kapillaariviskometrin periaatekaavio.



Kuva 23. Näennäinen viskositeetti eri leikkausnopeuksilla mitattuna HaakeRheometrilla ja kapillaariputkella. Havulipeä 73.1 % ja 129 °C.

2.7 Kapillaariviskometrin kalibrointi

Kapillaariviskometri kalibroitiin standardiöljyn ISO 17025 avulla. Liitteessä 7 on esitetty kalibrointiöljyn tiedot tarkemmin. Tarkkuudeksi laboratoriossa saatiin 15 %. Tehtaalla laitetta ei kalibroitu ja mittaukset olivat merkittävästi epätarkempia. Sopivilla massavirroilla laite soveltuu tehdasmittauksiin, mutta laitteen käyttäminen on työlästä ja huolellisuutta vaativaa. Kuvassa 24 on esitetty laboratoriossa suoritetun kalibrointimittauksen tulos eri leikkausnopeuksilla. Kalibrointimittaus on esitetty tarkemmin Jukka Koskenrannan erikoistyössä [16].



Kuva 24. Kapillaariviskometrin kalibroitimittaus laboratoriossa.

3 MUSTALIPEÄN KÄSITTELYN VAIHEET

3.1 Haihdutin

Jos tarkastellaan mustalipeän elinkaarta tehtaalla haihduttimilta lähtien, viskositeetin vaikutus on suurin haihduttamolla loppupäässä ja vaikuttaa olennaisesti valuvan nestekalvon käyttäytymiseen sekä lämmön- ja aineensiirron osalta että likaantumisen kannalta. Leikkausnopeudet ovat pieniä, joten mustalipeän ei-Newtonilaisuus voi haihduttimen viimeisissä vaiheissa olla merkitsevää.

3.2 Pumput

Viskositeetti vaikuttaa myös pumppujen ja sekoittimien vaatimaan tehoon sekä virtaukseen putkistoissa. Pumpuissa leikkausnopeudet ovat suuria eikä ei-Newtonilaisuus siten ole oleellista pumpun toiminnalle.

3.3 Putkistot

Putkistot on mitoitettu suuriksi, jota painehäviö olisi alhainen. Esimerkiksi mustalipeää pumpataan soodakattilalle putkissa, joiden sisähalkaisija on 110 mm. Massavirta on esimerkiksi 60 l/s sisältäen

takaisinkieppätykseen menevän osuuden. Leikkausnopeudeksi saadaan noin 500 1/s. Näennäinen viskositeetti ei muutu merkittävästi ei-Newtonilaisuuden takia.

3.4 Suutinputki

Putkistoissa ja juuri ennen ruiskua mustalipeän paine on korkeampi kuin sen kiehumispaine, eikä kiehumista siis voi tapahtua. Juuri ennen suuttimen ulostuloa aukkoa (0-20 cm) alkaa kiehumisen paineen laskiessa riittävän alas. Tällöin mustalipeän kuiva-ainepitoisuus kohoaa kiehumista vastaavan kuiva-aine muutoksen verran ja samalla mustalipeän viskositeetti kohoaa hiukan.

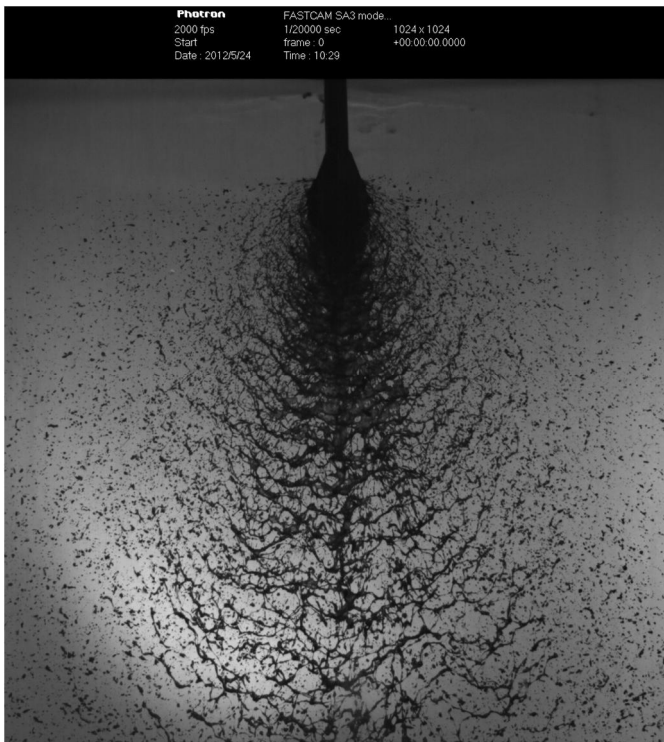
Suutinputkessa virtausnopeudet ovat muutamia metrejä sekunnissa ja vastaavat leikkausnopeudet paljon yli 100 1/s. Suutinputkessa ei-Newtonilaisuus ei siis vaikuta merkittävästi.

3.5 Lusikka

Lusikalla ja juuri ennen lusikkaa virtausnopeudet ja leikkausnopeudet ovat suuria verrattuna virtauksen poikkipinta-alaan. Ei-Newtonilaisuus ei ole oleellista näennäisen viskositeetin arvolle.

3.6 Mustalipeäkalvo, rihmat ja pisarat

Kuvassa 25 on esitetty kalvon muodostuminen heti lusikan jälkeen. Kun mustalipeä kalvo on jättänyt lusikan, pienevät leikkausta aiheuttavat voimat. Samalla viskositeetti kohoaa, jos mustalipeä käyttäytyy ei-Newtonilaisesti, kuten mittaukset osoittivat pienille leikkausnopeuksille.



Kuva 25. Mustalipeäkalvo, rihmat ja pisarat heti suuttimen jälkeen koeruiskutuskammiossa kuvattuna.

Viskositeetin kohoaminen jatkuu suuttimen ulkopuolella tulipesässä. Mustalipeän sisältämä paineistettu höyry pullistaa ja rikkoo syntyvää mustalipeäkalvoa ja siitä muodostuvia rihmoja ja pisaroita. Kuiva-aine pitoisuus etenkin kalvon, rihmojen ja pisaroiden pinnalla laskee.

Samanaikaisesti leikkausnopeus pienenee, kun leikkausta aiheuttavat voimat pienenevät ja viskositeetti kasvaa. Tässä tilanteessa mustalipeän ei-Newtonilaiset ominaisuudet ovat voimakkaimmillaan ja vaikuttavat pisaroiden kehittymiseen, kuivumiseen ja palamiseen oleellisesti.

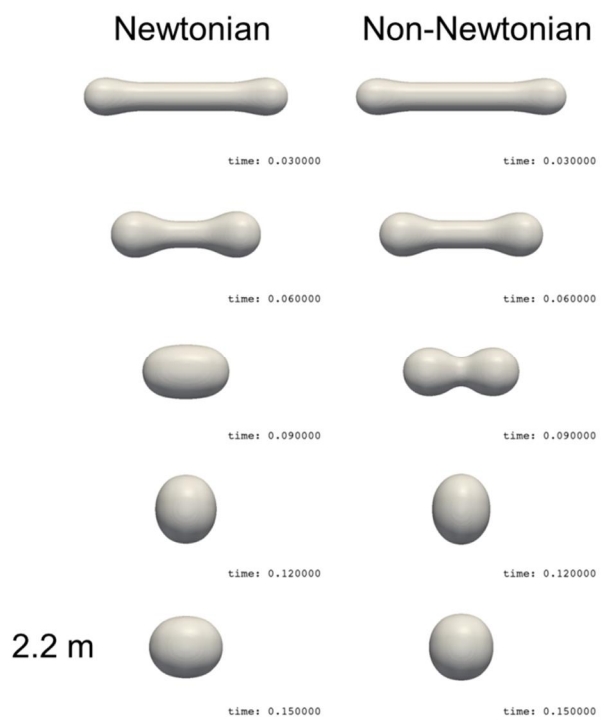
4 PISARAN MUODONMUUTOS

4.1 Simulointi OpenFoam-ohjelmalla

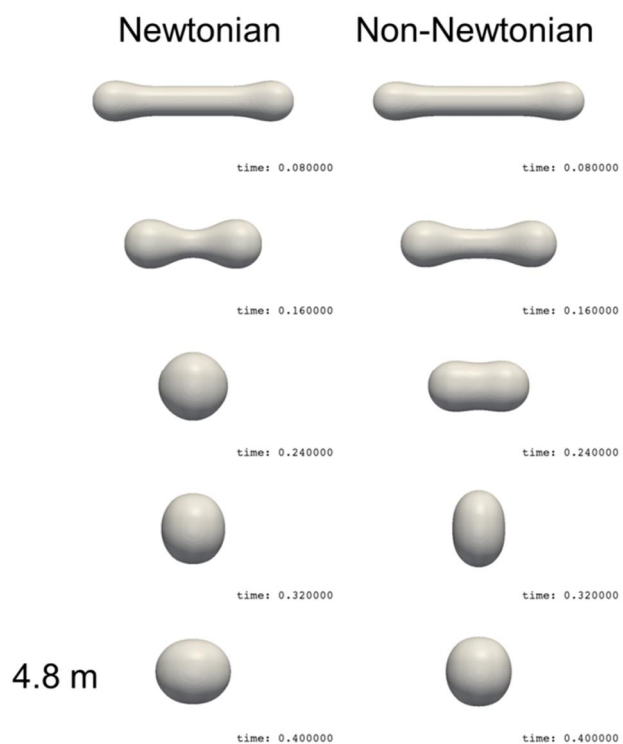
Käytettiin ANSYS FLUENT ohjelmaa pisaroitumisen laskentaan, vapaan pinnan laskenta, 3D kuvaus. Kärnän ja Järvisen [17] laskennassa 1 mm, 3 mm ja 8 mm pisarat venytettiin 8:1 sylintereiksi ja päästettiin vapaaksi ja annettiin pintajännityksen vetää ne kokoon. Ei-Newtonilaisen lipeän viskositeetin oletettiin olevan suurella leikkausnopeudella 300 mPa·s ja Newtonilaisen lipeän 300 mPa·s. Kuvasarjassa 26-28 on esitetty tuloksia muodonmuutosnopeudesta.

