



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Mustalipeän ei-Newtonilaisuus

**Ari Kankkunen, Jorma Torniainen,
Mika Järvinen**

**Aalto-yliopisto, Insinööritieteiden
korkeakoulu, Energiatekniikan laitos
Labtium Oy**

**2.9.2016
Raportti 10/2016
16A0913-E0172**

Mustalipeän ei-Newtonilaisuus

Ari Kankkunen, Jorma Torniainen, Mika Järvinen

Aalto-yliopisto, Insinööritieteiden korkeakoulu, Energiatekniikan laitos
Labtium Oy

23.10.2015

TIIVISTELMÄ

Polttoon menevän mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta on nostettu viime vuosikymmeninä. Samalla on lisääntynyt todennäköisyys mustalipeän ei-Newtonilaiseen käyttäytymiseen. Ei-Newtonilaisen nesteen viskositeetti riippuu lämpötilan ja kuiva-aineen lisäksi myös leikkausnopeudesta, kun taas Newtonilaisen nesteen viskositeetti pysyy vakiona vaikka leikkausnopeus muuttuu. Ei-newtonilainen mustalipeä käyttäytyy pseudoplastisesti, eli leikkausohenevasti jolloin viskositeetti pienenee leikkausnopeutta kasvatettaessa. Pienellä leikkausnopeudella viskositeetti on erittäin suuri, mutta kun leikkausnopeus kasvaa, niin viskositeetti laskee vakiotasolle.

Projektin tuloksena saatiin tietoa erilaisten mustalipeiden ei-Newtonilaisesta käyttäytymisestä sekä vaikutuksesta soodakattilan toimintaan, erityisesti mustalipeän ruiskutukseen. Tutkimuksessa mitattiin lehtipuulipeän, havupuulipeän, sekalipeän ja eukalyptuslipeän 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. Tutkituista näytteistä ei-Newtonilaisinta oli lehtipuulipeä, jolla viskositeetti pienillä leikkausnopeuksilla oli moninkertainen verrattuna mustalipeän viskositeetin mittauksessa normaalisti käytettävään leikkausnopeuteen 288 1/s. Tämä vaikuttaa pisaroitumiseen, palamiseen ja mahdollisesti polttoliipeä putkiston sekä haihduttamon viimeisen yksikön toimintaan.

Ei-Newtonilaisuuden vaikutusta pisaroiden muodon muutokseen simuloitiin Fluent virtauslaskentaohjelmistolla. Laskennassa huomioitiin vain viskositeetin ja pintajännityksen vaikutus. Ei-Newtonilaisuus vaikuttaa merkittävästi etenkin suurten pisaroiden muodon muutokseen. Tällöin myös pisaroiden lentorata ja palaminen muuttuvat. Pisarakoon ollessa 8 mm, vaatii ei-Newtonilaisen rihman muuttuminen palloksi noin 20 % pitemmän ajan kuin olettaessa Newtonilainen viskositeetti.

Tutkimuksen yhtenä osana tutkittiin vaikuttaako nykyinen mustalipeän näytteenottotapa kuiva-ainepitoisuuteen. Normaalisti mustalipeänäyte otetaan tehtailla siten, että kiehuvaasta lipeästä karkaa höyryä näytteenoton yhteydessä. Tämän tutkimuksen yhteydessä näyte otettiin paineistettavalla näytteenottimella, jossa höyryä ei päässyt karkaamaan ja vertailunäyte normaalilla menettelyllä. 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. 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 käytettäessä paineistettua näytteenotinta. Näytteen ottaminen ja käsittely tai sulfidin hapettuminen voivat aiheuttaa ko. virheen. Tulosten varmistaminen vaatisi useamman näytteenoton ja analysoinnin. Koska kaikki aiemmat kuiva-aineen määritykset on tehty normaalilla menettelyllä, jossa osa höyrystä karkaa, on jatkossakin perusteltua käyttää vanhaa näytteenottomenetelmää.

Tutkimuksen yhteydessä kehitettiin kapillaariviskometri, joka mahdollistaisi viskositeetin online-mittaukset tehtaalla. Laboratoriossa viskometri kalibroitiin standardiöljyllä, jolloin tarkkuudeksi saatiin 15 %. Tehdasmittauksessa tarkkuuden todettiin olevan huomoinen johtuen mm. lämpötilaeroista. Kehitetty laite on tällä hetkellä vaikeakäyttöinen ja vaatii kehitystyötä ennen soveltamista tehtaan jokapäiväiseen käyttöön. Laitetta voisi käyttää esimerkiksi ruiskutuksen ohjaukseen, jolloin voitaisiin reagoida viskositeettimuutoksiin jo ennen keossa tai palamisessa havaittua muutoksia.

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

TIIVISTELMÄ	2
KÄYTETYT MERKINNÄT	3
1 JOHDANTO	5
1.1 Tausta	5
1.2 Viskositeetti	5
1.3 Mustalipeän ei-Newtonilaiseen viskositeettiin vaikuttavat tekijät.....	8
1.4 Mustalipeiden ei-Newtonilaisuutta kuvaavia yhtälöitä.....	10
2 KOKEET.....	12
2.1 Näytteenotto	12
2.2 Viskositeetinmittausmenetelmä	12
2.3 Koelipeät	12
2.4 Viskositeetit leikkausnopeuden muuttuessa.....	14
2.5 Viskositeettimittauksen kalibrointi	14
2.6 Kapillaariviskometri.....	21
2.7 Kapillaariviskometrin kalibrointi	22
3 MUSTALIPEÄN KÄSITTELYN VAIHEET	24
3.1 Haihduttamo.....	24
3.2 Pumpput	24
3.3 Putkistot	24
3.4 Suutinputki.....	24
3.5 Lusikka.....	24
3.6 Mustalipeäkalvo, rihmat ja pisarat	25
4 PISARAN MUODONMUUTOS.....	27
4.1 Simulointi OpenFoam-ohjelmalla.....	27
5 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	32
5.1 Ei-Newtonilainen viskositeetti.....	32
5.2 Merkitys soodakattilan toimintaan.....	33
5.3 Pohdintaa tulosten hyödyntämideoista.....	33
5.4 Jatkotutkimus	33
LÄHDELUETTELO.....	35
Liite 1 Havulipeän viskositeettikäyrät	
Liite 2 Lehtipuulipeän viskositeettikäyrät	
Liite 3 Sekalipeän viskositeettikäyrät	
Liite 4 Eukalyptuslipesän viskositeettikäyrät	
Liite 5 Kemialliset analyysit	
Liite 6 Kalibrointiöljyjen N4000 ja N75 ominaisuudet	

1 JOHDANTO

1.1 Tausta

Aikaisemmissa tutkimuksissa 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 määrittelykselle.

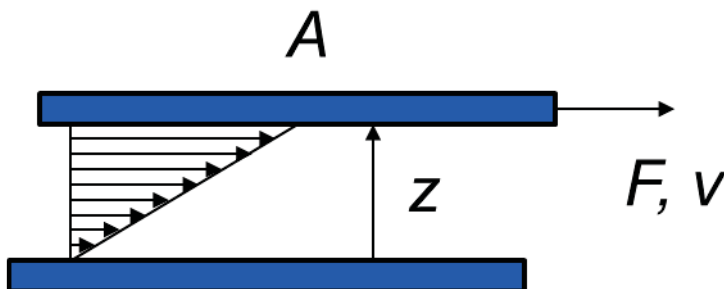
Ei-Newtonilaisuuden vaikutuksesta pisaroitumiseen on vähän tutkimustietoa. Nesteet, joiden viskositeetti kasvaa leikkausnopeuden pienentyessä, ovat periaatteessa huonosti pisaroituvia. Pisaroitumisen välivaiheissa, rihmojen ja pisaroiden muodostumisessa ovat leikkausvoimat ja muutosnopeudet pieniä. Tällöin 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)

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

jossa μ on viskositeetti.



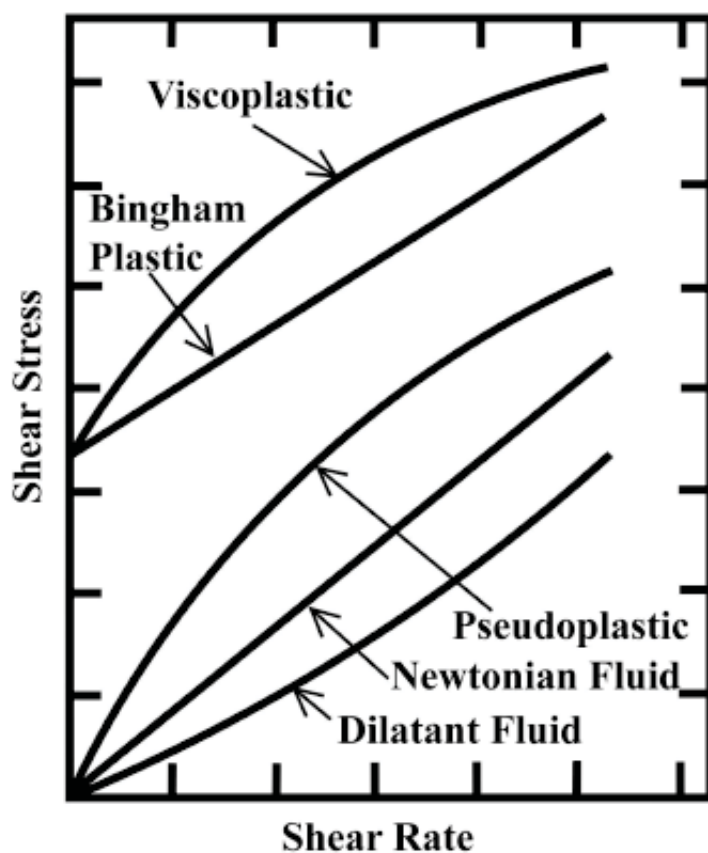
Kuva 1. Nopeusjakauma nesteessä levyjen välissä.

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

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

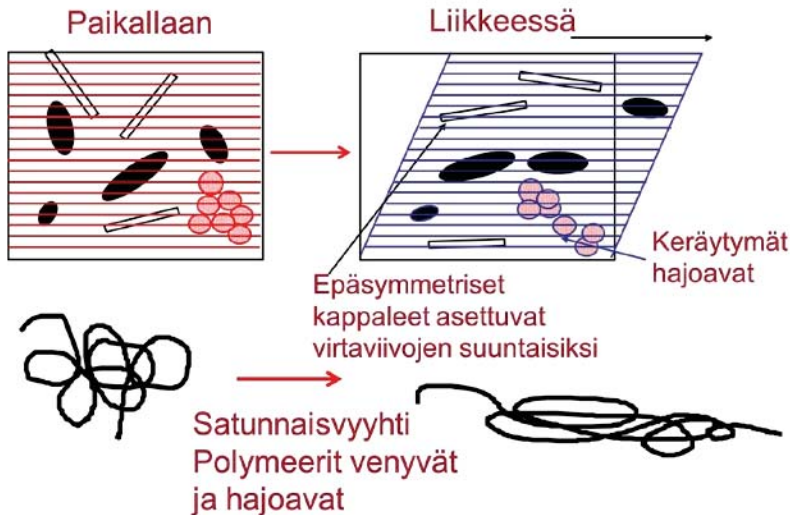
jossa μ_a on näennäinen (apparent) viskositeetti, joka on leikkausnopeuden $\dot{\gamma}$ funktio. Potenssi n on 1 Newtonilaisille nesteille ja erisuuri kuin 1 ei-Newtonilaisille nesteille.

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].

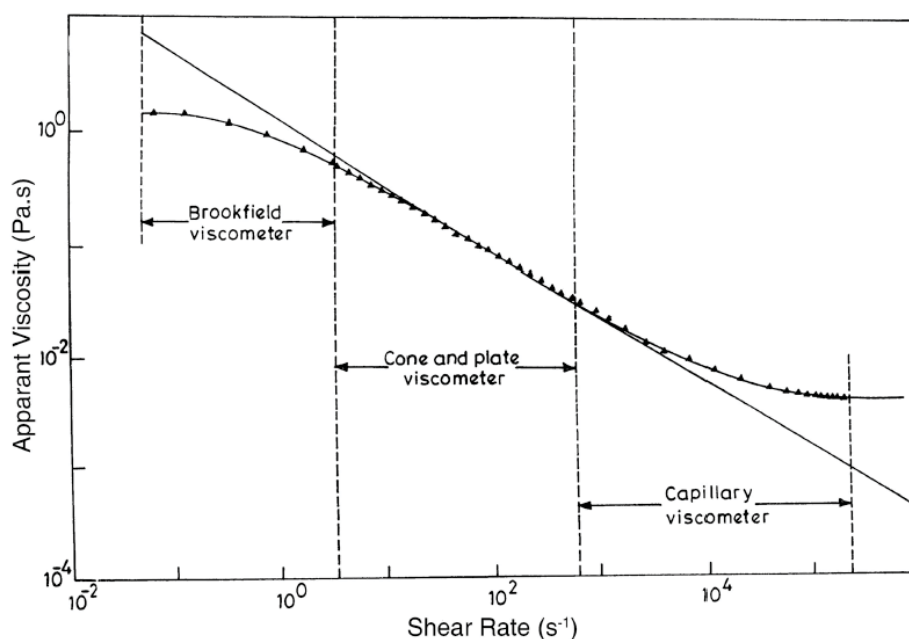
Mustalipeän käyttäytyminen on leikkausohenevaa, silloin kun mustalipeä on ei-Newtonilaista. Leikkausoheneminen voi johtua ei-pyöreiden partikkelien asettumisesta virtauksen suuntaiseksi, rihmasykeröiden oikenemisesta tai klustereiden hajoamisesta, kuten kuvassa 3 on esitetty.



Kuva 3. Leikkausohennemisen 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. Söderhjelmin [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].