Ei-Newtonilaisuus hidastaa esimerkkitapauksessa oleellisesti muodonmuutosta. Tämän seurauksena palaminen olisi nopeampaa ja pisaroiden hidastuvuus suurempi kuin Newtonilaisen nesteen samassa tilanteessa. Ei-Newtonilaisen lipeän pisarat päätyisivät siis eri kohtaan keossa ja niiden hiilipitoisuus poikkeaisi Newtonilaisen lipeän hiilipitoisuudesta keon pinnalla.

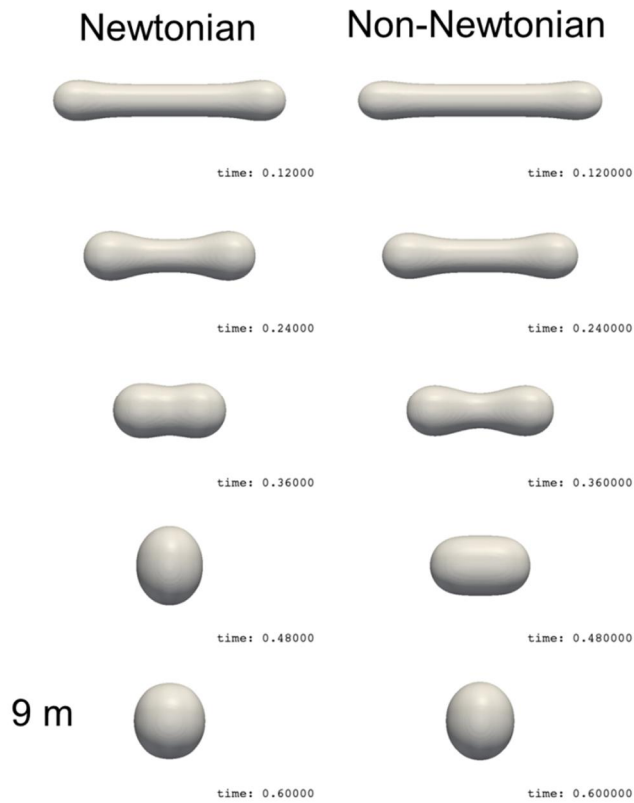
Laskennassa on huomioitu pelkästään viskositeetin ja pintajännityksen vaikutus muodon muutokseen. Kuvassa 29 on esitetty lisäksi muodonmuutos eri ajanhetkinä 8 mm:n pisaralle. Todellisuudessa pisanan lämpötila, kuiva-ainepitoisuus ja muoto muuttuisivat tulipesässä. Etenkin höyryn vapautuminen rihmoista ja pisaroista sekä pintajännityksen väärä arvo voivat vaikuttaa merkittävästi pisaroiden muotoon, lentorataan ja palamiseen. Ilman huolellista simulointia tai kokeellista mittausta, on vaikea sanoa kuinka suuri vaikutus ei-Newtonilaisuudella on soodakattilan toimintaan.



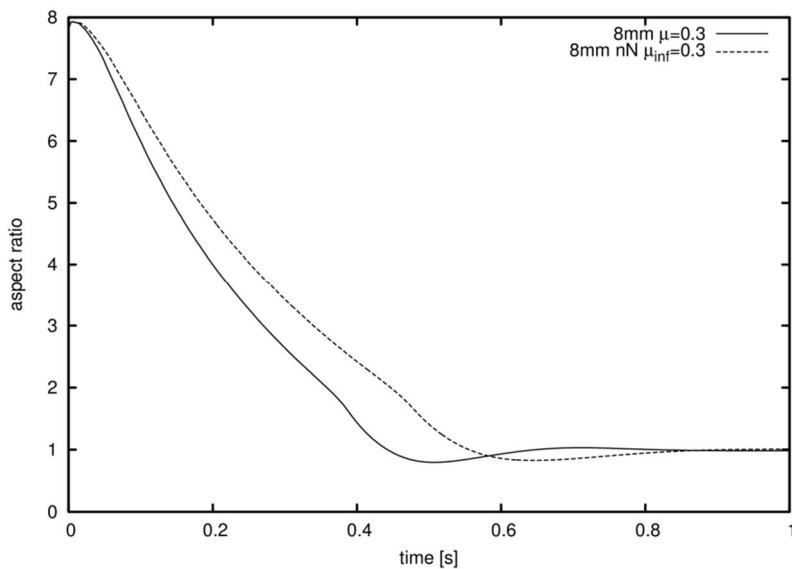
Kuva 26. 1 mm pisarat, 300 mPa·s, 0-0.15 s.



Kuva 27. 3 mm pisarat, 300 mPa·s, 0-0.4 s.



Kuva 28. 8 mm pisarat, 300 mPa·s, 0-0.6 s.



Kuva 29. Newtonilaisen ja ei-Newtonilaisen 8 mm:n pisaran muodonmuutos.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

5.1 Ei-Newtonilainen viskositeetti

Pienillä leikkausnopeuksilla, alle 50 1/s, ovat kaikki tutkitut lipeät ei-Newtonilaisia, pseudoplastisia. Viskositeetti kohoaa ja ei-Newtonilaisuus lisääntyy, kun mustalipeän lämpötilaa

alennetaan tai kuiva-ainepitoisuutta kohotetaan. Kirjallisuuden perusteella viskoelastisuus ei ole merkittävää mustalipeälle käytetyissä lämpötiloissa ja kuiva-ainepitoisuuksilla.

5.2 Merkitys soodakattilan toimintaan

Alhaisilla kuiva-ainepitoisuuksilla ei-Newtonilaisuus ei vaikuta haihduttimien toimintaan. Haihdutinsarjan loppupäässä korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla ei-Newtonilaisuus voi vaikuttaa haihduttimen toimintaan. Pumpuissa leikkausnopeudet ovat korkeita, joten ei-Newtonilaisuuden merkitys on vähäistä. Putkistoissa ei-Newtonilaisuus voi alentaa hiukan näennäistä viskositeettia. Mustalipeän siirtoputket on takaisinkierätyksineen mitoitettu niin, että leikkausnopeus on tasaisen viskositeetin alueella eikä viskositeetti siis alene. Myös suutinputkessa ja lusikalla leikkausnopeudet ovat suuria, eikä ei-Newtonilaisuutta tarvitse huomioida.

Lusikan jälkeen tilanne on erilainen. Mustalipeäkalvon ja pisaroiden ympärillä leikkausvoimat ja leikkausnopeudet ovat pieniä ja ei-Newtonilaisuus korottaa viskositeettia. Viskositeettia lisää myös kalvon, rihmojen ja pintojen kuivuminen tulipesäolosuhteiden takia. Rihmojen ja pisaroiden muodonmuutokset hidastuvat, jolloin pisaroiden lentoradat lyhenevät ja samalla kuivuminen ja palaminen tehostuvat rihmojen pisaroita suuremman pinta-alan takia. Tämä vaikuttaa keon muotoon ja koostumukseen sekä intensiivisimmän palamisen sijaintiin tulipesässä.

Tutkijoille, jotka kehittävät soodakattilan ruiskutusta tai haihduttimia, havainnot mustalipeän ei-Newtonilaisista ominaisuuksista ovat tärkeitä. Näiden tulosten pohjalta voidaan kehittää tarkempia pisaroitumis- ja ruiskunmalleja sekä tehokkaampia haihduttimia.

5.3 Pohdintaa tulosten hyödyntämisideoista

Tulokset ovat uusia ja mielenkiintoisia. Pienillä leikkausnopeuksilla korkeakuiva-aineinen mustalipeä on ei-Newtonilaista jopa käytetyillä korkeilla lämpötiloilla. Suurilla leikkausnopeuksilla mustalipeä käyttäytyy Newtonilaisen nesteen tavoin normaalisti käytetyillä kuiva-ainepitoisuuksilla ja lämpötiloilla.

Pumpuissa, putkistoissa ja suuttimissa mustalipeä käyttäytyy Newtonilaisen nesteen tavoin. Ruiskutuksen jälkeen tulipesässä leikkausnopeudet ovat pieniä ja mustalipeä tämän takia ei-Newtonilaista. Pelkän ei-Newtonilaisuuden huomioiminen pisaran muodonmuutokseen on tehtävissä luvussa neljä esitetyllä tavalla. Tulipesässä muodostuneiden rihmojen ja pisaroiden muodon muutoksen laskeminen on vaikeaa, koska samanaikaisesti mustalipeä kokee höyrynkuplien laajenemisen ja höyryn vapautumisen, tulipesäsäteilyn kuivattavan vaikutuksen ja tulipesän kuumat kaasuvirtaukset. Mittaus- ja laskentamenetelmiä pisaroiden todelliselle käyttäytymiselle tulipesässä pitäisi kehittää, jotta tulipesän käyttäytymistä voitaisiin luotettavasti ennustaa. Aiempiin laskelmiin nähden pisaroiden muodonmuutos on todellisille ei-Newtonilaisille pisaroille hitaampaa, kuin Newtonilainen viskositeetti antaa olettaa. Oletettavasti viskositeetin kasvaessa lämpötilaa tulisi hiukan kohottaa, jotta ruiskutus- ja polttamisolosuhteet pysyisivät ennallaan. Samanaikaisesti pitäisi huomioida ruiskutuslämpötilan ja kiehumispisteen välinen lämpötilaero, joka vaikuttaa suihkun nopeuteen ja pisarakokoon. Täydellisessä optimoinnissa huomioitaisiin mm. tarvittava uusi ruikutuskulma ja uudelle tilanteelle optimoitu ilmanjako.

Tutkimuksessa käytetyn on-line viskometrin tarkkuudeksi arvioitiin laboratoriossa huoneenlämpöisellä kalibrointinesteellä 15 %. Tehtaalla tarkkuus on huonompi, koska lämpötilan ja virtauksen säätö ovat vaikeampia. Laitteen asettelu ja virittely vaati paljon etukäteisvalmisteluja. Kapillaariviskometrissa olisi kuitenkin kehitettävissä jatkuvatoiminen mittalaite. Laitetta voitaisiin

käyttää esimerkiksi ruiskutuksen ohjaukseen, jolloin voitaisiin reagoida viskositeettimuutoksiin jo ennen keossa tai palamisessa havaittuja muutoksia. Samansuuntaista tietoa syntyy kuiva-ainemittauksella, mutta aina kuiva-ainepitoisuus ei ennusta viskositeettia tarkasti, esimerkiksi suolan lisäyksen, puulaadun, jäännösalkalin muutoksen tai muun prosessimuutoksen yhteydessä. On myös mahdollista, että viskositeetin mittaaminen jälkikäteen laboratoriossa johtaa erilaiseen lopputulokseen, kuin viskositeetin mittaaminen jatkuvatoimisesti tehtaalla. Mustalipeän jäähdyttäminen ja laboratoriossa tapahtuva uudelleen lämmittäminen ja näytteenkäsittely voivat vaikuttaa mustalipeän mitattaviin ominaisuuksiin.

Useammasta erikokoisesta putkesta koostuvalla kapillaarityyppisellä viskometrillä voitaisiin tutkia ruiskutettavan mustalipeän ei-Newtonilaisuutta jatkuvatoimisesti. Tällöin välttyttäisiin näytteenkäsittelystä aiheutuvalta viiveeltä ja mahdollisilta muutoksilta mustalipeässä. Toisaalta kapillaariviskometrin tarkkuus huononee pienillä leikkausnopeuksilla, joten pisaroitumisen kannalta mittaamisen tarkkuus on ongelmallista. Ei-Newtonilaisuus liittyy ligniinin ja polysakkaridien pitoisuuksiin, joten mahdollisesti liuosten ei-Newtonilaisuutta voitaisiin käyttää näiden pitoisuuksien määrittämiseen.

Normaalisti näytteenotto tapahtuu paineistamattomaan astiaan, jolloin osa mustalipeän höyrystä pääse karkaamaan. Nyt testattu paineistettu näytteenotin vangitsi kaiken höyryn näytteen sisään myöhempää kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten. Havu- ja lehtipuulipeän tapauksessa normaalin näytteenottotavan kuiva-ainepitoisuus kohosi 0,6 ja 1,9 prosenttiyksikköä, kun se olisi voinut kohota teoreettisesti maksimissaan 1,4 ja 0,9 prosenttiyksikköä. Sekalipeällä normaalin näytteenottotavan kuiva-ainepitoisuus oli alentunut 0,9 prosenttiyksikköä, kun se olisi voinut kohota maksimissaan 1,5 prosenttiyksikköä. Osa tuloksista viittaa virheeseen näytteenoton tai käsittelyn jossain vaiheessa. Kuten aiemmin on jo mainittu, käytetyn kuiva-ainemenetelmän (SCAN-N 22:77, ns. hiekkamenetelmä) mittauserävarmuus (95 % luottamustasolla) on ± 1 %.

Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on tärkeä suure, koska monet muut mustalipeän ominaisuudet, kuten kiehumapisteennousu ja viskositeetti esitetään kuiva-aineen funktiona. Yhden prosenttiyksikön virhe vaikuttaa kuiva-aineeltaan 80 % olevan mustalipeän kiehumapisteeseen 1 °C ja viskositeettiin enimmillään jopa yli 30 %. Ruiskutuksen ja pisaroitumisen kannalta erot ovat merkityksellisiä. Kuiva-aineen ollessa tätä korkeampi, yhden prosenttiyksikön epätarkkuus vaikuttaa vielä enemmän. Koska kaikki aiemmat kuiva-aineen määritykset on tehty normaalilla menettelyllä, jossa osa höyrystä karkaa, on jatkossakin perusteltua käyttää vanhaa näytteenottomenetelmää. Samalla vältetään uuden paineistetun menetelmän aiheuttamat lisäkustannukset.

5.4 Jatkotutkimus

Varmistetaan Haake RheoStress 6000 viskometrin toiminta mustalipeälle soveltuviissa lämpötiloissa. Kalibroinnin yhteydessä mitattu viskositeetti etenkin korkeissa lämpötiloissa vaikutti seuraavan huonosti kalibrointiöljyn viskositeettia. Toisaalta korkeassa lämpötilassa kalibrointiöljyn viskositeetti oli melko alhainen (n. 100 mPas), sillä nykyisin tyypillisesti mustalipeiden merkittävä mittausalue on 200-1000 mPas.

Pisaroitumiseen ja haihduttimen viimeisissä vaiheissa leikkausnopeudet ovat pieniä ja ei-Newtonilaisuus vaikuttaa merkittävästi. Viskositeettiä ei mitattu alle 5 1/s leikkausnopeuksille. Ei tiedetä, kasvaisiko viskositeetti äärettömiin pienillä leikkausnopeuksilla vai olisiko viskositeetille olemassa vakioarvo pienillä leikkausnopeuksilla. Tällainen vakioarvo (eli nollaviskositeetti) esiintyy polymeereillä pienillä leikkausnopeuksilla. Mustalipeän käyttäytyminen erittäin pienillä leikkausnopeuksilla pitäisi selvittää.

Ligniinin molekyylipaino olisi hyvä mitata liittyen tutkittaviin mustalipeisiin. Molekyylipaino, varsinkin ligniinin suurimolekyylinen osuus (HMML), liittyy olennaisesti viskositeettiin ja etenkin ei-Newtonilaiseen viskositeettiin.

Viskoelastisuutta ei tämän tutkimuksen yhteydessä tutkittu. Kirjallisuuden perusteella viskoelastisuutta esiintyy Zaman ja Fricke [13] mukaan alle 85 °C lämpötiloissa, mutta ei yli 120 °C lämpötiloissa. Mustalipeälle aihetta ei ole tutkittu merkittävästi, vaikka esimerkiksi polymeereilla viskoelastisuus on tärkeä suure.

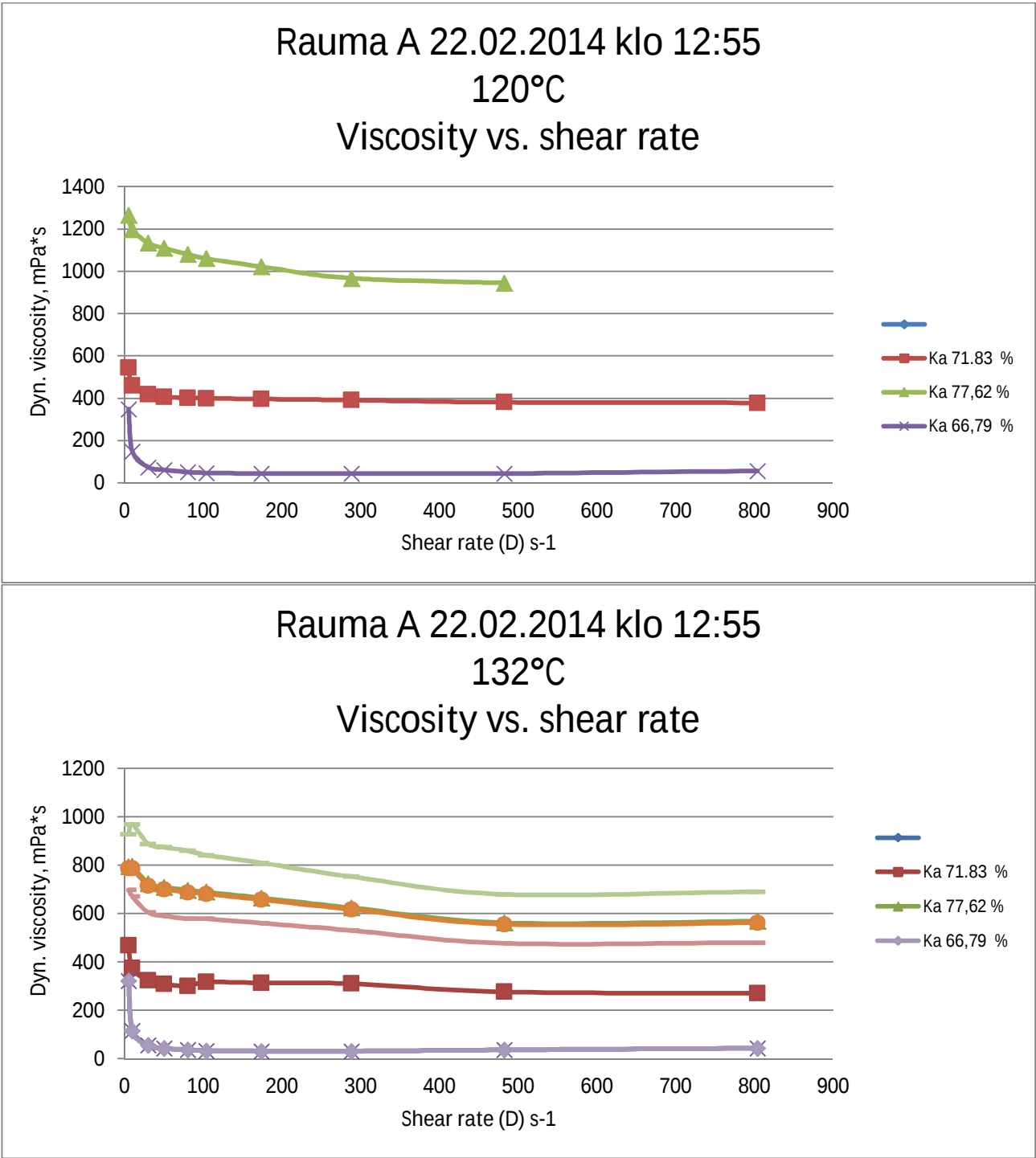
Pisaran muodonmuutoksen mallinnusta on jatkettava OpenFoam-ohjelmalla. Mallia voidaan validoida kokeellisesti esim. ei-Newtonilaisen ksanttaaniseoksen avulla. Viritetään ksanttaanirihma pysty- tai vaakasuuntaisesti, jolloin voidaan kuvata rihman kasaan vetäytyminen hallitusti katkaistulle rihmalle. Vaikka tilanne ei kuvaa mustalipeäpisaraa tulipesässä, on mallin validointi yksi askel mustalipeäpisaran tulipesäkäyttäytymisen ymmärtämisessä. Pisaroitumisen, kuivumisen ja palamisen todellinen eteneminen tulipesäolosuhteissa on selvitettävä. Yhdistämällä pisaran käyttäytymisen mallintaminen ja kuvaukset tulipesässä hallituissa olosuhteissa mahdollistavat tulevaisuudessa entistä paremman pisaroiden palamisen, keon muodostumisen ja likaantumisen hallinnan tulipesässä.