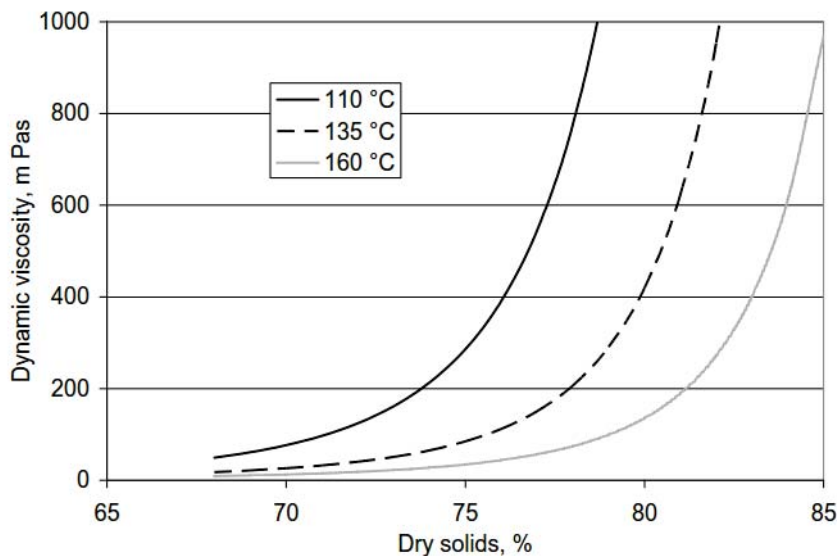
Kattavimman tutkimuksen mustalipeän viskositeetista ovat julkaisseet Fricke ja Zaman [2] 1998. He totesivat, että kaikista mustalipeän ominaisuuksista juuri viskositeetti vaihtelee eniten. Vaihteluväli voi olla jopa satakertainen. Erilaisiin mittaustilanteisiin Frickellä ja Zamanilla oli kahdeksan erilaista viskometriä, monet modifioitu juuri mustalipeälle soveliaiksi. Tämä mahdollisti laajat viskositeettialueet ja myös viskoelastisuuden tutkimisen. Mittareita voitiin myös vertailla keskenään paremman luotettavuuden saavuttamiseksi.

Frickeen ja Zamanin [2] tutkimuksessa korkeimmat kuiva-aineet jäivät hiukan pienemmälle huomiolle. Kuiva-ainepitoisuudet ovat kohonneet 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.

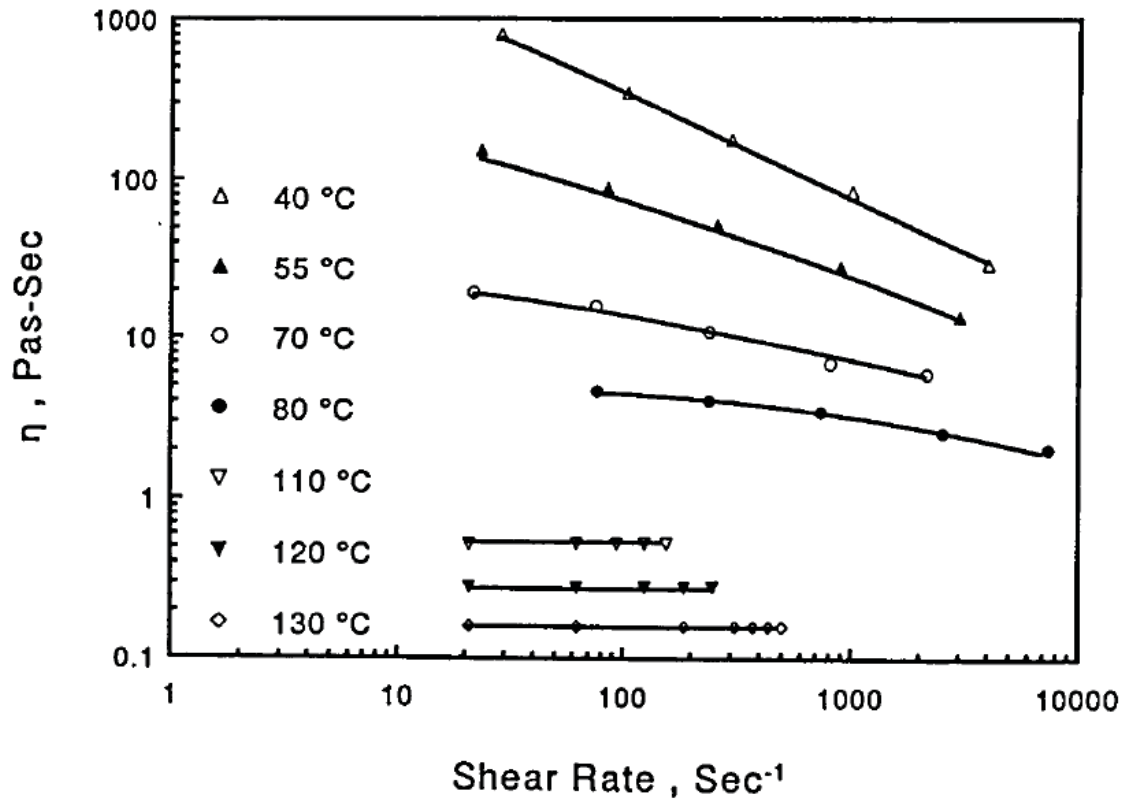


Kuva 5. Mustalipeän viskositeetin riippuvuus kuiva-ainepitoisuudesta ja lämpötilasta (leikkausnopeus 288 1/s).

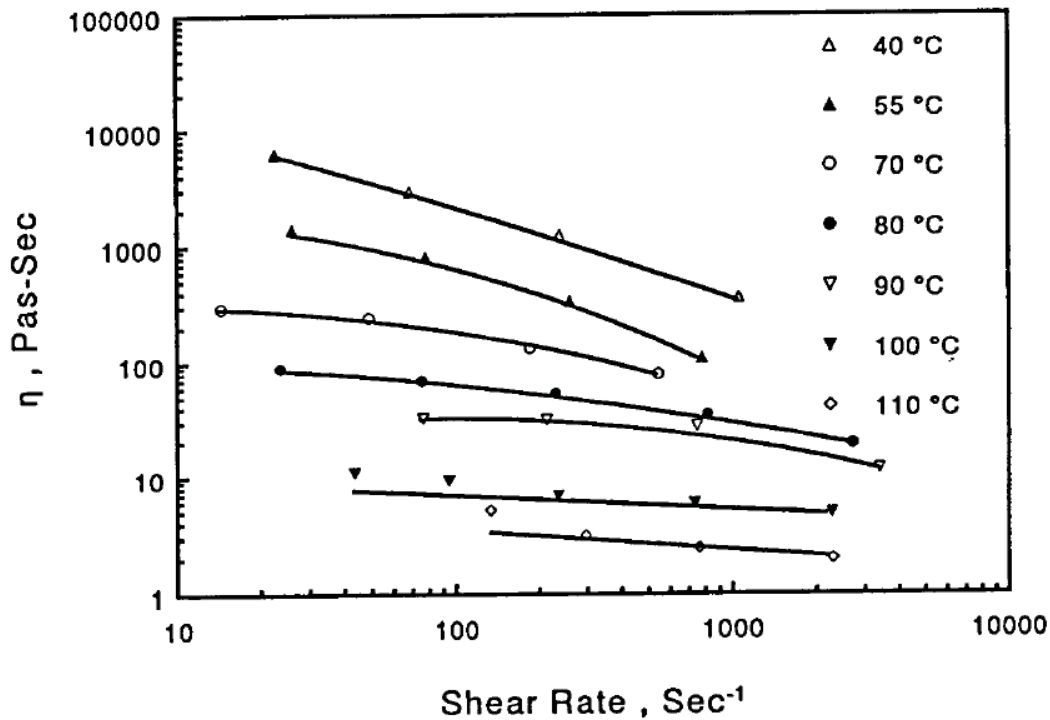
Suuri molekyylisen ligniinin osuus vaikuttaa viskositeettiin merkittävästi Söderhjelmin [12] mukaan. Polysakkaridit lisäävät koivumustalipeän viskositeettia. Jäännösalkalin kohoaminen korottaa mustalipeän viskositeettia.

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.

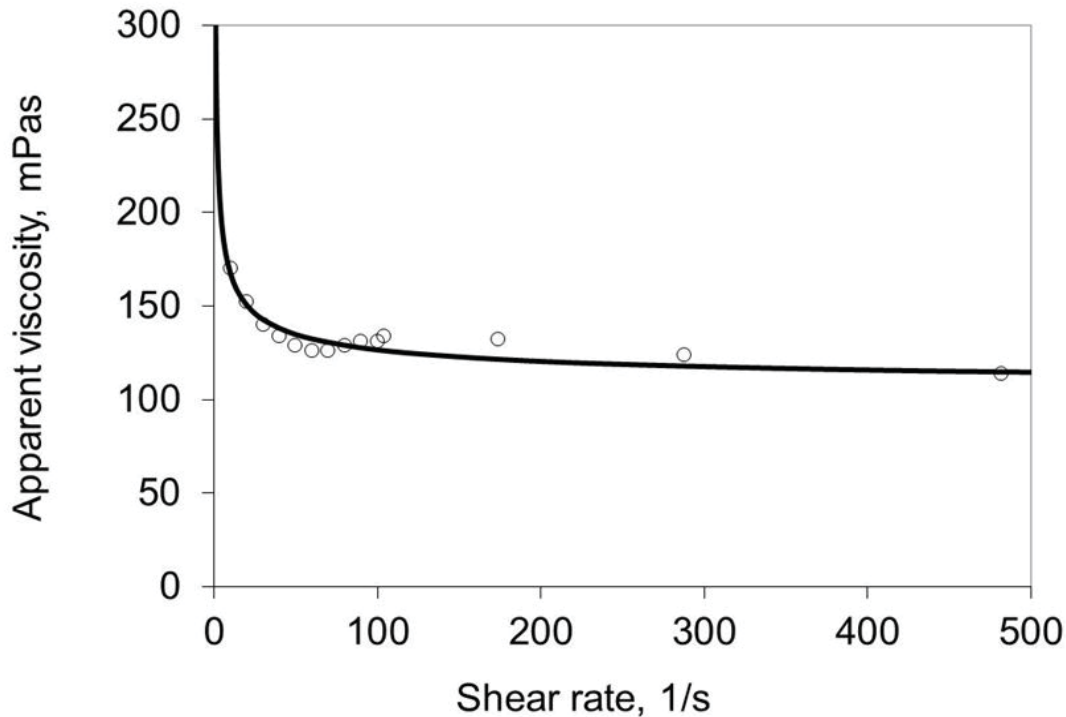
Zaman ja Fricke [5] määrittivät lasittumislämpötilan (T_g) muutamille lipeätyypeille DSC:llä (Differential Scanning Calorimetry). Lasittumislämpötilaa he käyttivät lipeän viskositeetin laskemiseen. Menetelmä on monimutkainen ja tulokset eivät ole yleistettävissä kaikille lipeille ilman kokeellisia mittauksia.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



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

Adamsin [15] ehdottama yhtälömuoto on

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

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 TEHDYT KOKEET

2.1 Näytteenotto

Normaalisti mustalifeänäyte otetaan tehtailla siten, että kiehuva lifestä karkaa höyryä näytteenoton yhteydessä. Riippuen mm. tehtaan näytteenottojärjestelmästä, lifestä, ruiskutuslämpötilasta, kuiva-ainepitoisuudesta voi karanteen höyryn määrä vaikuttaa mitattuun kuiva-ainepitoisuuteen. Tämän tutkimuksen yhteydessä näyte otettiin paineistettavalla näytteenottomella, jossa höyryä ei päässyt karkaamaan ja vertailunäyte normaalilla menetelmällä. Eukalyptuslifeställe näyte on otettu pelkästään normaalilla menetelmällä. Kuvassa 9 on esitetty paineistettava näytteenotin.



Kuva 9. Paineistettava näytteenotin.

2.2 Kuiva-ainepitoisuuksien vertailu

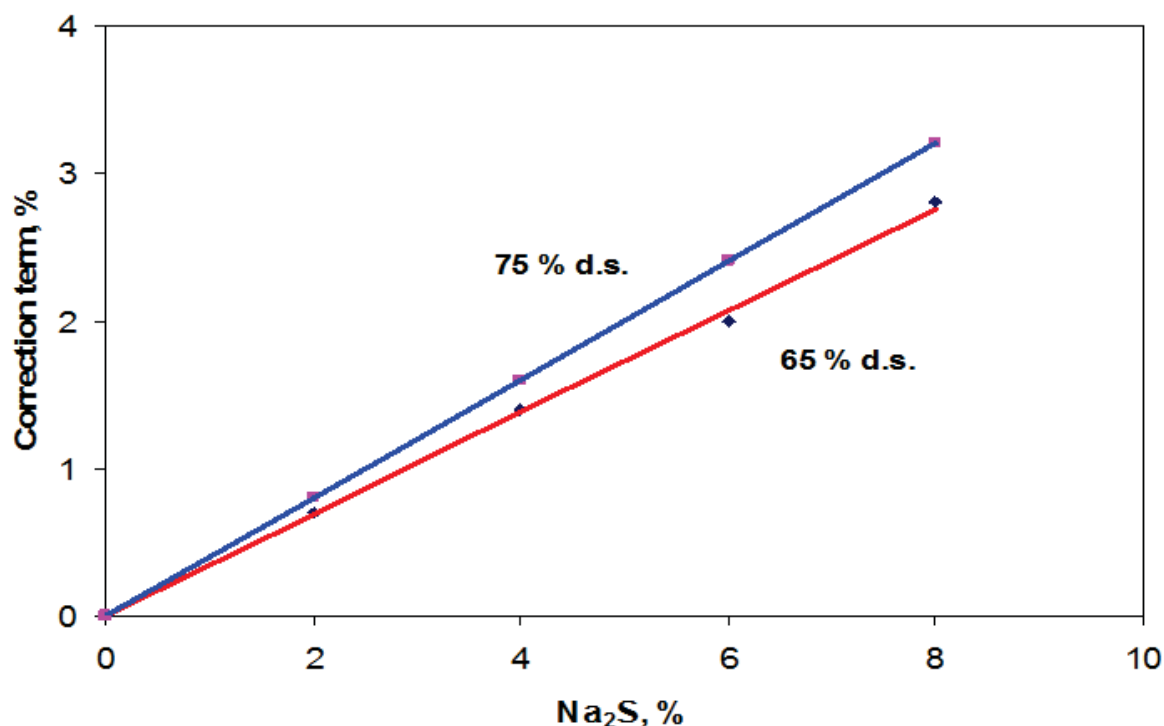
Taulukko 1. Koelifeät

Lipeälaatu	Ruiskutus lämpötila	Kuiva-aine pitoisuus				Kiehumispisteen	
		Tehtas	Lab. normaali	Lab. paineistettu	Teoreettinen	nousu	
	°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

Taulukossa 1 on esitetty neljä kuiva-ainepitoisuutta. Ensimmäinen on tehdasinstrumentoinnin antama, toinen perinteisellä näytteenottomenetelmällä otettu mustalifeänäyte 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 mustalipoille 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 10 on esitetty.



Kuva 10. Teoreettisesti lasketut, sulfidin hapettumisesta johtuvat virheet kuiva-aineen sulfidipitoisuuden funktiona kuiva-ainepitoisuuksilla 65 % ja 75 %.

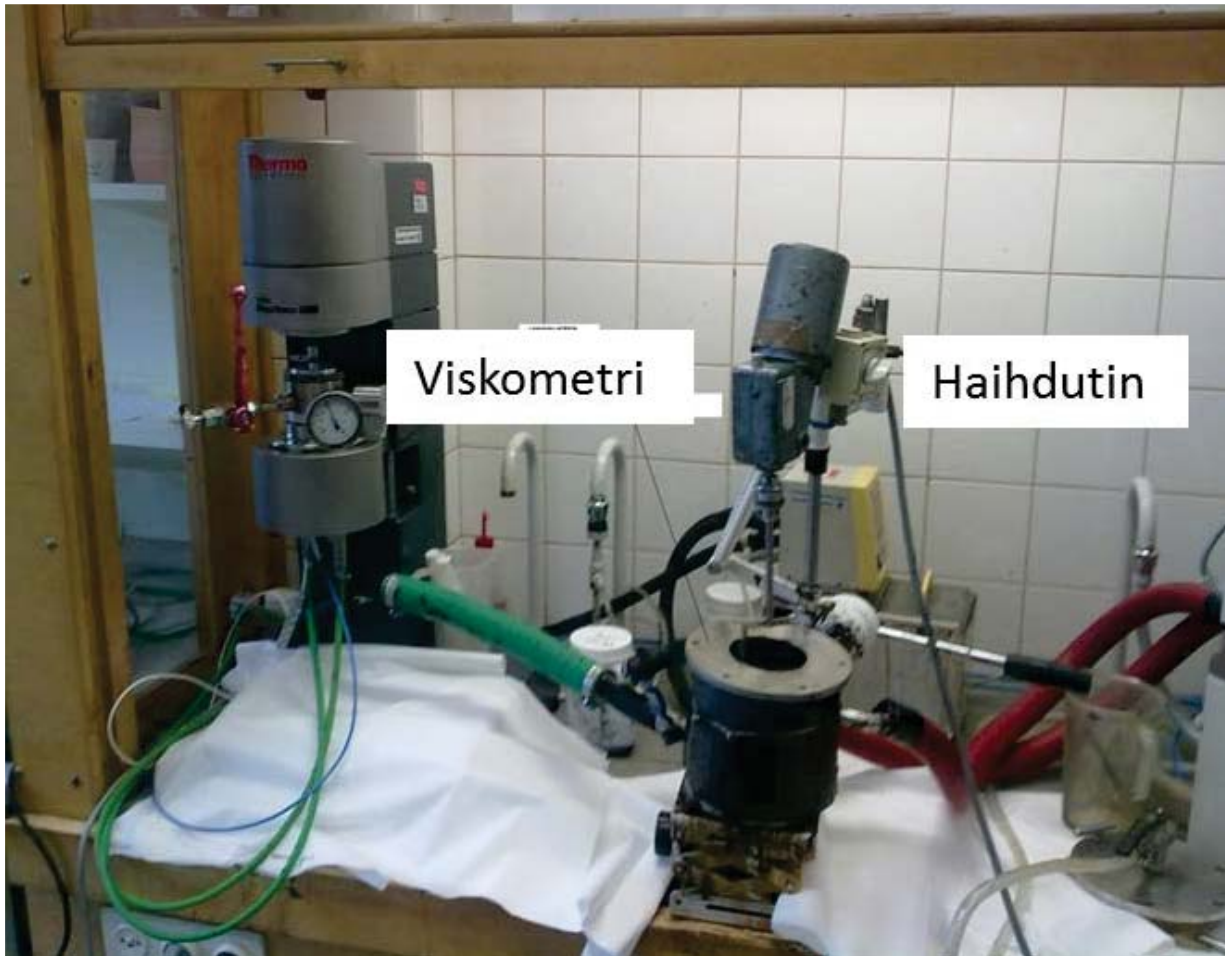
Taulukossa 2. on laskettu kaikille SCAN-N 22:27 mukaan määritetyille kuiva-aineille myös sulfidikorjatut kuiva-ainepitoisuudet. Eli korjauksissa on oletettu, että kaikki näytteen sisältämä sulfidi on hapettunut kuiva-ainemäärityksessä tiosulfaatiksi. Tämä hapettunut osuus on vähennetty mitatusta arvosta ja saatu sulfidikorjattu kuiva-aine.

Taulukko 2. Sulfidikorjatut kuiva-aineet

Lipeälaatu	Lab. normaali %	Lab. normaali sulfidikorjattu, %	Lab. paineistettu %	Lab. paineistettu sulfidikorjattu, %
Havupuu	73,7	71,0	73,1	70,4
Lehtipuu	73,1	71,4	71,2	69,5
Seka	81,8	79,8	82,7	80,7
Eukalyptus	77,8	75,9	-	

2.3 Viskositeetinmittausmenetelmä

Tutkittiin 4 erilaisen lipeän viskositeettia Labtiumin Haake RheoStress 6000 with Haake Pressure Cell D100/200 viskometrillä. Kuvassa 11 on esitetty koejärjestely. Lämmitys/kuivatusastiassa (evaporation unit) mustaliipeän lämpötila ja kuiva-aine säädetään sopiviksi, jonka jälkeen mustaliipeä siirretään paineilman avulla viskometrin mittatilaan. Mittatilan kuorenlämpötila säädetään automaattisesti haluttuun lämpötilaan tietokoneohjelman avulla. Tasaantumisaajan jälkeen tietokone ajaa viskositeettimittauksen eri leikkausnopeuksilla ja muodostaa viskositeettikäyrän. Viskositeetti perustuu aina viskositeettikäyrään, jolloin yksittäisten mittapisteiden aiheuttama virhe voidaan karsia manuaalisesti hylkäämällä ko. piste.



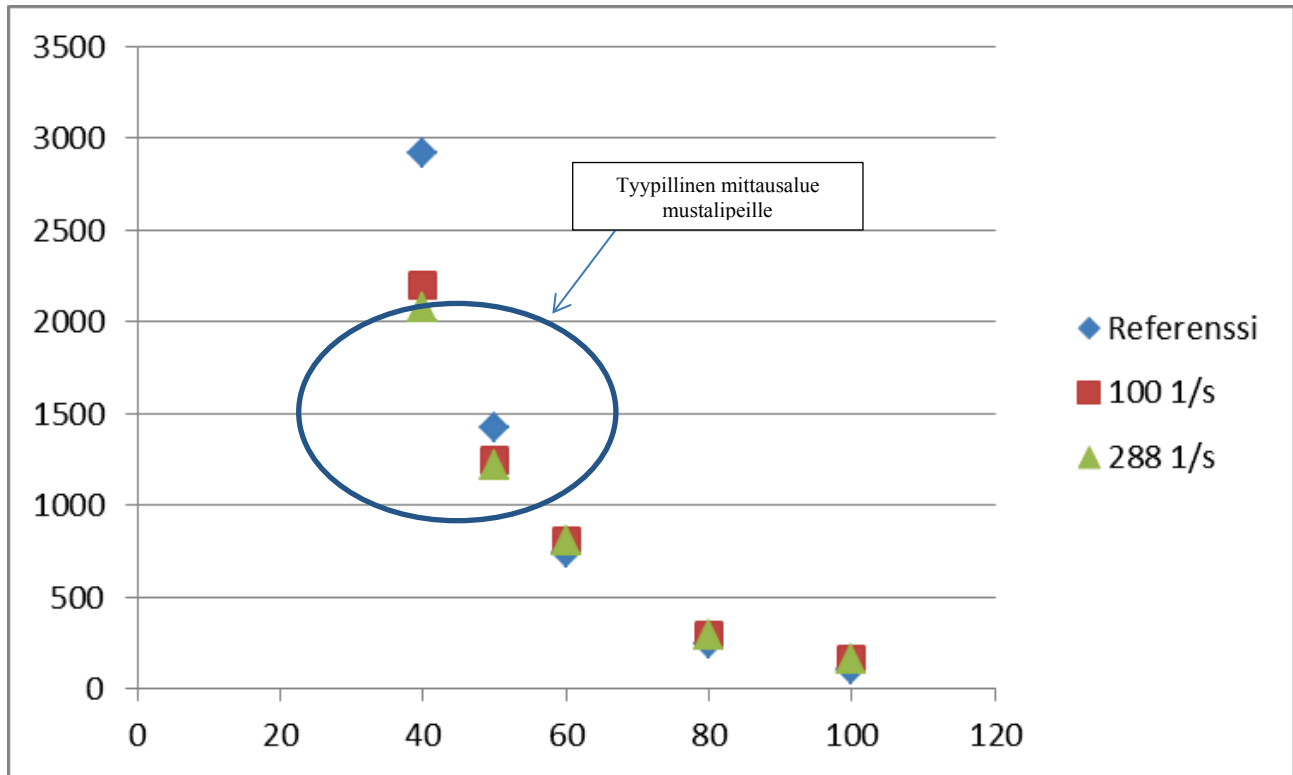
Kuva 11. Viskometri ja lämmitys/haihdutusastia.

2.4 Viskositeettimittauksen kalibrointi

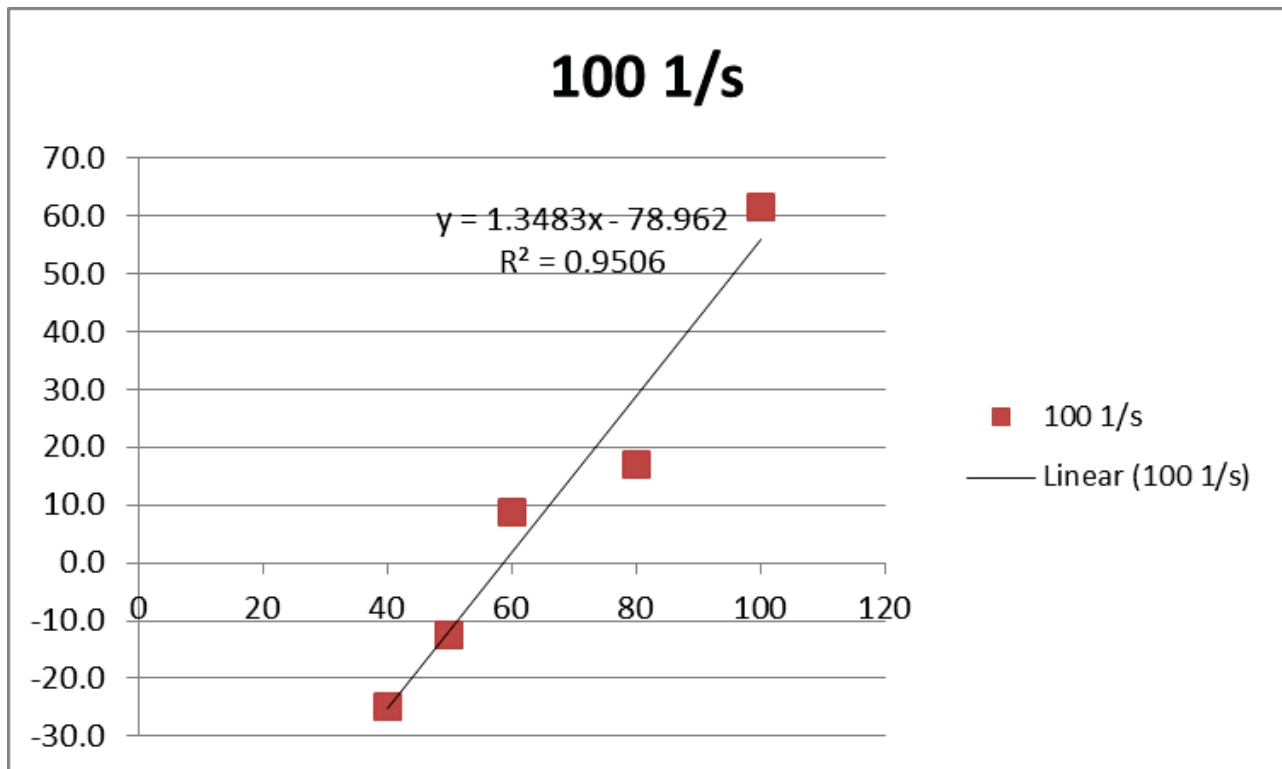
Haake RheoStress 6000 with Haake Pressure Cell D100/200 kalibroitiin käyttäen kalibrointiöljyä ISO 170251 / ISO Guide 34 VISCOSITY AND DENSITY REFERENCE STANDARD N4000. Liitteessä 6 on esitetty kalibrointiöljyn kuvaus tarkemmin. Taulukossa 3 on esitetty kalibroinnin tulos. Kuvassa 12 on esitetty referenssinesteen viskositeetti ja mitatut viskositeetit leikkausnopeuksilla 100 1/s ja 288 1/s. Silmämääräisesti arvioiden mittaustulos seuraa kohtuullisen hyvin referenssinesteen viskositeettia eri lämpötiloissa. Kuvissa 13 ja 14 on esitetty virheen prosentuaalinen suuruus. Virheen suuruus on jokseenkin lineaarisesti riippuvainen lämpötilasta. Koska virhe on merkittävä korkealla ja matalalla viskositeetti-arvolla, ei yritetä etsiä vakioita lipeiden ei-Newtonilaisuuden yhtälöissä 3-6. Labtium on ryhtynyt selvittämään viskometrin valmistajan kanssa syytä lämpötilariippuvaan virheeseen.