LÄHDELUETTELO

1. Chhabra, R.P. Richardson, J.F.. (2008). Non-Newtonian Flow and Applied Rheology - Engineering Applications (2nd Edition). Elsevier.
2. Fricke, A., L., Zaman, A., A., A Comprehensive Program to Develop Correlations for Physical Properties of Kraft Black Liquor, Final Report, The University of Florida, May 1998.
3. Söderhjelm, Liva, Factors Affecting the Viscosity of Strong Black Liquor, Appita Journal 41(1988):5, 389-392.
4. Söderhjelm, L., Viscosity of Strong Black Liquor from Birch, Paper and Timber, vol 70, 1988, 348-355.
5. Zaman A. A., Fricke A. L., Viscosity of Black Liquor up to 130°C and 84% Solids, AIChE Proceedings, 1991Forest Products Symp., pp. 59-77 (1991).
6. Yang R., Chen K., Liu Y. Chen Q., Shear-Thinning Properties of Non-Wood Kraft Pulping Waste Liquor, J. Cent. South Univ. Technol. (2007)s1-0522-04.
7. Söderhjelm, L., Characterization of Kraft Black Liquor with Respect to Evaporation and Combustion, Dissertation, Helsinki University of Technology, Laboratory of Pulping Technology, Helsinki, 1998.
8. Wight, M., Co, A., Fricke, A.L., Viscosity of Black Liquor by Cone and Plate and Parallel Disk Viscometry, AIChE Symposium Series: 77(207), 9-12 (1981).
9. Haavisto, S., Salmela, J., Järvinen, M., Kankkunen, A., Koponen, A., Application Of Ultrasound Velocity Profiling For Measuring Flow Behavior Inside Black Liquor Nozzles, International Chemical Recovery Conference, Tampere, Tampere-Talo, Finland, 8-13 June, 2014. Helsinki 2014, Finnish Recovery Boiler Committee, 2014, pp. 271-278.
10. Zaman A. A., Fricke A. L., Correlations for Viscosity of Kraft Black Liquors at Low Solids Concentrations. AIChE Journal, Vol. 40, No. 1, 1994, 187-192.
11. Miikkulainen, P., Spray Formation of High Dry Solids Black Liquor in Recovery Boiler Furnaces, Dissertation, Department of Mechanical Engineering, Helsinki University of Technology, 2006.
12. Söderhjelm, L., Viscosity of Strong Black Liquor, Paperi ja Puu, 68 (1986):9, 642-652.
13. Zaman, A. A., Fricke, A. L., Viscoelastic Properties of High Solids Softwood Kraft Black Liquors, Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34 (1), pp 382-391.
14. Järvinen, M., Kankkunen, A., Virtanen, R., Miikkulainen, P., Heikkilä, V.P, A One-Dimensional 2-Phase Flow Model and Experimental Validation for a Flashing Viscous Liquid in a Splash Plate Nozzle, Atomization and Sprays, to be published 2015.

15. Adams, T.N, Frederick, J.M., Grace, T.M., Hupa, M., Iisa, K., Jones, A.K, Tran, H., Kraft Recovery Boilers, Tappi Press, Atlanta, 1997.
16. Koskenranta J., Calibration of Black Liquor Viscometer, 15 June, 2014, Aalto University, School of Engineering, Department of Energy.
17. Kärnä, A., Järvinen, M., Kankkunen, A., CFD Modeling and Experiments of Droplet Formation of Non-Newtonian Liquids, to be submitted 2015