Taulukko 3. Viskositeetti lämpötilan muuttuessa. Punaisella merkitty mustalipeille tyypillinen mitta-alue

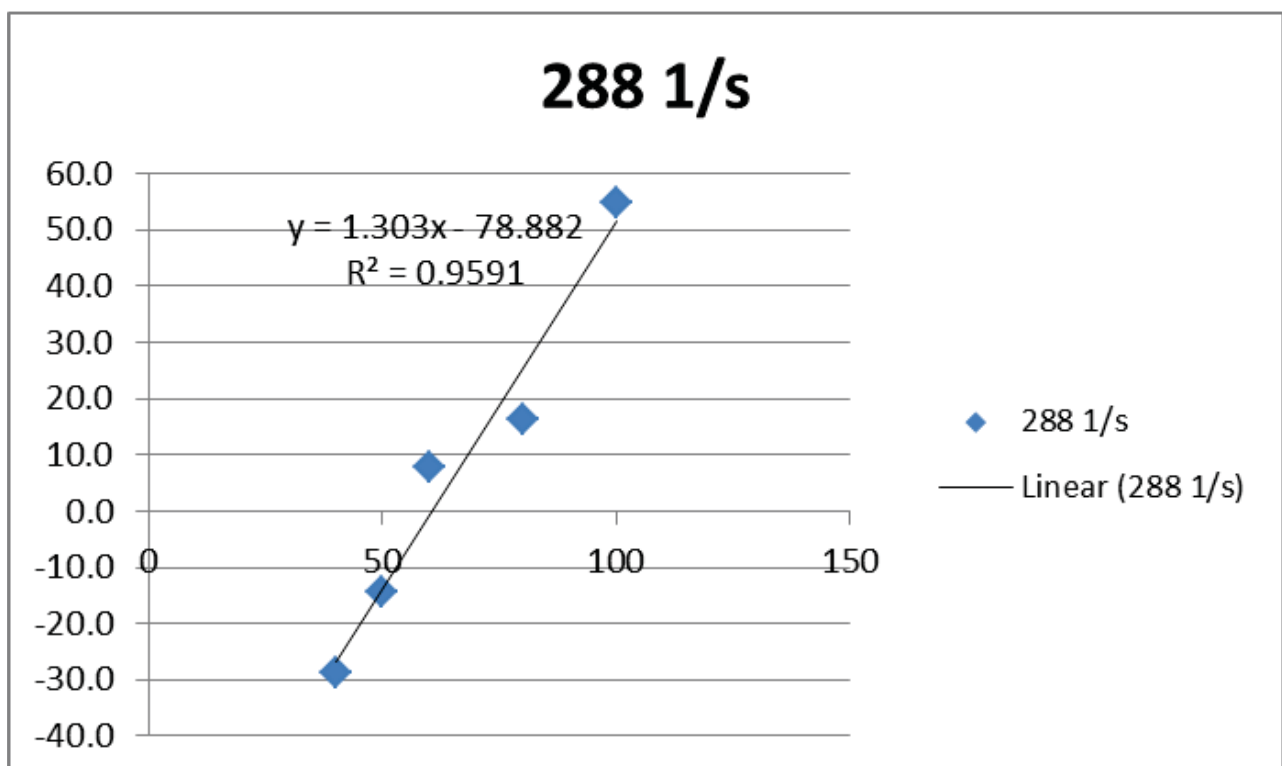
Lämpötila, °C	Sertifioitu arvo mPas	Mitattu arvo, 100 1/s mPas	Mitattu arvo, 288 1/s mPas	Ero 100 1/s mPas	Ero 288 1/s mPas	Ero 100 1/s %	Ero 288 1/s %
40	2921	2195	2080	-726	-841	-24.9	-28.8
50	1423	1245	1218	-178	-205	-12.5	-14.4
60	744.7	810	802	65.3	57.3	8.8	7.7
80	247.6	290	288	42.4	40.4	17.1	16.3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



Kuva 12. Referenssinesteen ilmoitettu viskositeetti ja kahdella leikkausnopeudella mitattu viskositeetti lämpötilan funktiona.



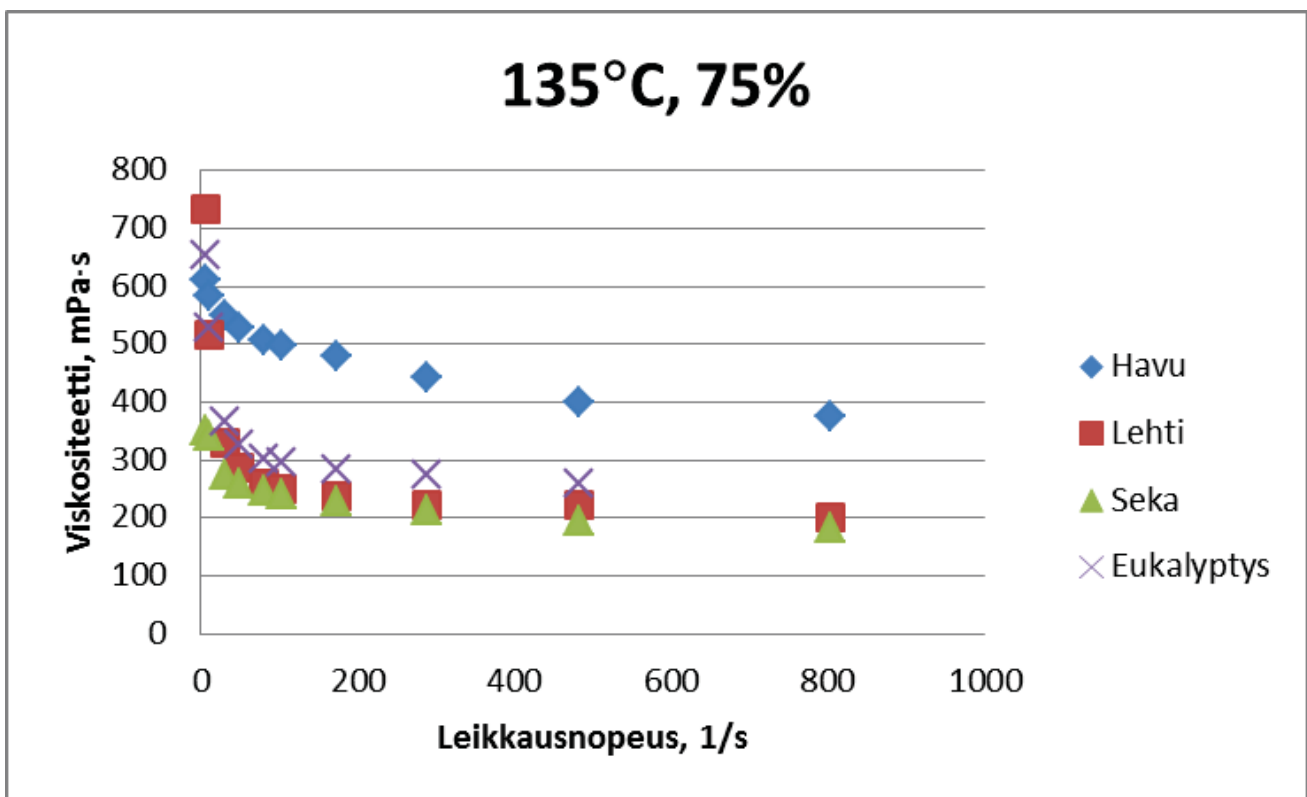
Kuva 13. Virhe % leikkausnopeudella 100 1/s.



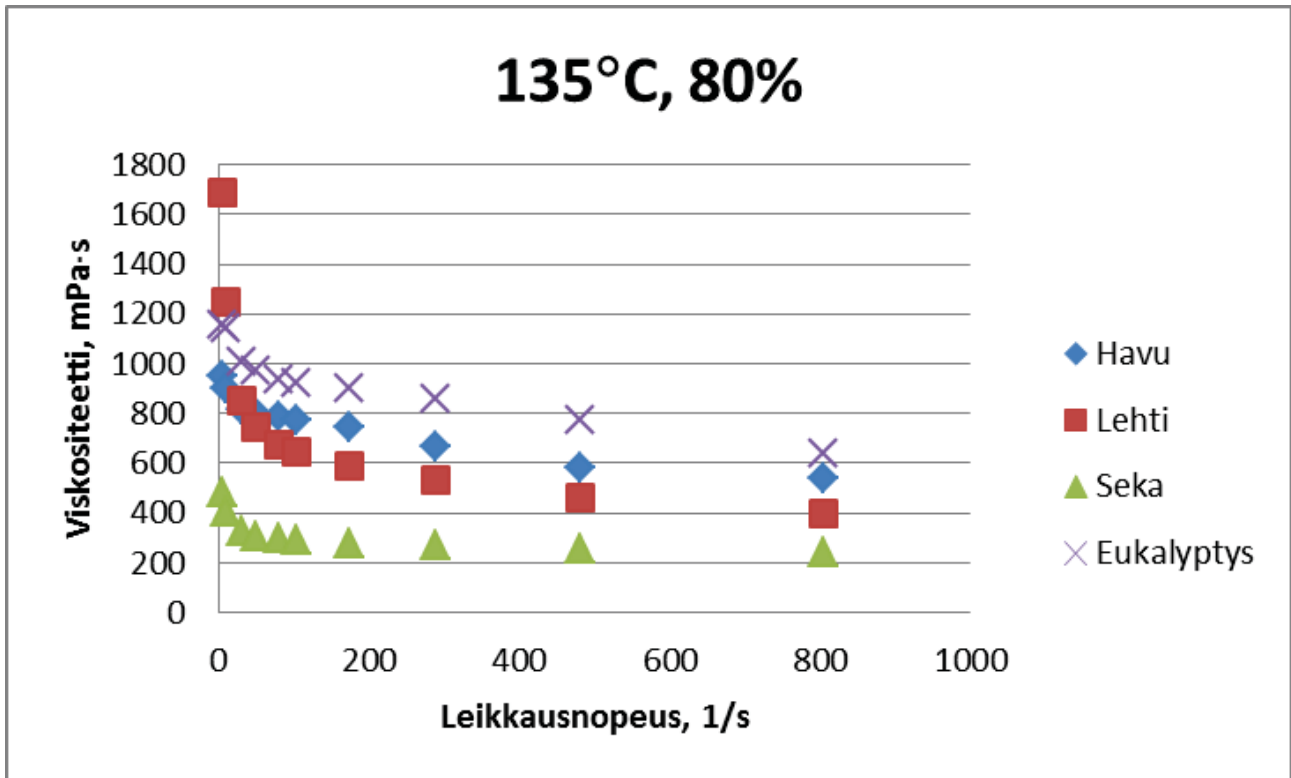
Kuva 14. Virhe % leikkausnopeudella 288 1/s.

2.5 Viskositeetit leikkausnopeuden muuttuessa

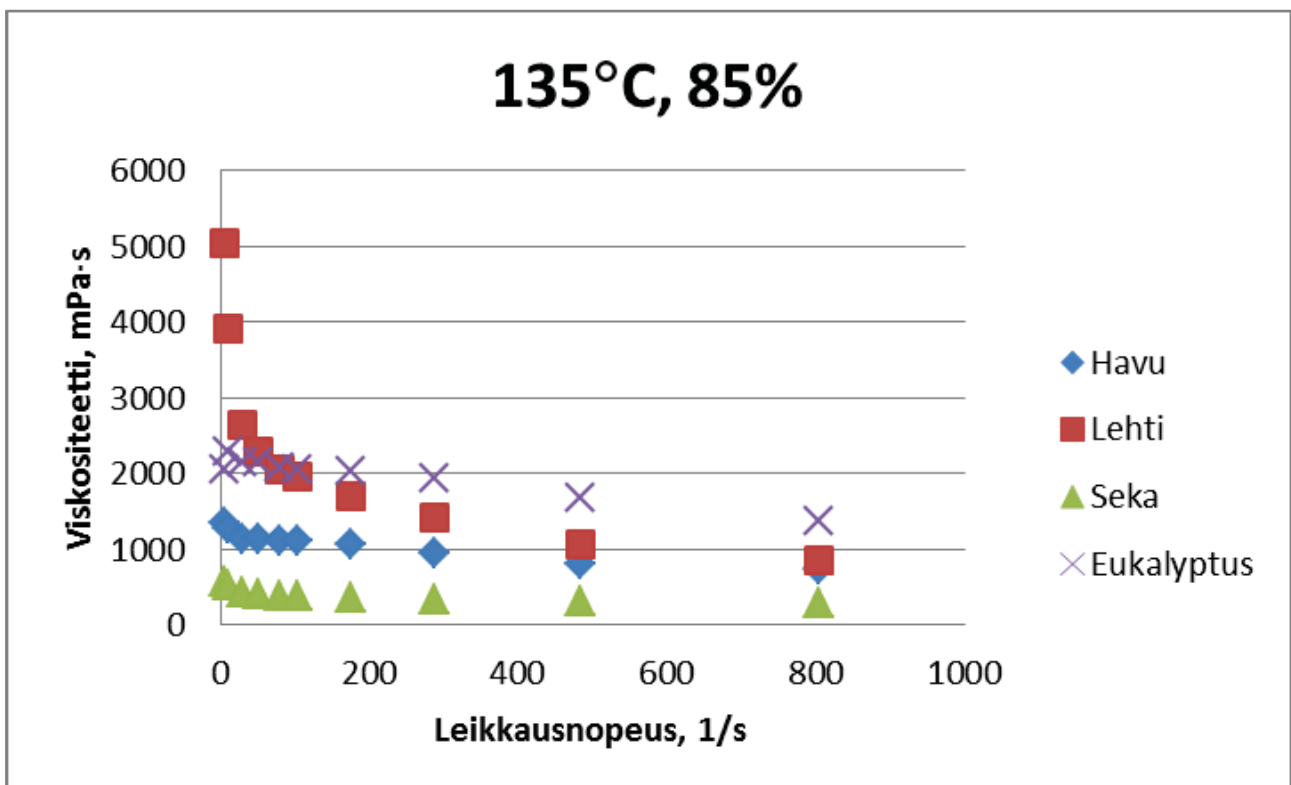
Viskositeetin leikkausnopeuden riippuvuus kolmella kuiva-ainepitoisuudella on esitetty kuvissa 15–17. Kuiva-ainepitoisuudet on redusoitu samaan kuiva-aineseen mittausdatasta (Liitteet 1-4) vertailun mahdollistamiseksi. Eri tehtaiden tai puulajien viskositeettien vertailu keskenään on kuitenkin vaikeaa koska haihduttamalla käytössä oleva lipeän lämpökäsittely (lämpötila/kesto) vaikuttaa lipeän ominaisuuksiin kuten viskositeettiin. 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 pieni, alle 100 %, mutta kuitenkin merkittävä. Yhtenä selittävänä tekijänä voi olla näytteen polysakkaridipitoisuus, joka havu- ja sekalipeillä on alle 2 %, eukalyptuslipeällä 2.6 % ja koivulla 4 %. Näytteiden alkuperäinen mittausdata on esitetty liitteissä 1-5.



Kuva 15. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 75 % kuiva-ainepitoisuudella.

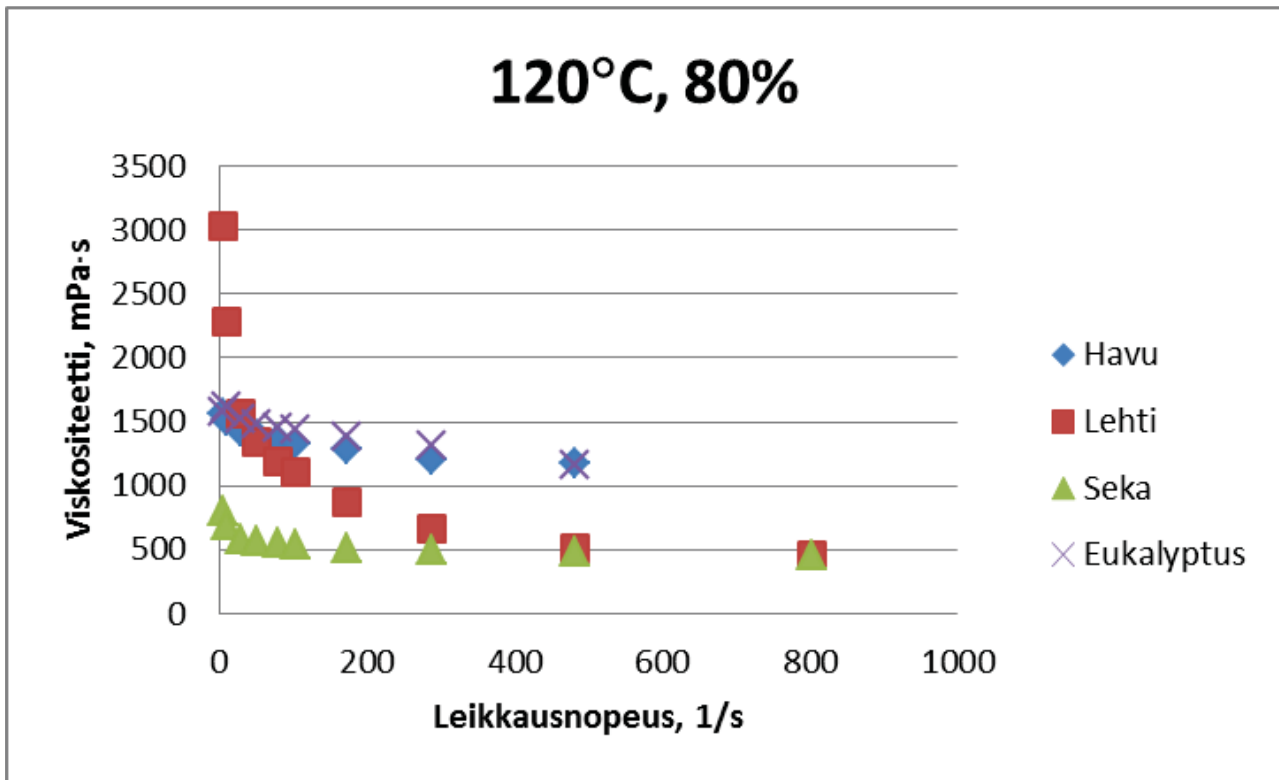


Kuva 16. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 80 % kuiva-ainepitoisuudella.

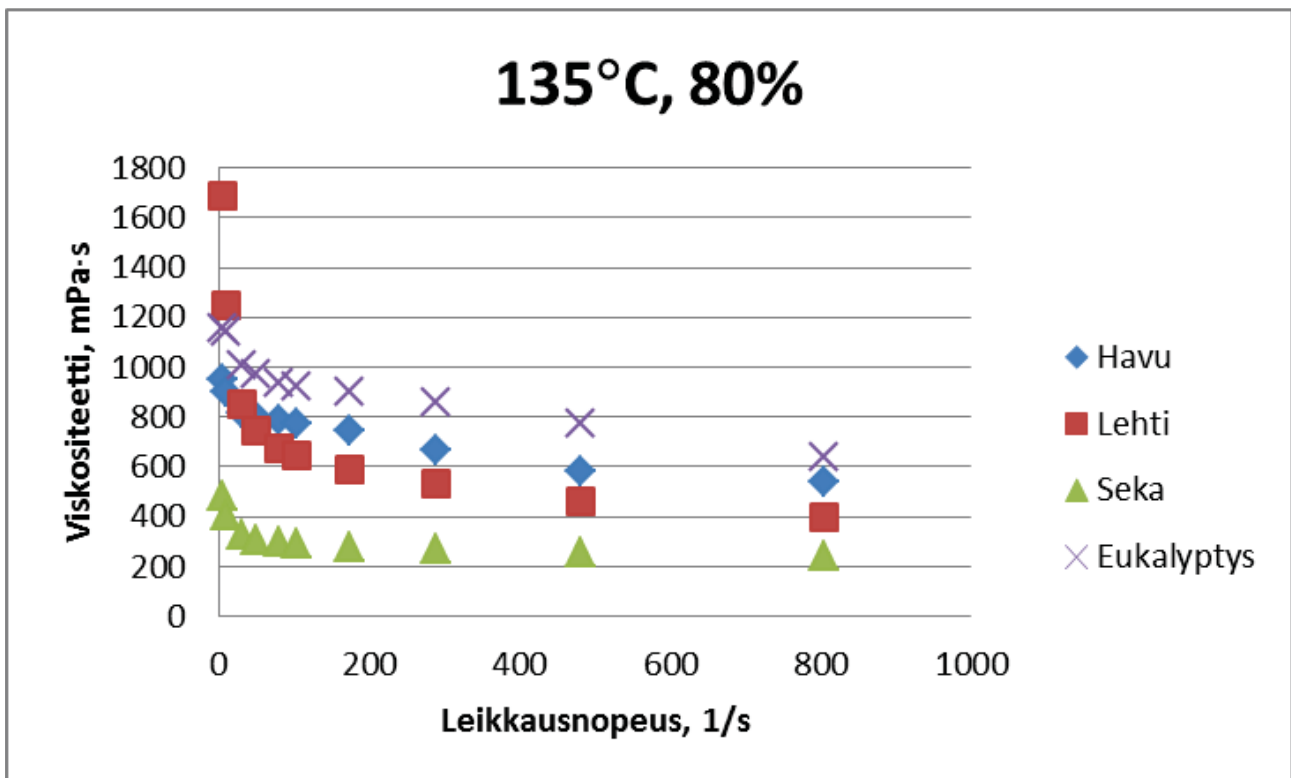


Kuva 17. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 85 % kuiva-ainepitoisuudella.

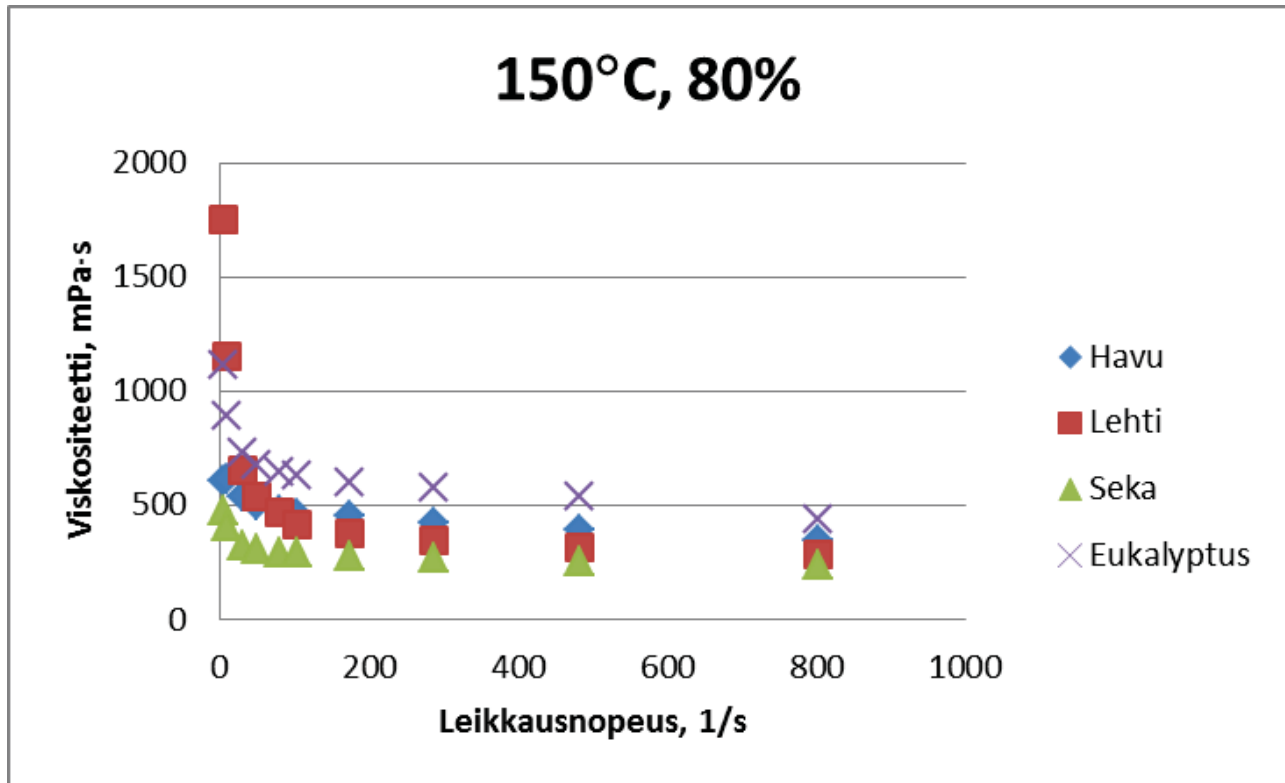
Viskositeetin leikkausnopeusrippuvuutta eri lämpötiloissa on tutkittu kuvasarjassa 18–20. Lehtipuun viskositeetti muuttuu eniten, 4-6 kertaiseksi, alhaisilla leikkausnopeuksilla ja myös eukalyptuksen viskositeetti kasvaa paljon leikkausnopeuden pienentyessä. Havupuun viskositeetti kohoaa vähiten, mutta kuitenkin yli 50 %, leikkausnopeuden pienentyessä arvoon 5 1/s.



Kuva 18. Viskositeetin leikkausnopeusrippuvuus 120 °C:een lämpötilassa.



Kuva 19. Viskositeetin leikkausnopeusrippuvuus 135 °C:een lämpötilassa.



Kuva 20. 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] oletivat polymeereihin perustuvien yhtälöidensä perusteella. Oikeaa yhtälömuotoa ei voi tietää ennen mittauksia nyt toteutettua pienemmillä leikkausnopeuksilla.

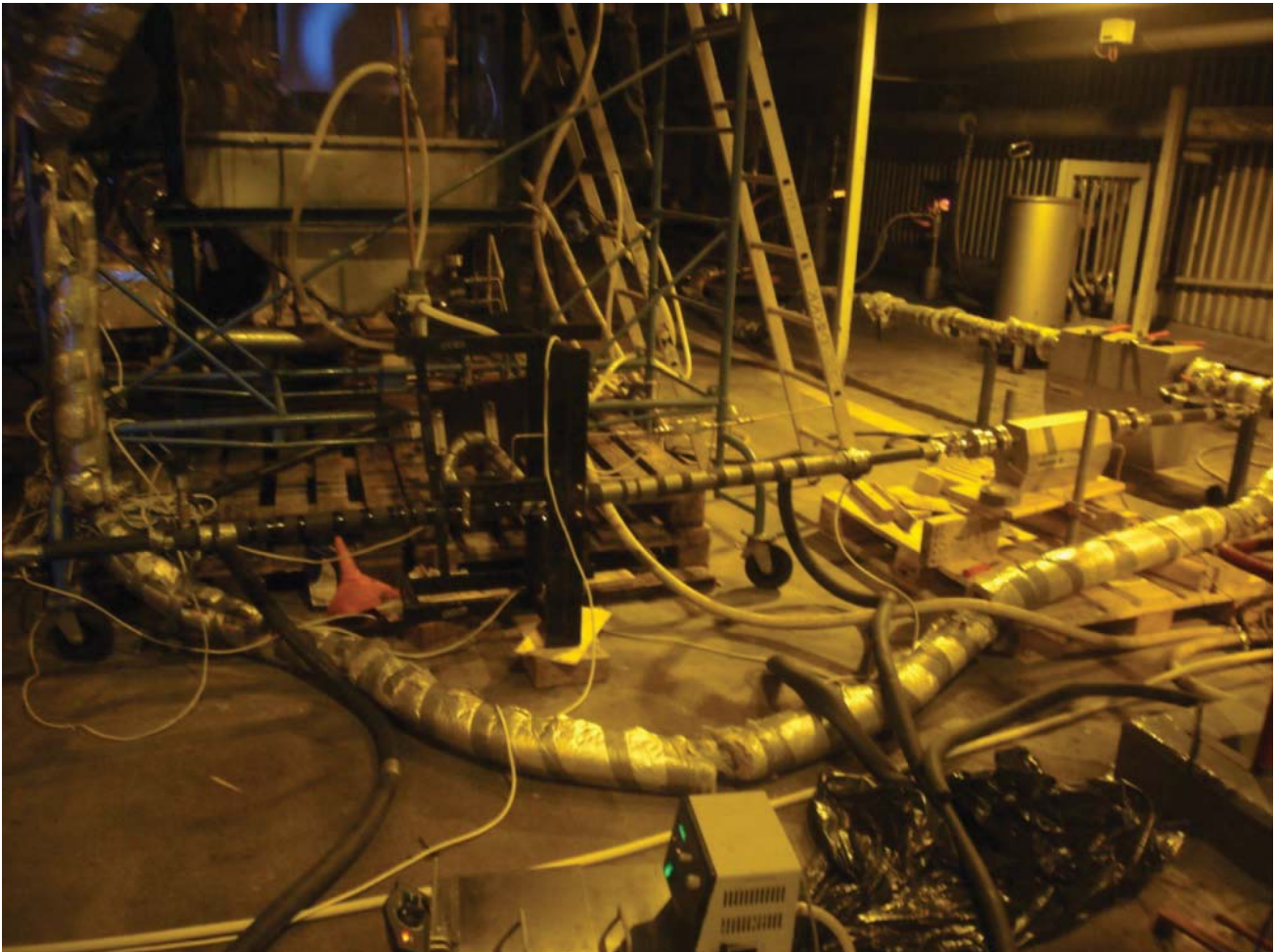
Viskositeettiin merkittävästi vaikuttavat polysakkaridipitoisuudet on esitetty liitteessä 5. Korkein polysakkaridipitoisuus on lehtipuulipeällä. Lehtipuu on myös ei-Newtonilaisin yhdessä eukalyptuksen kanssa. Havu- ja sekalipeän polysakkaridipitoisuudet olivat alhaiset.