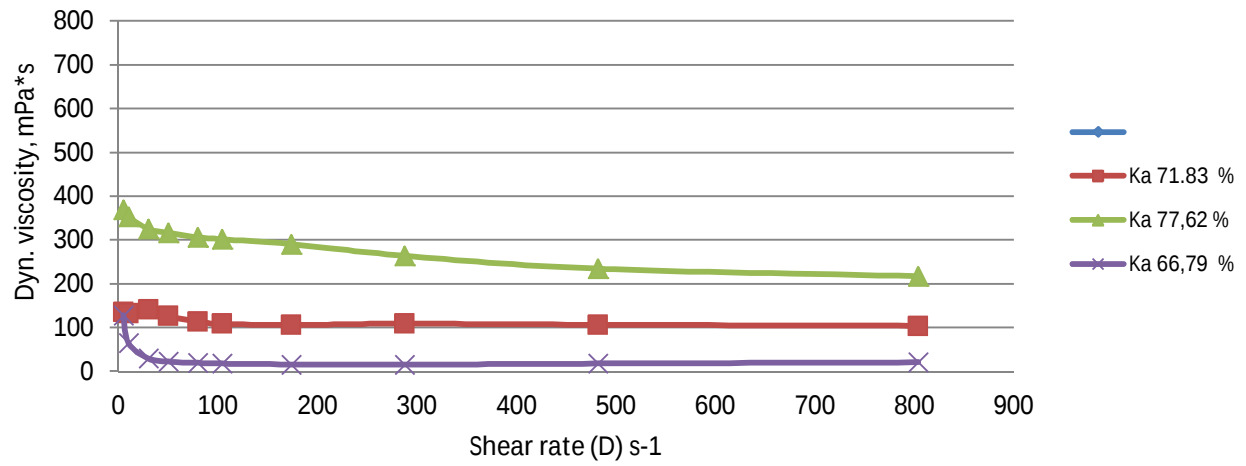
Liite1 Havulipeän viskositeettikäyrät



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

135°C Corrected

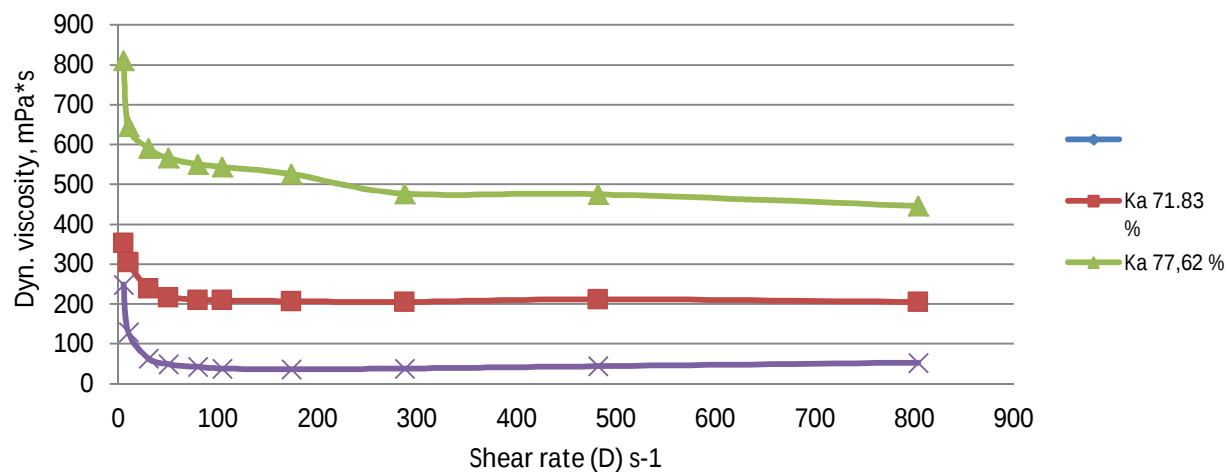
Viscosity vs. shear rate



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

140°C

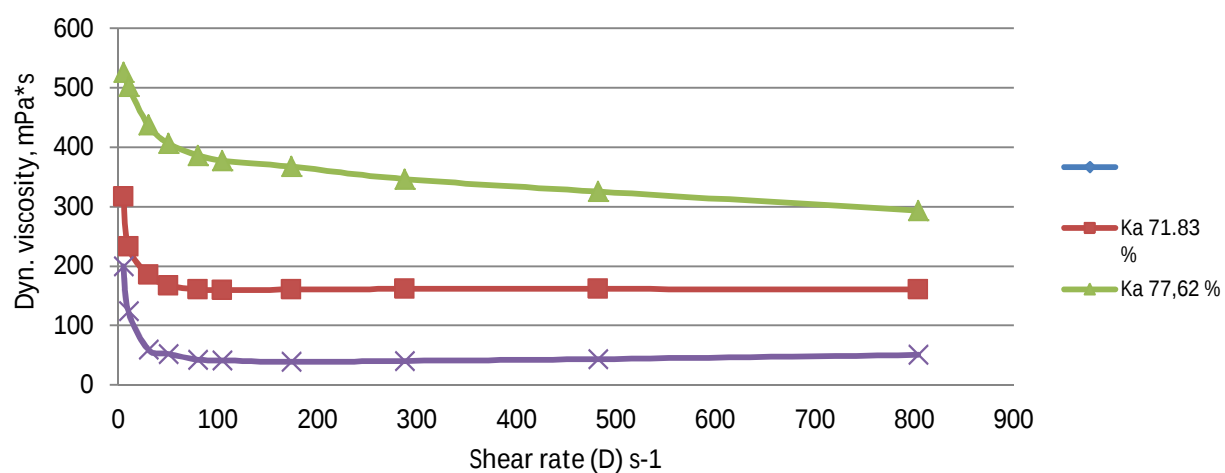
Viscosity vs. shear rate



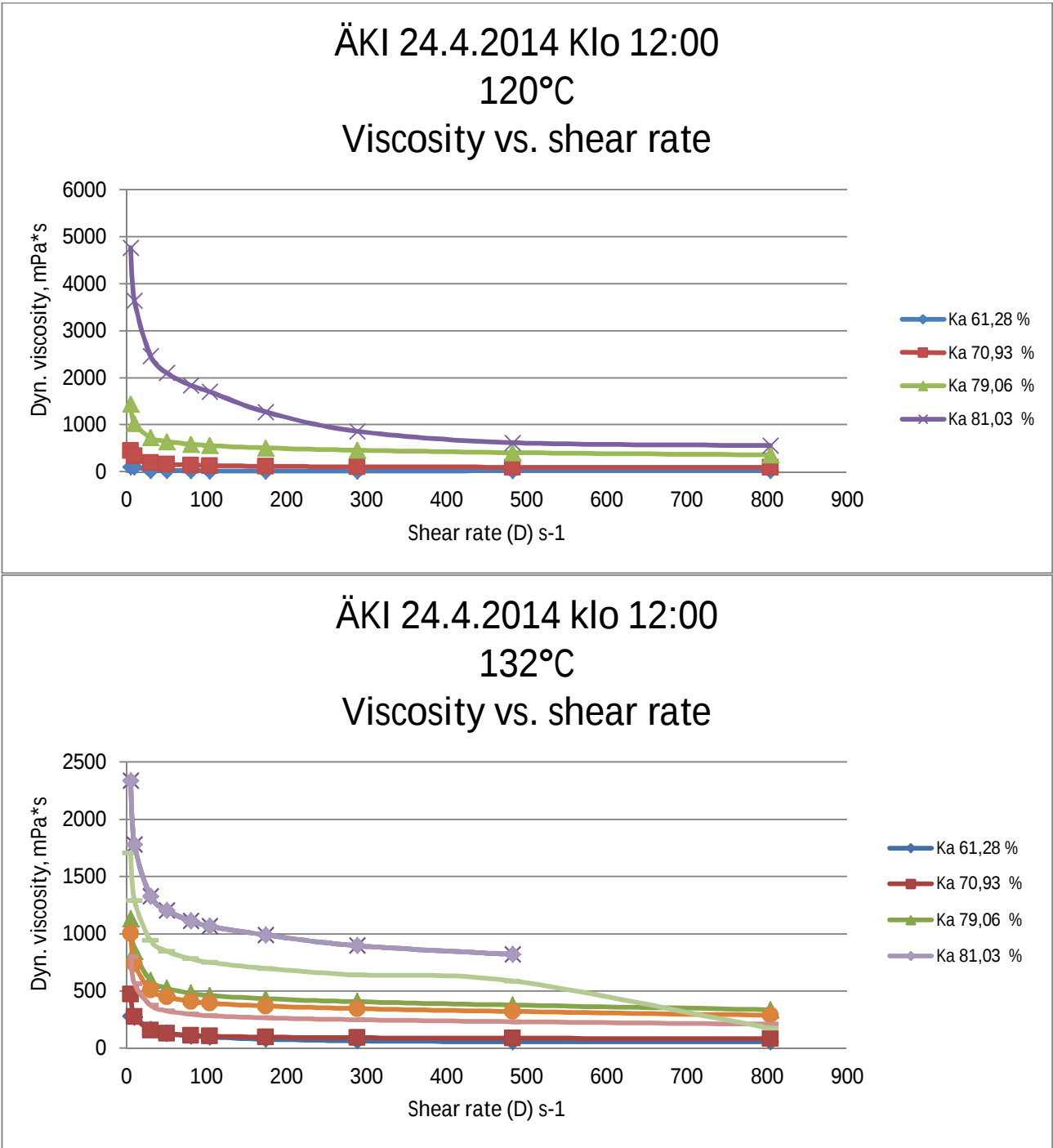
Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

150°C

Viscosity vs. shear rate

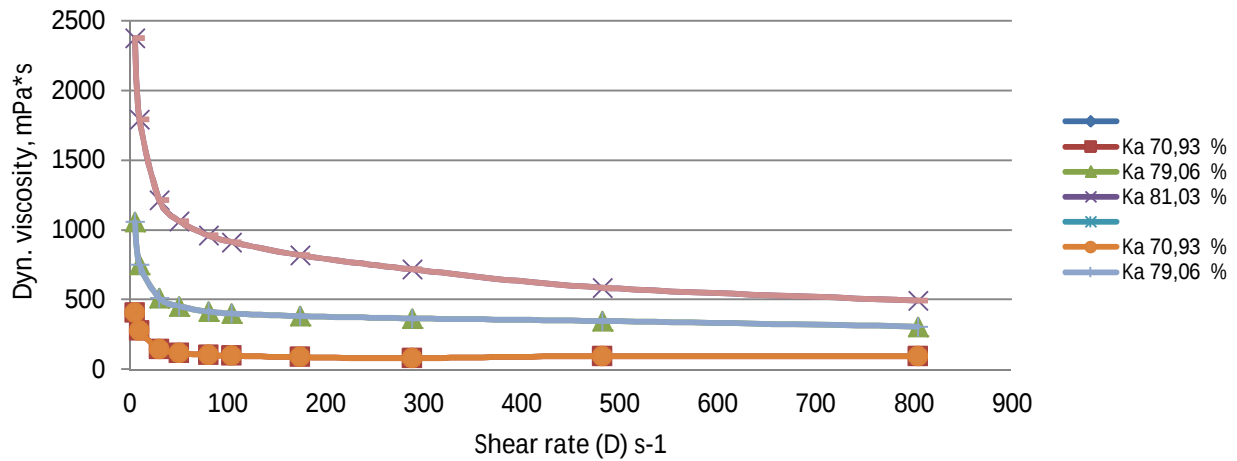


Liite 2 Lehtipuulipeän viskositeettikäyrät



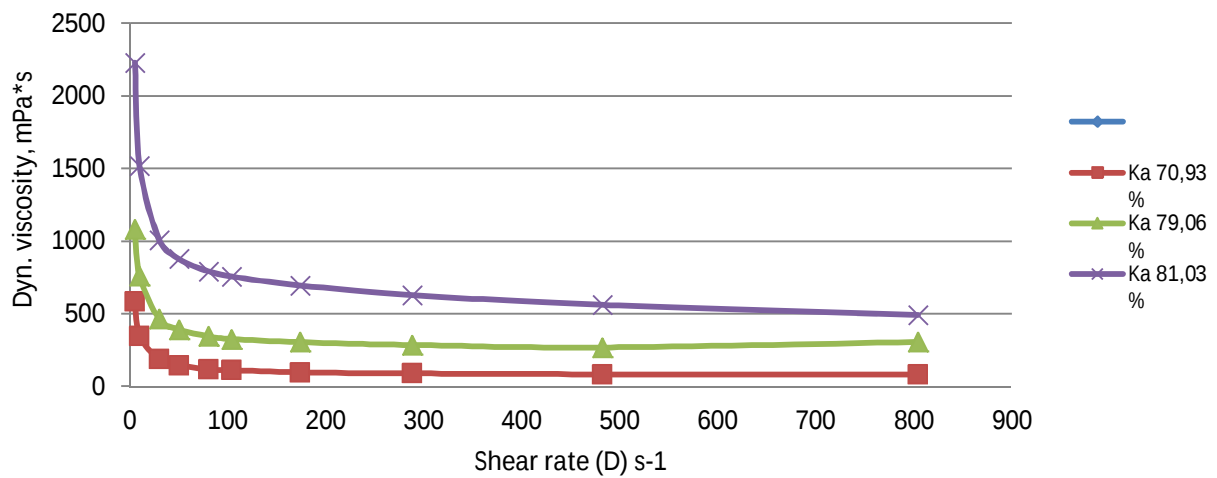
ÄKI 24.4.2014 Klo 12:00
135°C

Viscosity vs. shear rate



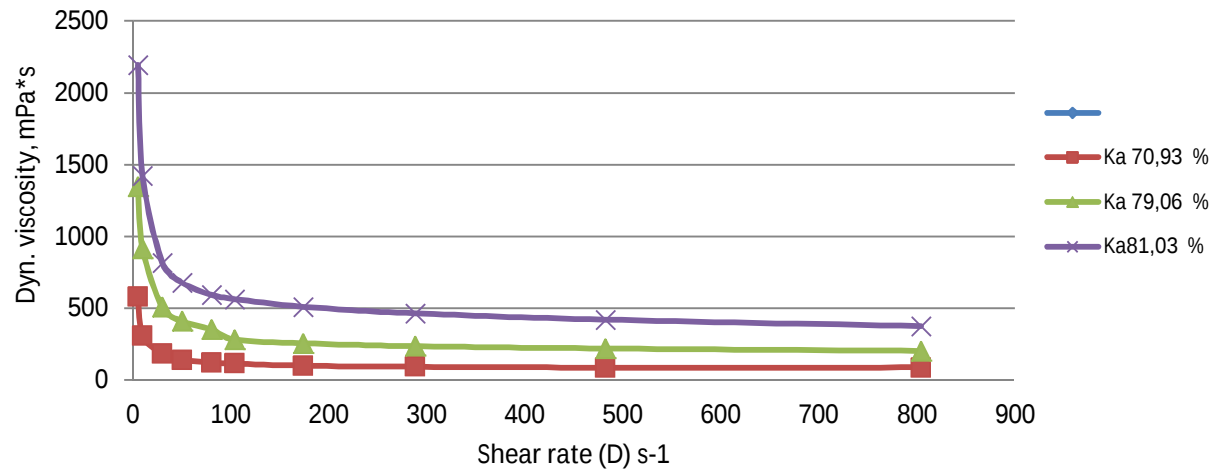
ÄKI 24.4.2014 klo 12:00
140°C

Viscosity vs. shear rate

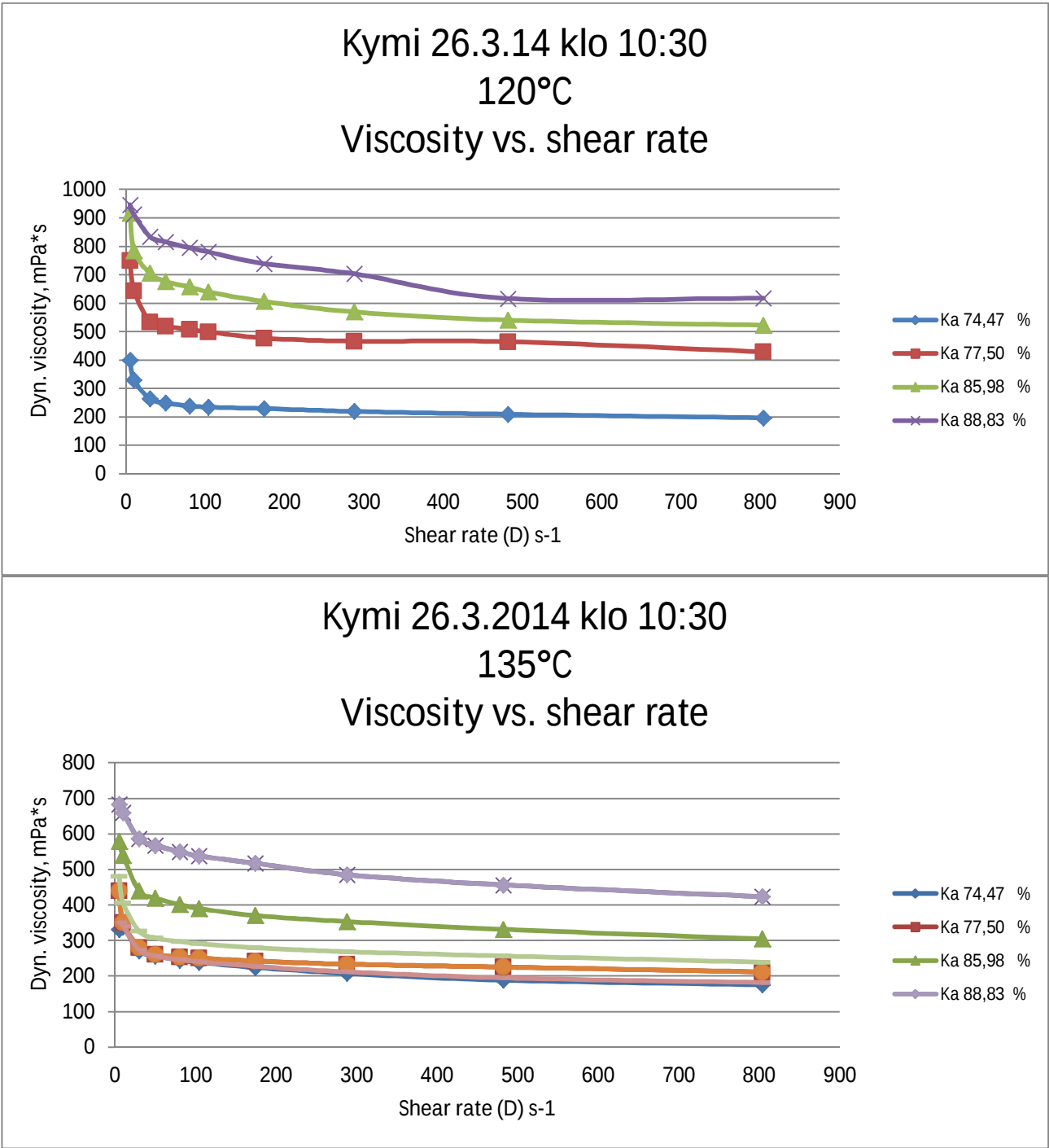


ÄKI 24.4.2014 klo 12:00
150°C

Viscosity vs. shear rate

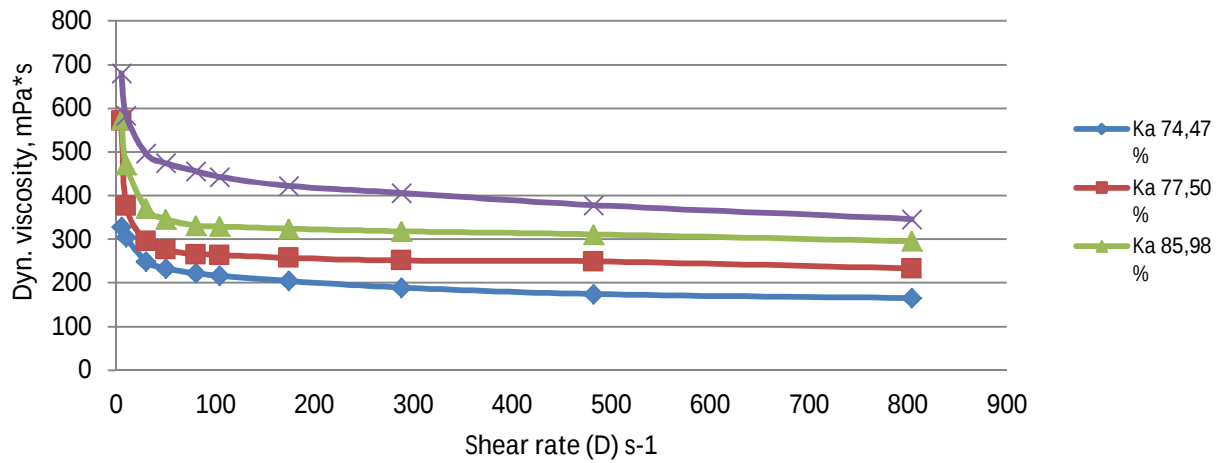


Liite 3 Sekalipeän viskositeettikäyrät



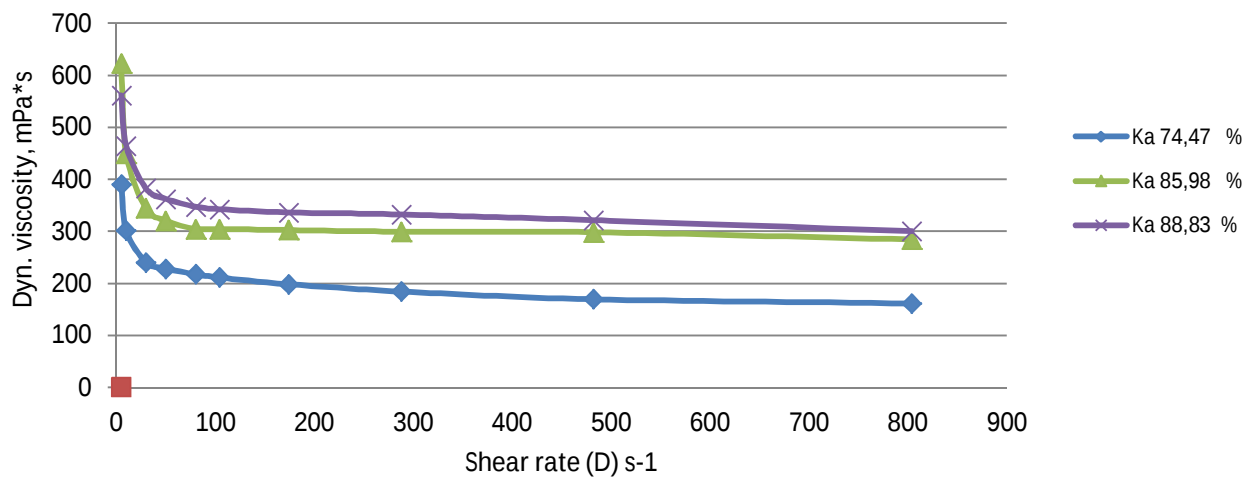
Kymi 26.3.2014 klo 10:30
140°C

Viscosity vs. shear rate



Kymi 26.3.2014 klo 10:30
143°C

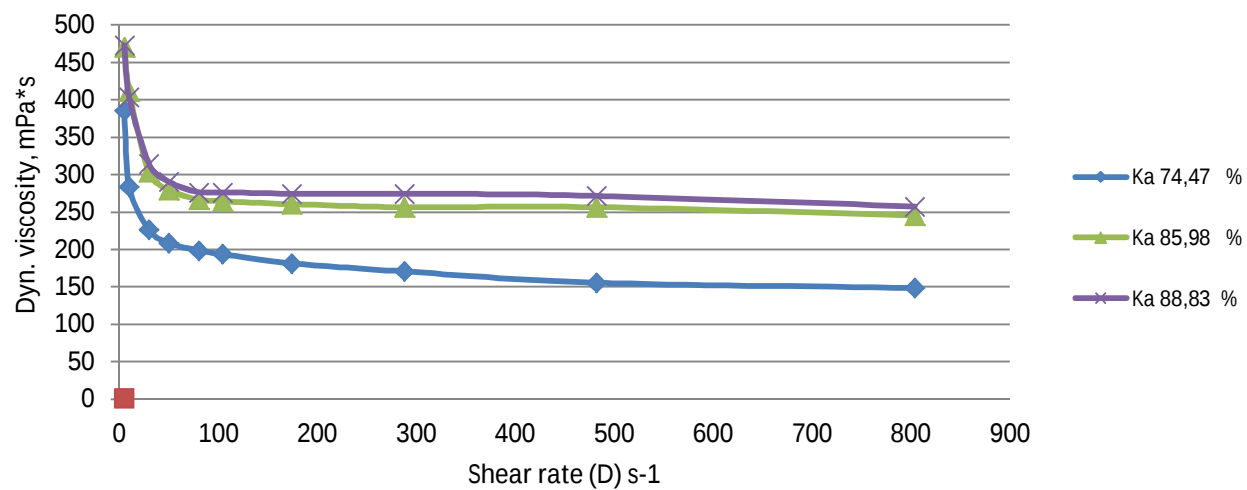
Viscosity vs. shear rate



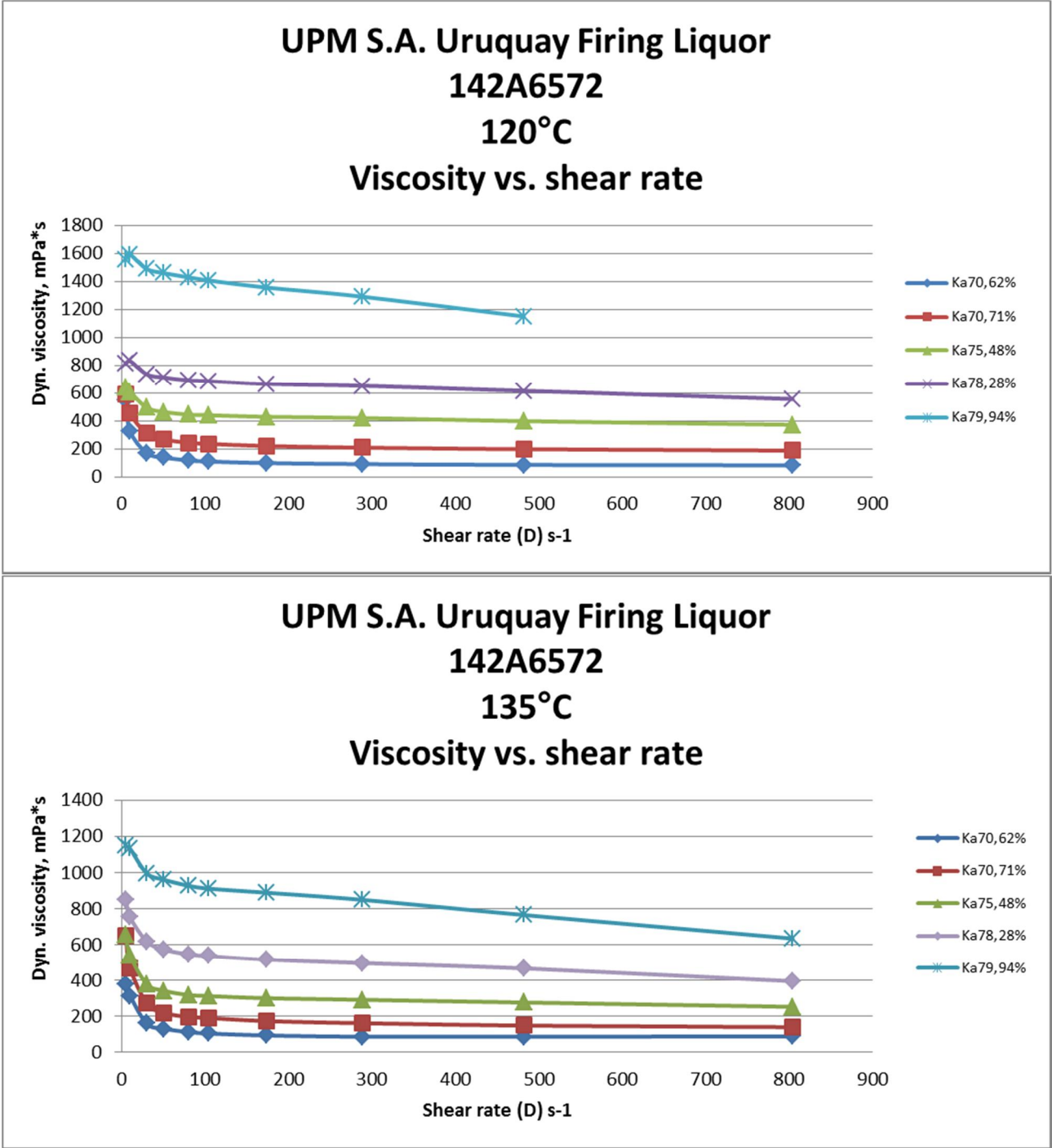
Kymi 26.3.2014 klo 10:30

150°C

Viscosity vs. shear rate

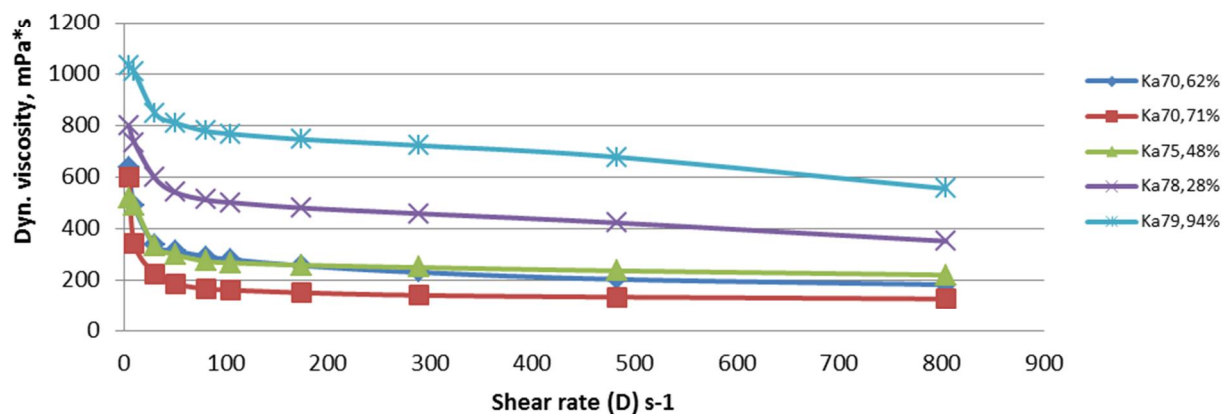


Liite 4 Eukalytuslipeän viskositeettikäyrät



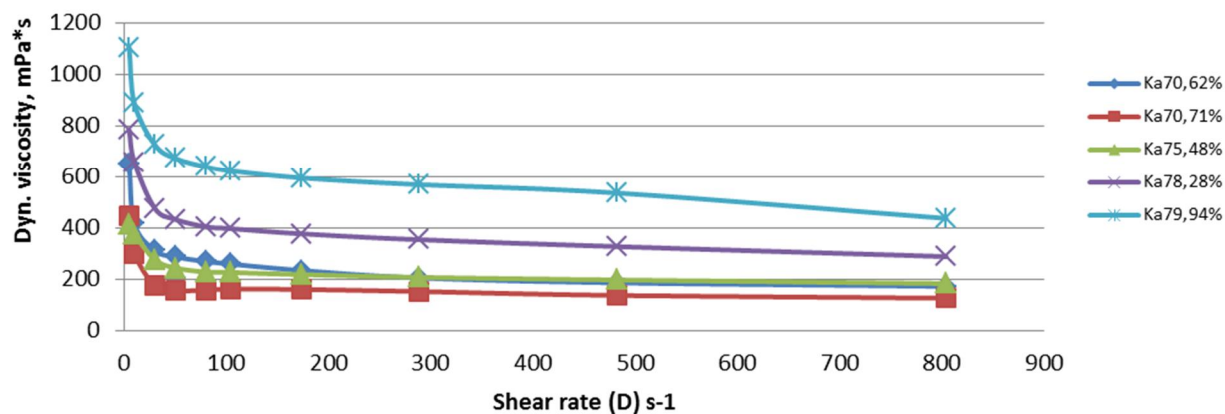
**UPM S.A. Uruguay Firing Liquor
142A6572
140°C**

Viscosity vs. shear rate



**UPM S.A. Uruguay Firing Liquor
142A6572
150°C**

Viscosity vs. shear rate



Liite 5 Kemialliset analyysit

				<i>Havulipeä</i>	<i>Koivulipeä</i>	<i>Sekalipeä</i>	<i>Eukalyptus</i>
Kuiva-aine		%	SCAN-N 22:77	73,1	82,7	71,2	77,8
Kuiva-aineen							
tuhka		%	KCL 59:83	56,3	58,2	56,3	52,4
hiili	C	%	ASTM D 5373	31,1	28,9	30,5	33,1
vety	H	%	ASTM D 5373	4,4	3,4	3,7	3,3
typpi (Kjeldahl)	N	%	SFS 5505 modif.	0,062	0,073	0,116	0,093
natrium	Na	%	SCAN-N 37:98	21,7	22,1	21,6	21,2
kalium	K	%	SCAN-N 37:98	2,7	3,4	2,8	1,7
alumiini	Al	mg/kg	SCAN-N 38:10	32	23	22	64
barium	Ba	mg/kg	SCAN-N 38:10	4,4	8,0	5,6	15
kalsium	Ca	mg/kg	SCAN-N 38:10	360	230	120	690
kupari	Cu	mg/kg	SCAN-N 38:10	2,5	< 1	< 1	1,6
rauta	Fe	mg/kg	SCAN-N 38:10	17	12	8,7	33
magnesium	Mg	mg/kg	SCAN-N 38:10	390	160	190	300
mangaani	Mn	mg/kg	SCAN-N 38:10	63	60	66	48
fosfori	P	mg/kg	SCAN-N 38:10	89	120	130	170
pii	Si	mg/kg	SCAN-N 38:10	290	260	180	500
vanadiini	V	mg/kg	SCAN-N 38:10	15	< 5	15	20
sinkki	Zn	mg/kg	SCAN-N 38:10	15	29	24	2,7
rikki	S	%	SCAN-N 38:10	8,2	7,2	5,9	7,8
kloori	Cl	%	AOX-laite	0,2	0,2	0,2	0,4
karbonaatti	CO ₃ ⁼	%	SCAN-N 32:98	5,2	6,2	6,1	5,3
sulfaatti	SO ₄ ⁼	%	KCL 71:81	7,2	7,0	6,3	5,4
sulfidi	S ⁼	%	SCAN-N 31:94	3,6	2,7	2,3	2,6
jäännösalkali	NaOH	%	SCAN-N 33:94	4,6	4,3	3,2	2,3
polysakkaridit		%	HPAEC-PAD	1,2	1,6	4,0	2,6
oksalaatti	C ₂ O ₄ ⁼	g/kg	SCAN-N 39:05	2,5	2,6	2,4	5,9