Jäännösalkalipitoisuus lehtipuulipeällä oli 3.2 %. Havu- ja sekalipeän jäännösalkalipitoisuudet olivat 4.6 % ja 4.3 %.

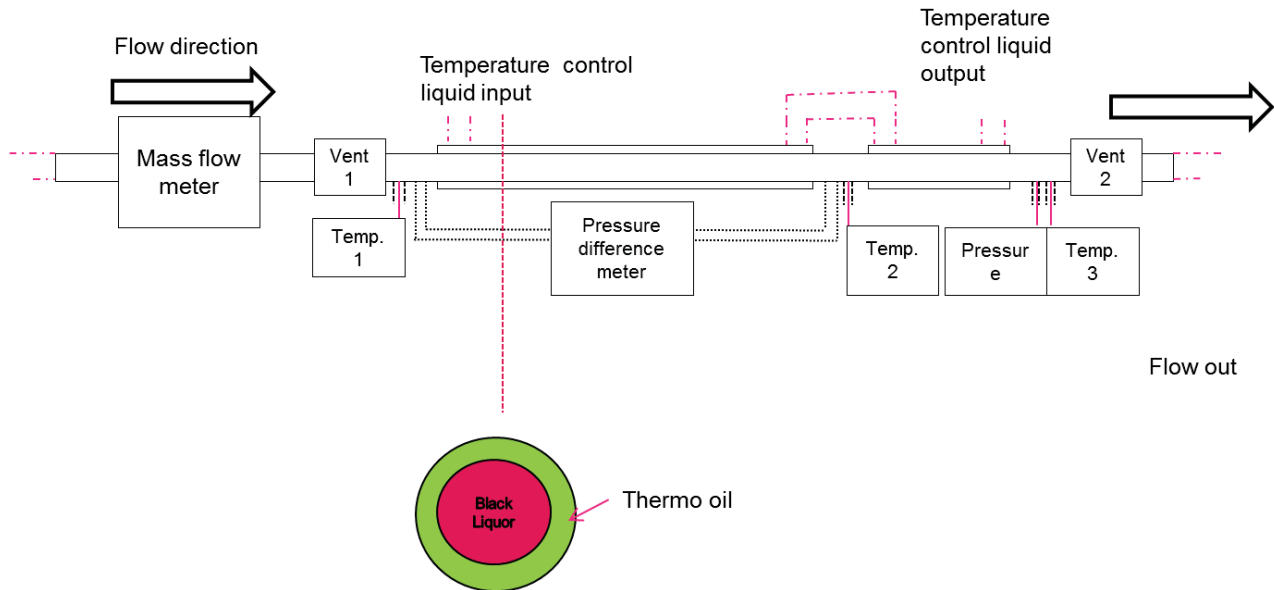
2.6 On-line kapillaariviskometrikoe

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

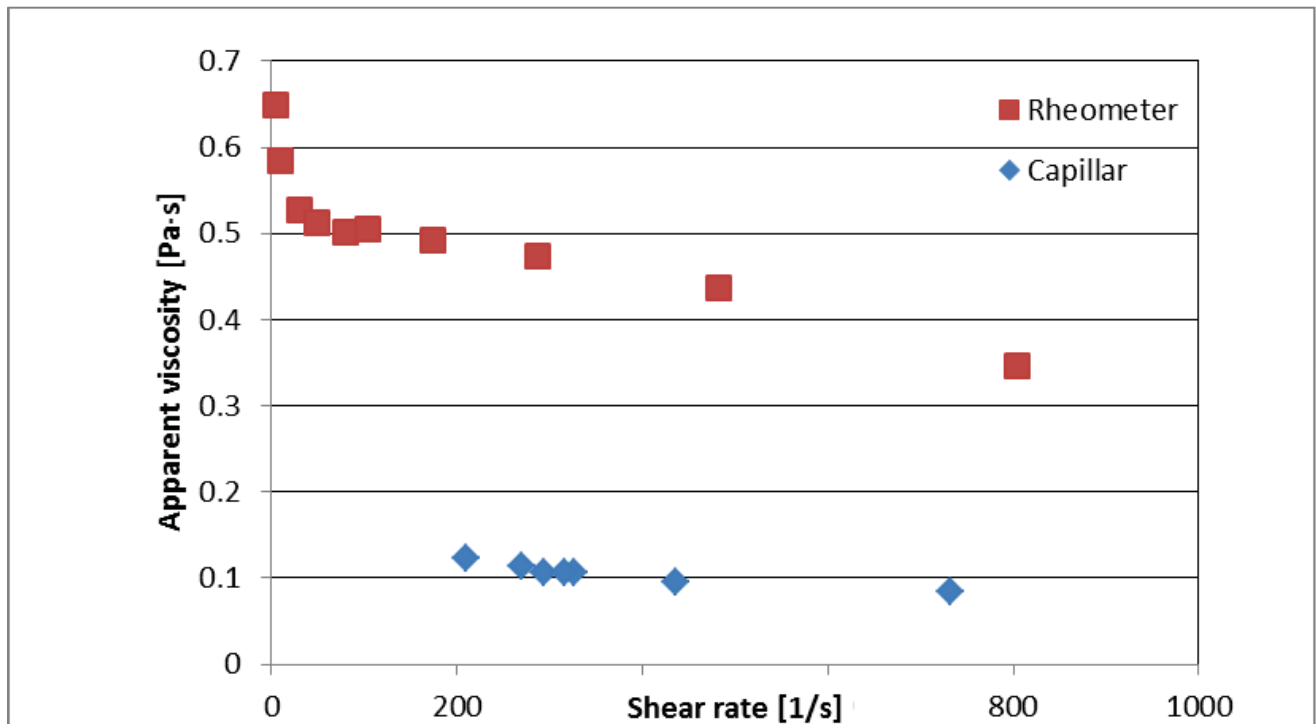
Kuvassa 22 on kuvattu laitteiston periaate. Venttiilien 1 ja 2 avulla säädetään virtausta siten, ettei lipeä pääse kiehumään. Kaksoisvaippaputkella ja ulommassa putkessa virtaavalla lämmitetyllä termooöljyllä pidetään lipeän lämpötila vakiona. Lämpötila laskee 2-3 °C matkalla lipeärenkaalta koelaitteistolle. Paine-eroanturilla mitattiin mustalifeän 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.



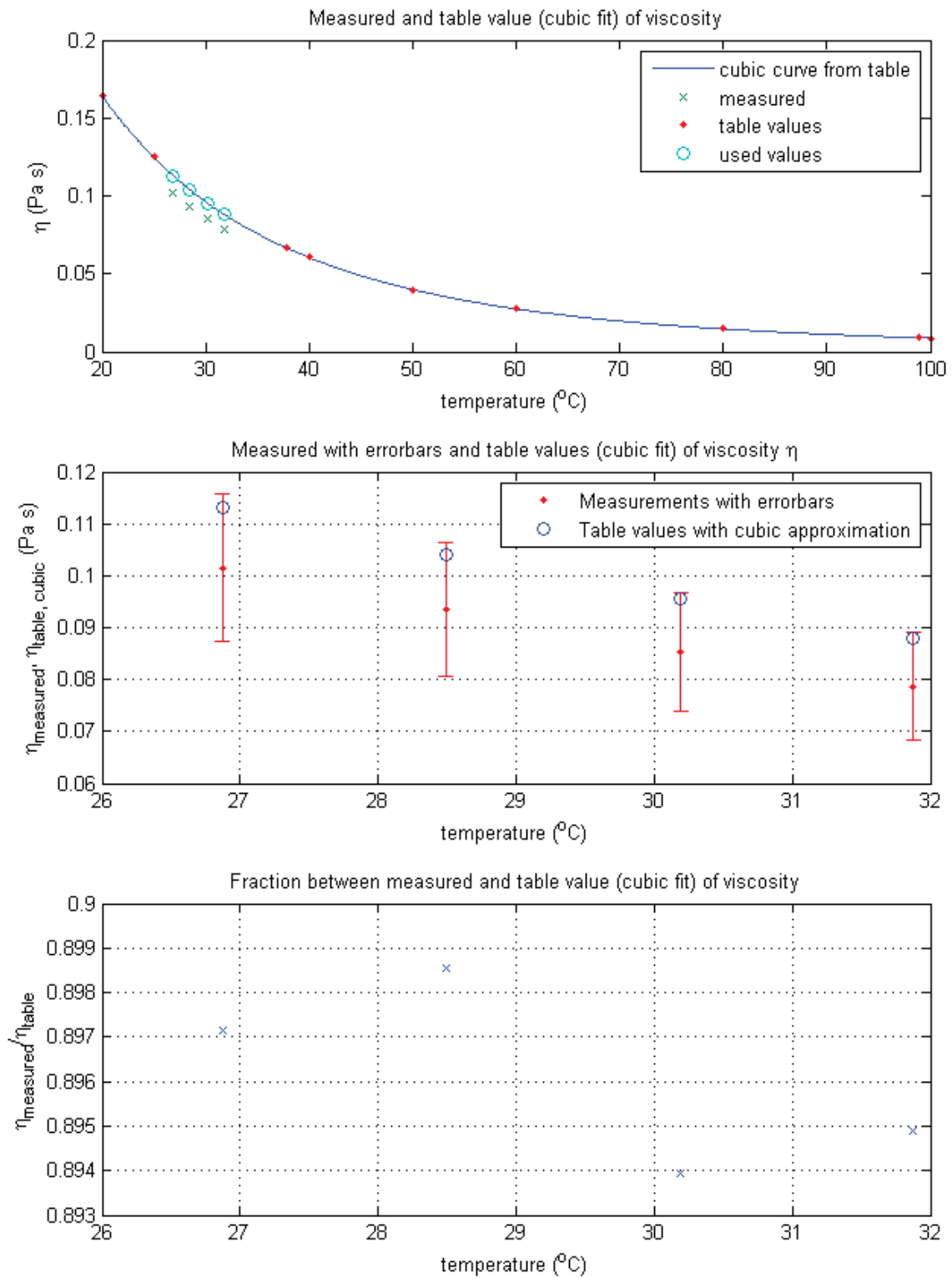
Kuva 22. Kapillaariviskometrin periaatekaavio.



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

2.7 On-line 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 työläästä 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 TULOSTEN VAIKUTUS MUSTALIPEÄN KÄSITTELYN VAIHEISIIN

3.1 Haihduttamo

Jos tarkastellaan mustalipeän elinkaarta tehtaalla haihduttamolta lähtien, viskositeetin vaikutus on suurin haihduttamon väkevässä päässä ja vaikuttaa olennaisesti valuvan nestekalvon käyttäytymiseen sekä lämmön- ja aineensiirron osalta että likaantumisen kannalta. Leikkausnopeudet ovat pieniä, joten mustalipeän ei-Newtonilaisuus voi haihduttamon viimeisissä yksiköissä sekä polttolipeäputkistossa 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, jotta painehäviö olisi alhainen. Jos putkistoissa esiintyy pieniä leikkausnopeuksia (alle 50 1/s) mustalipeä voi käyttäytyä kuten ei-Newtoninen neste. Leikkausnopeus Newtonilaisille nesteille voidaan laskea seuraavasti:

$$\gamma = \frac{8 \times v}{d}$$

jossa γ on leikkausnopeus (1/s), v virtausnopeus (m/s), d putken sisäläpimitta metreinä.

Virtausnopeuden kaava:

$$v = \frac{4 \times Q}{\pi \times d^2}$$

jossa v on virtausnopeus (m/s), Q tilavuusvirta (m³/s), d putken sisäläpimitta (m).

Esimerkki: Polttolipeän tilavuusvirtaus on 60 l/s sisältäen takaisinkierätykseen menevän osuuden. Putkiston sisähalkaisija on 110 mm. Leikkausnopeudeksi saadaan noin 500 1/s. Esimerkissä 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.