epäorg./org.-suhde			KCL 61:83	0,67	0,71	0,64	0,56
			Autom.				
kalorimetrinen lämpöarvo		MJ/kg	kalorimetri	13,2	12,2	12,7	13,2
tehollinen lämpöarvo		MJ/kg		9,6	9,2	10,1	10,0
Näytteen tehollinen lämpöarvo		MJ/kg		6,4	7,1	6,5	7,2

Liite 6. Kalibrointiöljy N4000

CERTIFICATE OF CALIBRATION

ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED

Date of Issue: **23-Jul-13** Certificate No. **UHD1322**

Paragon Scientific Ltd

UKAS-accredited calibration laboratory No. 0649 accredited to ISO/IEC 17025
UKAS accredited reference material producer No. 4589 accredited to ISO Guide 34

2 Kelvin Park, Dock Road, Birkenhead, Wirral, CH41 1LT, England
Telephone: +44 (0) 151 649 9955 Fax: +44 (0) 151 649 9977
e-mail: sales@paragon-sci.com Web Site: www.paragon-sci.com




0649 4589

Page 1 of 1 pages
Approved Signatory

Name Mr. J. Morris

Signature 

ISO 17025 / ISO Guide 34 VISCOSITY AND DENSITY REFERENCE STANDARD

Standard type: **N4000** Lot No: **110401** Expiry Date: **23-Jul-15**

Temperature		Viscosity				Density (g/mL)
(°C)	(°F)	mm ² /s (cSt) Kinematic	mPa·s (cP) Dynamic	SUS	SFS	
20.00	68.00	17952	15852			0.8830
25.00	77.00	11395	10030			0.8802
37.78	100.00	3965	3461			0.8729
40.00	104.00	3351	2921			0.8718
50.00	122.00	1643	1423			0.8661
60.00	140.00	865.2	744.7			0.8607
80.00	176.00	291.5	247.6			0.8494
98.89	210.00	127.2	106.7			0.8389
100.00	212.00	121.8	102.1			0.8384

Paragon Scientific Ltd. certifies that the kinematic viscosity measurements have been made in accordance with ASTM D 2162 using long capillary Master Viscometers at all temperatures. See also ASTM D 445, D 446, D 2171, ISO 3104, ISO 3105, IP 71 Sections 1 and 2 and IP 222. The viscosity data reported is based on the primary standard of pure water at 20°C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm²/s (cSt) ± 0.17%, as adopted by NIST, ASTM, IP and ISO (ISO 3666). Density measurements were made in accordance with ASTM D 1480. Temperature measurements were made using thermometers specified in ASTM D 2162 which have a current calibration traceable to the National Physical Laboratory (NPL), National Institute Standards and Technology (NIST) and other recognised national standards laboratories. SUS and SFS values have been calculated in accordance with ASTM D 2161 where stated. The calibrations of this product are traceable to NIST.