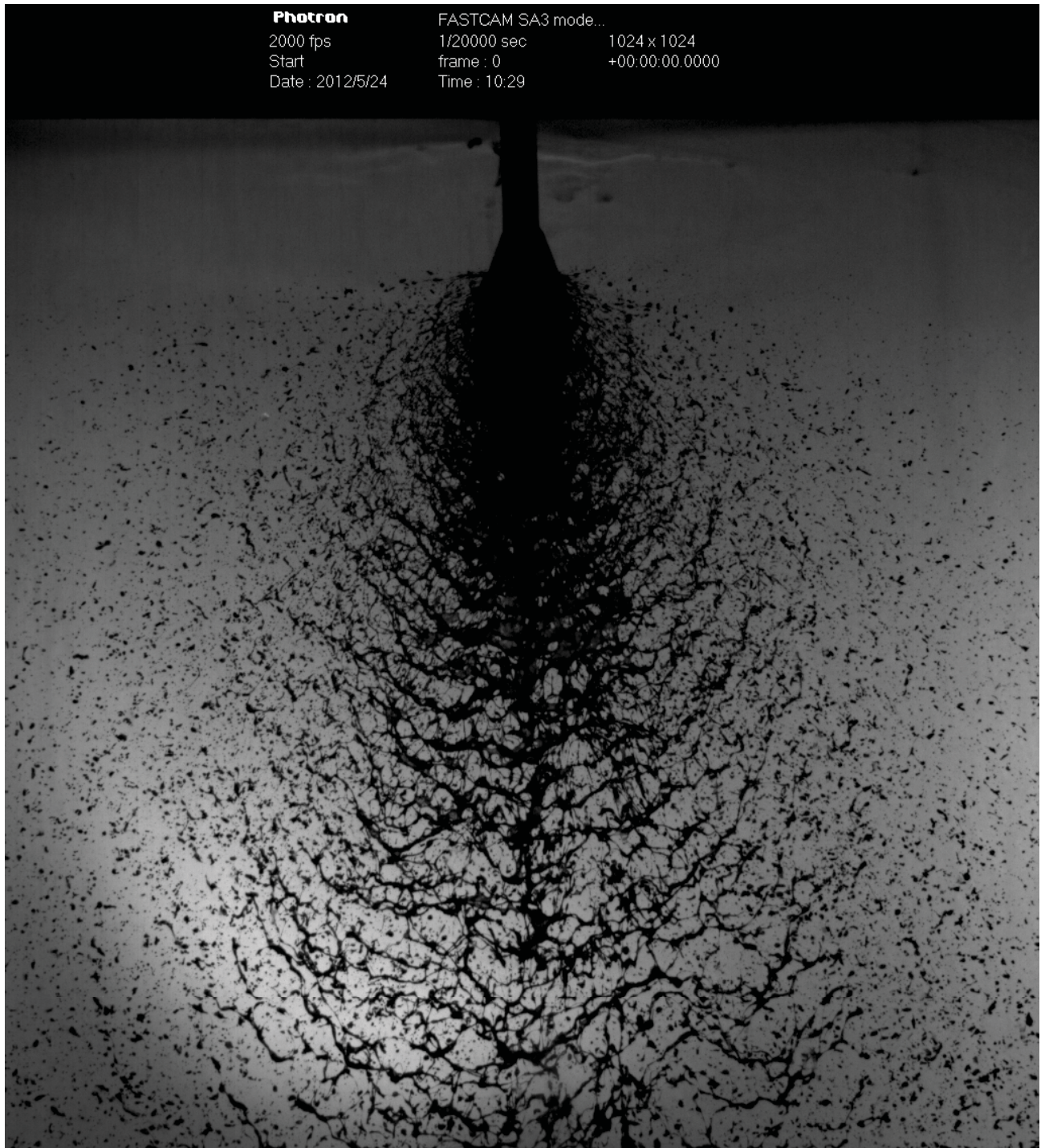
3.5 Lusikka

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. Mustalifeän sisältämä paineistettu höyry pullistaa ja rikkoo syntyvää mustalifeäkalvoa 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 mustalifeän ei-Newtonilaiset ominaisuudet ovat voimakkaimmillaan ja vaikuttavat pisaroiden kehittymiseen, kuivumiseen ja palamiseen oleellisesti.

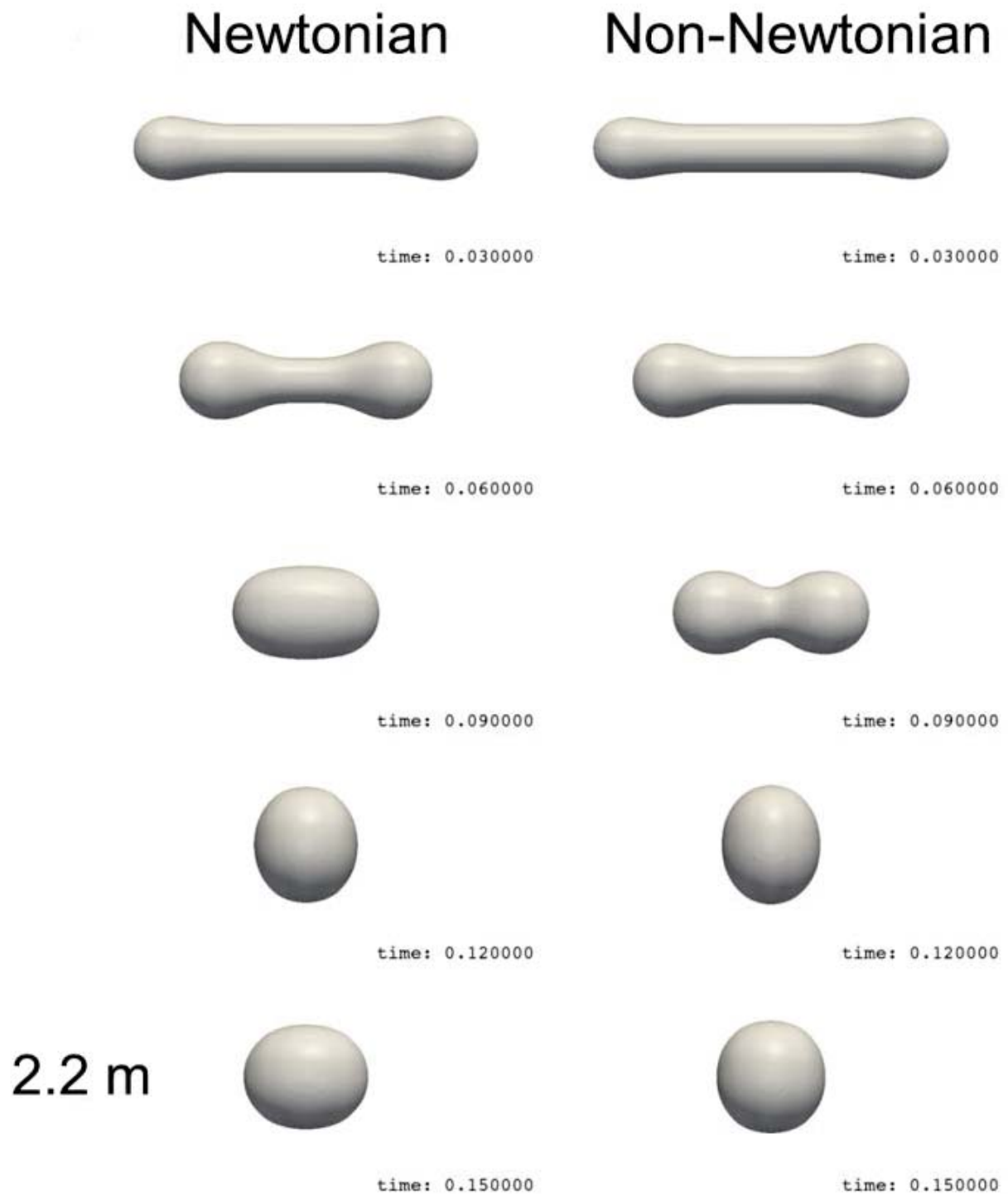
4 PISARAN MUODONMUUTOS

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. Ei-Newtonilaisen pisaran muodon muutos on noin 20 % hitaampi kuin Newtonilaisen pisaran. Todellisuudessa pisaran 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.

Newtonian

Non-Newtonian



time: 0.080000



time: 0.080000



time: 0.160000



time: 0.160000



time: 0.240000



time: 0.240000



time: 0.320000



time: 0.320000

4.8 m



time: 0.400000



time: 0.400000

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

Newtonian

Non-Newtonian



time: 0.12000



time: 0.120000



time: 0.24000



time: 0.240000



time: 0.36000



time: 0.360000



time: 0.48000



time: 0.480000

9 m

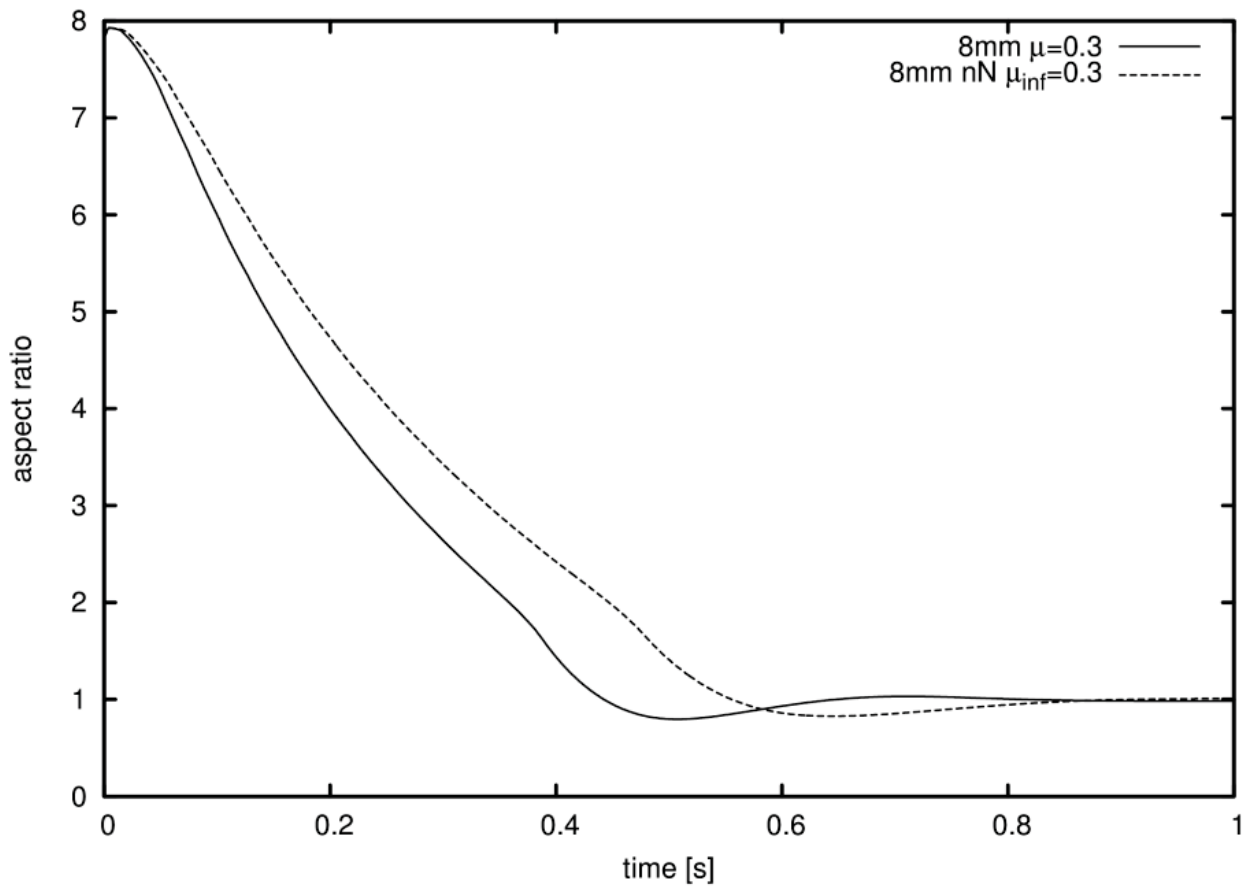


time: 0.60000



time: 0.600000

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 eli viskositeetti riippuu lämpötilan ja kuiva-aineen lisäksi myös leikkausnopeudesta. Suurilla leikkausnopeuksilla mustalipeä käyttäytyy Newtonilaisen nesteen tavoin normaalisti käytetyillä kuiva-ainepitoisuuksilla ja lämpötiloilla. 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. Kuiva-ainepitoisuuden mittaus

Normaalisti näytteenotto tapahtuu paineistamattomaan astiaan, jolloin osa mustalipeän höyrystä pääsee karkaamaan. Nyt testattu paineistettu näytteenotin vangitsi kaiken höyryn näytteen sisään myöhempää kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten. Havu- ja lehtipuulipeän tapauksessa paineistetun näytteenottotavan kuiva-ainepitoisuus aleni 0.6 ja 1.9 prosenttiyksikköä, kun se olisi voinut alentua teoreettisesti maksimissaan 1.4 ja 0.9 prosenttiyksikköä. Sekalipeällä paineistetun näytteenottotavan kuiva-ainepitoisuus oli kohonnut 0,9 prosenttiyksikköä, kun se olisi voinut alentua 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) mittausepävarmuus (95 % luottamustasolla) on $\pm 1 \%$.

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 määrytykset on tehty normaalilla menettelyllä, jossa osa höyrystä karkaa, on jatkossakin perusteltua käyttää vanhaa näytteenottomenetelmää. Samalla vältetään uuden paineistetun menetelmän aiheuttamat lisäkustannukset.

5.3 On-line kapillaariviskosimetri

Tutkimuksessa käytetyn on-line viskometrin tarkkuudeksi arvioitiin laboratoriossa huoneenlämpöisellä kalibroitinesteellä 15 %. Tehtaalla tarkkuus on huonompi, koska lämpötilan ja virtauksen säätö ovat vaikeampia. Laitteen asettelu ja virittely vaati paljon etukäteisvalmisteluja. Kapillaariviskometrista 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.

5.2 Merkitys soodakattilan toimintaan

Alhaisilla kuiva-ainepitoisuuksilla ei-Newtonilaisuus ei vaikuta haihduttamon toimintaan. Korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla haihdutinsarjan loppupäässä ei-Newtonilaisuudella voi kuitenkin olla vaikutusta. Pumpuissa leikkausnopeudet ovat korkeita, joten ei-Newtonilaisuuden merkitys on vähäistä. Putkistoissa ei-Newtonilaisuus voi alentaa hiukan näennäistä viskositeettia. Mustalipeän siirtoputket on takaisinkiierrätyksineen 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.

5.3 Pohdintaa tulosten hyödyntämisideoista

Tulokset ovat uusia ja mielenkiintoisia. Pienillä leikkausnopeuksilla korkeakuiva-aineinen mustalipeä on ei-Newtonilaista jopa käytetyillä korkeilla lämpötiloilla. Tutkijoille ja tuotekehittelijöille, jotka kehittävät soodakattilan ruiskutusta tai haihdutinyksiköitä, havainnot mustalipeän ei-Newtonilaisista ominaisuuksista ovat tärkeitä. Näiden tulosten pohjalta voidaan kehittää tarkempia pisaroitumis- ja ruiskunmalleja sekä tehokkaampia haihduttamoja.

Ruiskutuksen jälkeen tulipesässä leikkausnopeudet ovat pieniä ja mustalipeä tämän takia ei-Newtonilaista. Pelkän ei-Newtonilaisuuden huomioiminen pisan muodonmuutokseen on tehtävissä luvussa neljä esitetyllä tavalla käyttäen Fluent virtauslaskentaohjelmistoa. 8:n millimerin pisaroilla muodon muutos hidastui tässä laskelmassa 20 %. Todellisessa 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.

5.4 Jatkotutkimus

Varmistetaan Haake RheoStress 6000 viskometrin toiminta mustalipeälle soveltuvissa 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 tyypillisten mustalipeiden merkittävä

mittausalue on 200-1000 mPas.

Pisaroitumiseen ja haihduksen viimeisissä yksiköissä 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. Mustalifeän käyttäytyminen erittäin pienillä leikkausnopeuksilla pitäisi selvittää.

Ligniinin molekyylipaino olisi hyvä mitata liittyen tutkittaviin mustalifeisiin. 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. Mustalifeälle aihetta ei ole tutkittu merkittävästi, vaikka esimerkiksi polymeereillä viskoelastisuus on tärkeä suure.