Uncertainties:

Viscosity Range	Expanded Uncertainty	
	Kinematic Viscosity mm ² /s (cSt)	Dynamic Viscosity mPa·s (cP)
0.3 to 7.4	± 0.07 %	± 0.07 %
7.4 to 10	± 0.09 %	± 0.09 %
10 to 30	± 0.12 %	± 0.12 %
30 to 72	± 0.14 %	± 0.14 %
72 to 180	± 0.15 %	± 0.15 %
180 to 520	± 0.17 %	± 0.17 %
520 to 1000	± 0.19 %	± 0.19 %
1000 to 2700	± 0.20 %	± 0.20 %
2700 to 8000	± 0.22 %	± 0.22 %
8000 to 82 500	± 0.23 %	± 0.23 %

Uncertainties stated on this certificate do not include the uncertainty for the value of the viscosity of water at 20°C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm²/s (cSt) ± 0.17%.

Density Uncertainties: Expanded Uncertainty ± 0.01 %

The reported expanded uncertainty is based on a combined standard uncertainty multiplied by a coverage factor of *k*=2, providing a level of confidence of approximately 95%.

The evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

Notes: The shelf life of this product is guaranteed until the expiry date, provided the bottle is unopened and stored at ambient temperature (15 to 30°C). The guarantee is void if the bottle seal is broken but the product should remain stable for 3 months after opening if stored correctly. Filtration of product before use is not necessary. No minimum volume is required to guarantee homogeneity.

Units: Kinematic Viscosity: 1 cSt = 10⁻² St = 10⁻⁶ m²/s = 1 mm²/s
 Dynamic Viscosity: 1 mPa·s = 10⁻³ Pa·s = 1 cP = 10⁻² P
 Dynamic Viscosity = Kinematic Viscosity x Density (at the same temperature)

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service (UKAS). It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory (NPL) or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory. UKAS is one of the signatories to the Multilateral Agreement of European co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.



44

Liite 7. Kalibrointiöljy N75

CERTIFICATE OF CALIBRATION		ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED																																					
Date of Issue: 25-Apr-14		Certificate No. U1713																																					
		 																																					
UKAS accredited calibration laboratory No. 0649 accredited to ISO/IEC 17025 UKAS accredited reference material producer No. 4589 accredited to ISO Guide 34 6 Prenton Way, North Cheshire Trading Estate, Prenton, Wirral, UK. CH43 3DU. Telephone: +44 (0) 151 649 9955 Fax: +44 (0) 151 649 9977 e-mail: sales@paragon-sci.com Web Site: www.paragon-sci.com		Page 1 of 1 pages Approved Signatory Name Mr. J. Morris Signature 																																					
ISO 17025 / ISO Guide 34 VISCOSITY AND DENSITY REFERENCE STANDARD																																							
Standard type: N75		Lot No: 1123110																																					
		Expiry Date: 24-Apr-16																																					
Temperature		Viscosity		Density																																			
(°C)	(°F)	mm ² /s (cSt) Kinematic	mPa·s (cP) Dynamic	SUS																																			
20.00	68.00	196.9	164.0	SFS																																			
25.00	77.00	150.5	124.9	SFS																																			
37.78	100.00	81.33	66.84	SFS																																			
40.00	104.00	73.78	60.53	SFS																																			
50.00	122.00	49.03	39.93	SFS																																			
60.00	140.00	34.09	27.55	SFS																																			
80.00	176.00	18.41	14.66	SFS																																			
98.89	210.00	11.46	8.992	SFS																																			
100.00	212.00	11.18	8.764	SFS																																			
				(g/mL)																																			
				0.8327																																			
				0.8297																																			
				0.8218																																			
				0.8204																																			
				0.8144																																			
				0.8083																																			
				0.7961																																			
				0.7846																																			
				0.7839																																			
Paragon Scientific Ltd. certifies that the kinematic viscosity measurements have been made in accordance with ASTM D2162 using long capillary Master Viscometers at all temperatures. See also ASTM D445, D446, D2171, ISO 3104, ISO 3105, IP 71 Sections 1 and 2 and IP 222. The viscosity data reported is based on the primary standard of pure water at 20°C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm²/s (cSt) ± 0.17%, as adopted by NIST, ASTM, IP and ISO (ISO 3666). Density measurements were made in accordance with ASTM D1480. Temperature measurements were made using thermometers specified in ASTM D2162 which have a current calibration traceable to the National Physical Laboratory (NPL), National Institute Standards and Technology (NIST) and other recognised national standards laboratories. SUS and SFS values have been calculated in accordance with ASTM D2161 where stated. The calibrations of this product are traceable to NIST.																																							
Uncertainties: <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Viscosity Range</th> <th colspan="2">Expanded Uncertainty</th> </tr> <tr> <th>Kinematic Viscosity mm²/s (cSt)</th> <th>Dynamic Viscosity mPa·s (cP)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.3 to 7.4</td> <td>± 0.07 %</td> <td>± 0.07 %</td> </tr> <tr> <td>7.4 to 10</td> <td>± 0.09 %</td> <td>± 0.09 %</td> </tr> <tr> <td>10 to 30</td> <td>± 0.12 %</td> <td>± 0.12 %</td> </tr> <tr> <td>30 to 72</td> <td>± 0.14 %</td> <td>± 0.14 %</td> </tr> <tr> <td>72 to 180</td> <td>± 0.15 %</td> <td>± 0.15 %</td> </tr> <tr> <td>180 to 520</td> <td>± 0.17 %</td> <td>± 0.17 %</td> </tr> <tr> <td>520 to 1000</td> <td>± 0.19 %</td> <td>± 0.19 %</td> </tr> <tr> <td>1000 to 2700</td> <td>± 0.20 %</td> <td>± 0.20 %</td> </tr> <tr> <td>2700 to 8000</td> <td>± 0.22 %</td> <td>± 0.22 %</td> </tr> <tr> <td>8000 to 82 500</td> <td>± 0.23 %</td> <td>± 0.23 %</td> </tr> </tbody> </table>					Viscosity Range	Expanded Uncertainty		Kinematic Viscosity mm ² /s (cSt)	Dynamic Viscosity mPa·s (cP)	0.3 to 7.4	± 0.07 %	± 0.07 %	7.4 to 10	± 0.09 %	± 0.09 %	10 to 30	± 0.12 %	± 0.12 %	30 to 72	± 0.14 %	± 0.14 %	72 to 180	± 0.15 %	± 0.15 %	180 to 520	± 0.17 %	± 0.17 %	520 to 1000	± 0.19 %	± 0.19 %	1000 to 2700	± 0.20 %	± 0.20 %	2700 to 8000	± 0.22 %	± 0.22 %	8000 to 82 500	± 0.23 %	± 0.23 %
Viscosity Range	Expanded Uncertainty																																						
	Kinematic Viscosity mm ² /s (cSt)	Dynamic Viscosity mPa·s (cP)																																					
0.3 to 7.4	± 0.07 %	± 0.07 %																																					
7.4 to 10	± 0.09 %	± 0.09 %																																					
10 to 30	± 0.12 %	± 0.12 %																																					
30 to 72	± 0.14 %	± 0.14 %																																					
72 to 180	± 0.15 %	± 0.15 %																																					
180 to 520	± 0.17 %	± 0.17 %																																					
520 to 1000	± 0.19 %	± 0.19 %																																					
1000 to 2700	± 0.20 %	± 0.20 %																																					
2700 to 8000	± 0.22 %	± 0.22 %																																					
8000 to 82 500	± 0.23 %	± 0.23 %																																					
Uncertainties stated on this certificate do not include the uncertainty for the value of the viscosity of water at 20°C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm²/s (cSt) ± 0.17%.																																							
Density Uncertainties: Expanded Uncertainty ± 0.01 %																																							
The reported expanded uncertainty is based on a combined standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k=2$, providing a level of confidence of approximately 95%.																																							
The evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.																																							
The shelf life of this product is guaranteed until the expiry date, provided the bottle is unopened and stored at ambient temperature (15 to 30°C). The guarantee is void if the bottle seal is broken but the product should remain stable for 3 months after opening if stored correctly. Filtration of product before use is not necessary. No minimum volume is required to guarantee homogeneity.																																							
Notes:																																							
Units: Kinematic Viscosity: 1 cSt = 10⁻² St = 10⁻⁶ m²/s = 1 mm²/s Dynamic Viscosity: 1 mPa·s = 10⁻³ Pa·s = 1 cP = 10⁻² P Dynamic Viscosity = Kinematic Viscosity x Density (at the same temperature)																																							
This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service (UKAS). It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory (NPL) or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory. UKAS is one of the signatories to the Multilateral Agreement of European co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.																																							
																																							