Pisaran muodonmuutoksen mallinnusta on jatkettava OpenFoam-ohjelmalla. Mallia voidaan validoida kokeellisesti esimerkiksi ei-Newtonilaisen ksanttaaniseoksen avulla. Viritetään ksanttaanirihma pysty- tai vaakasuuntaisesti, jolloin voidaan kuvata rihman kasaan vetäytyminen hallitusti katkaistulle rihmalle. Vaikka tilanne ei kuvaa mustalifeäpisaraa tulipesässä, on mallin validointi yksi askel mustalifeäpisaran 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

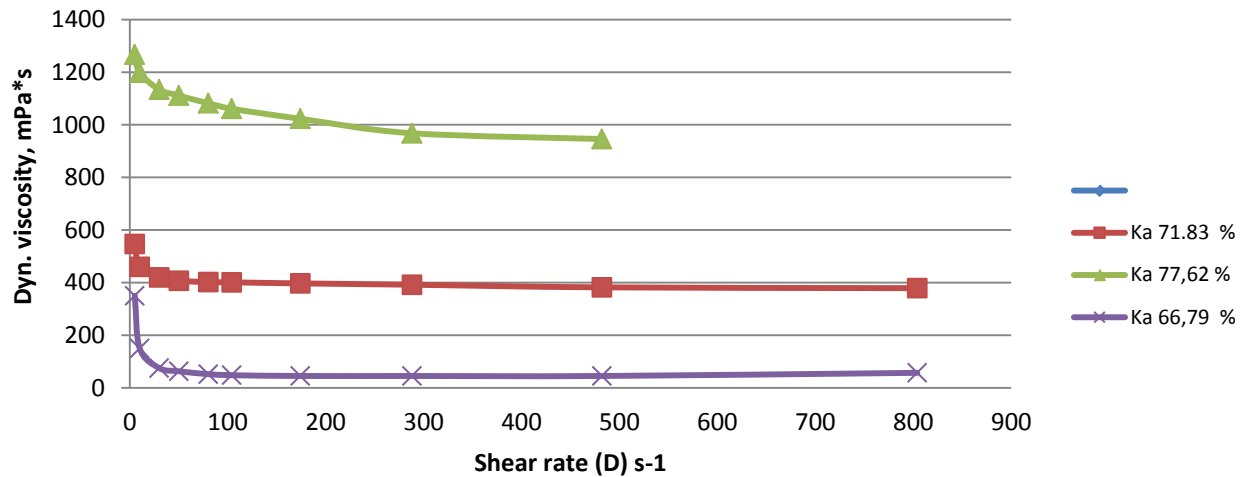
LIITE 1

Havulipeän viskositeettikäyrät

Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

120°C

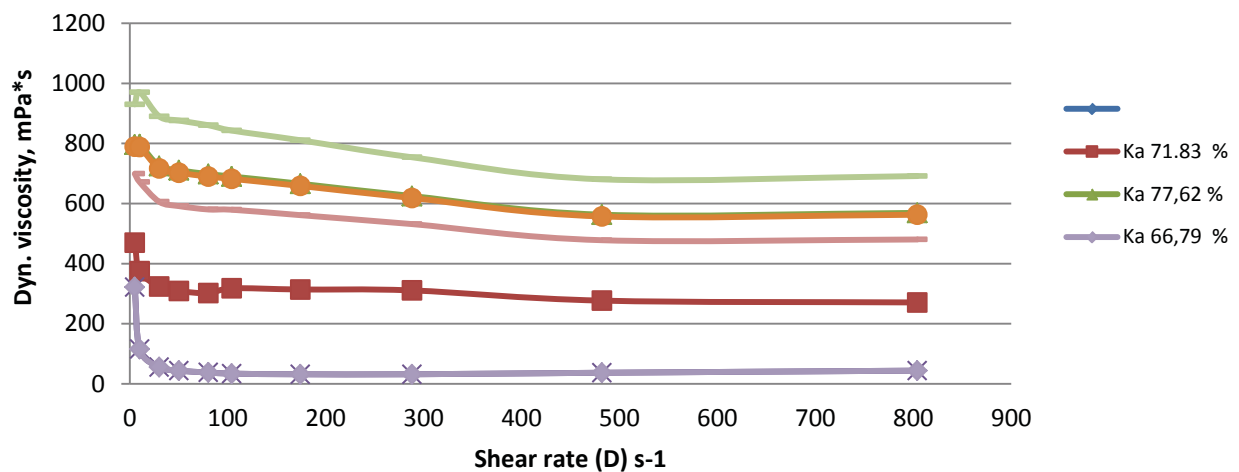
Viscosity vs. shear rate



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

132°C

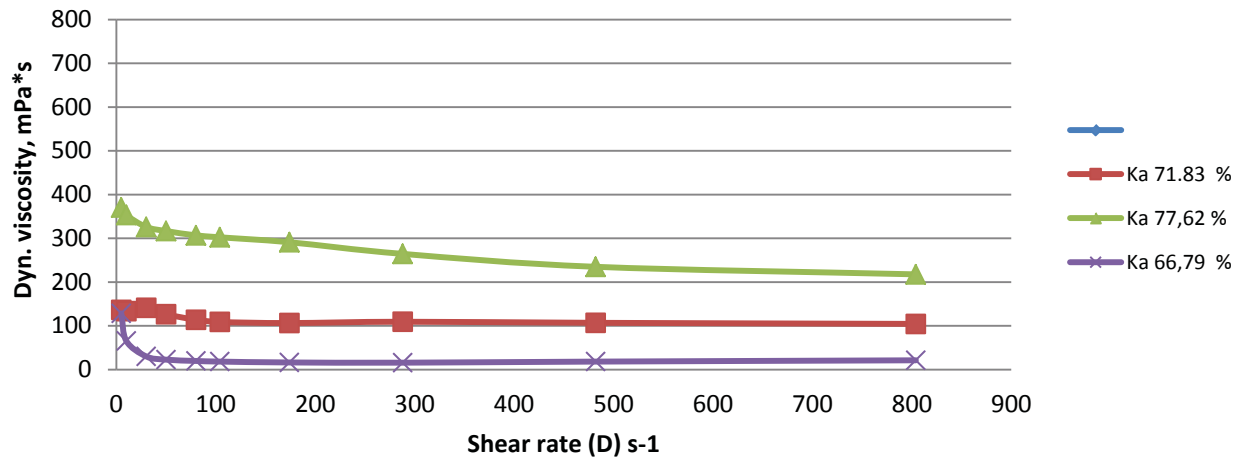
Viscosity vs. shear rate



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

135°C Corrected

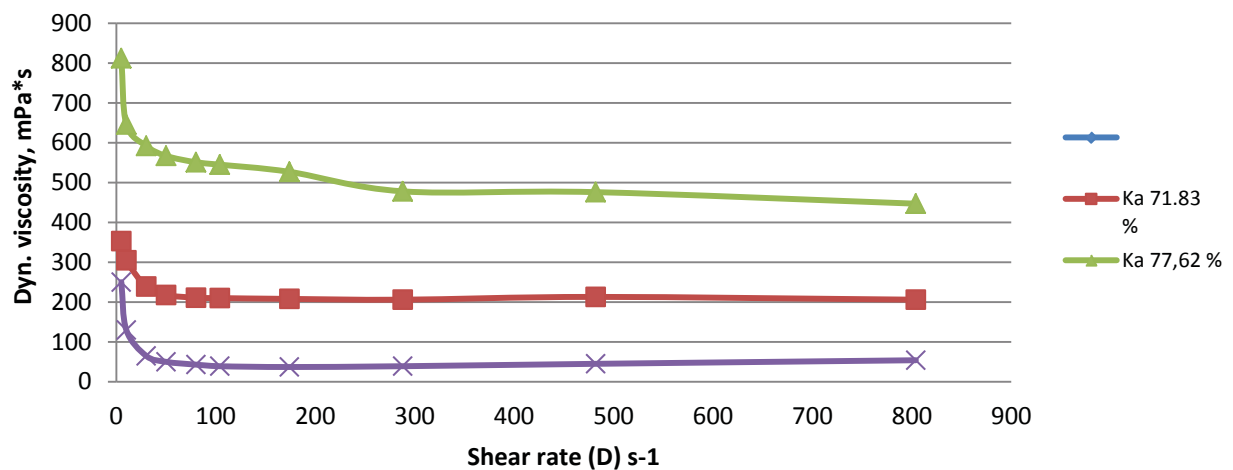
Viscosity vs. shear rate



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

140°C

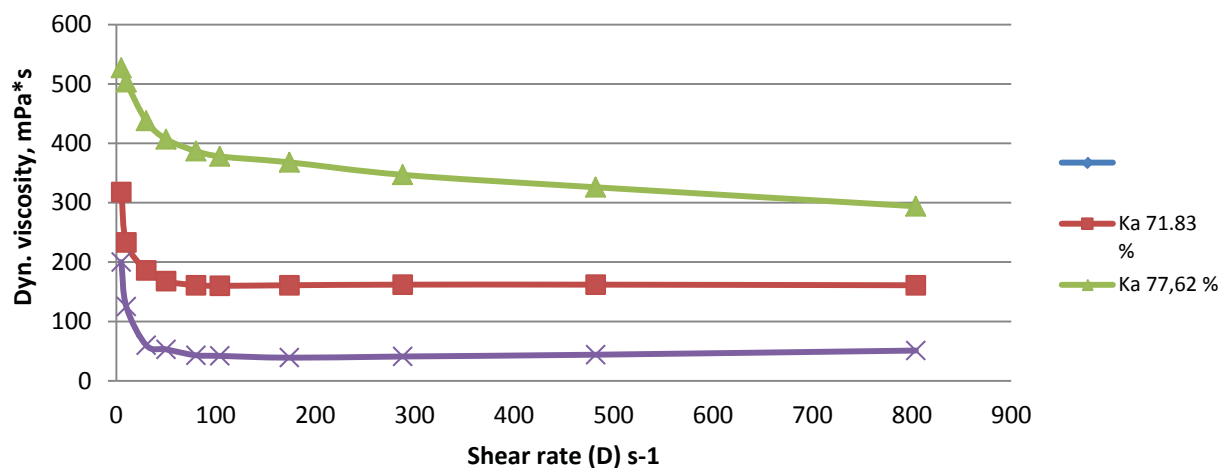
Viscosity vs. shear rate



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

150°C

Viscosity vs. shear rate



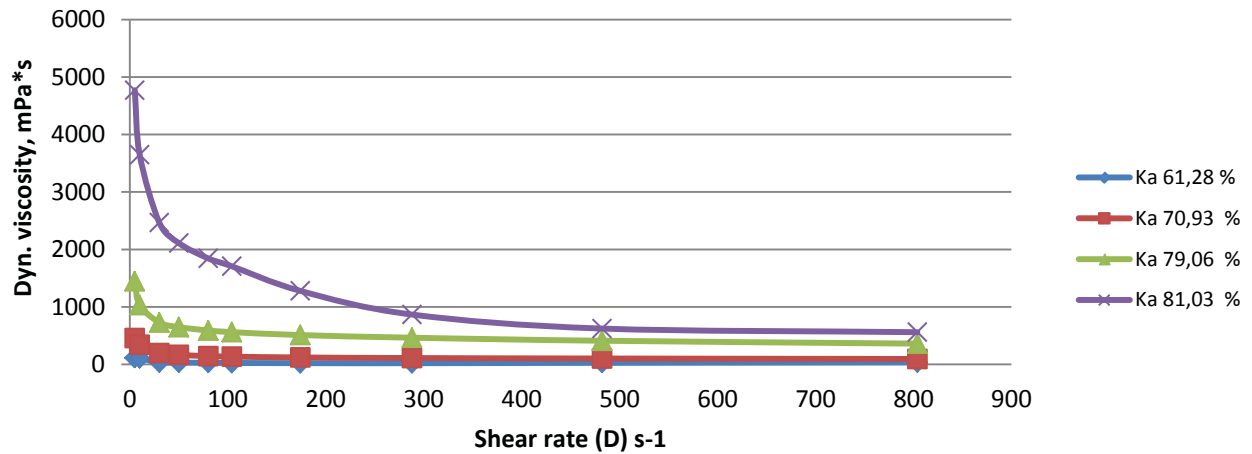
LIITE 2

Lehtipuulipeän viskositeettikäyrät

ÄKI 24.4.2014 Klo 12:00

120°C

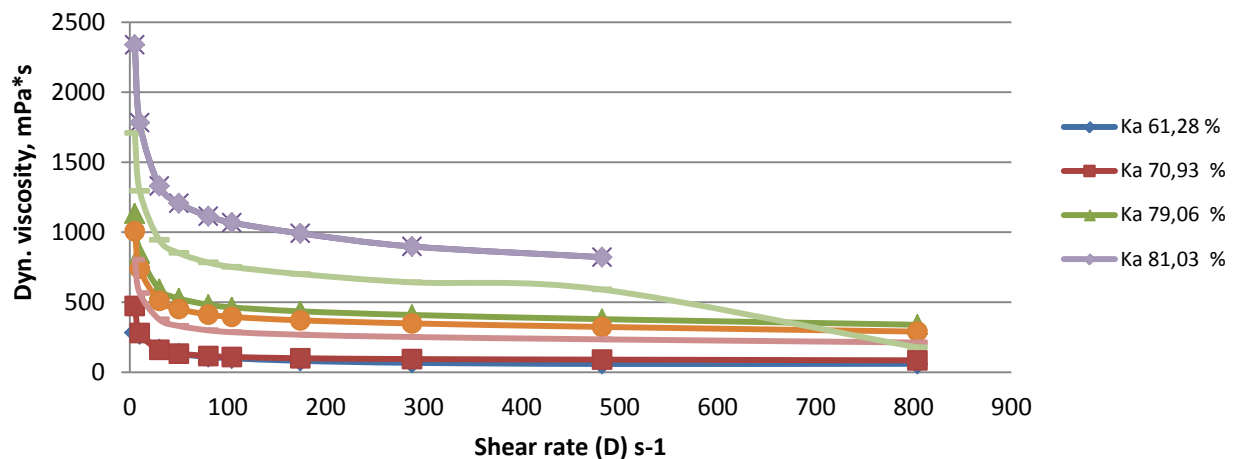
Viscosity vs. shear rate



ÄKI 24.4.2014 klo 12:00

132°C

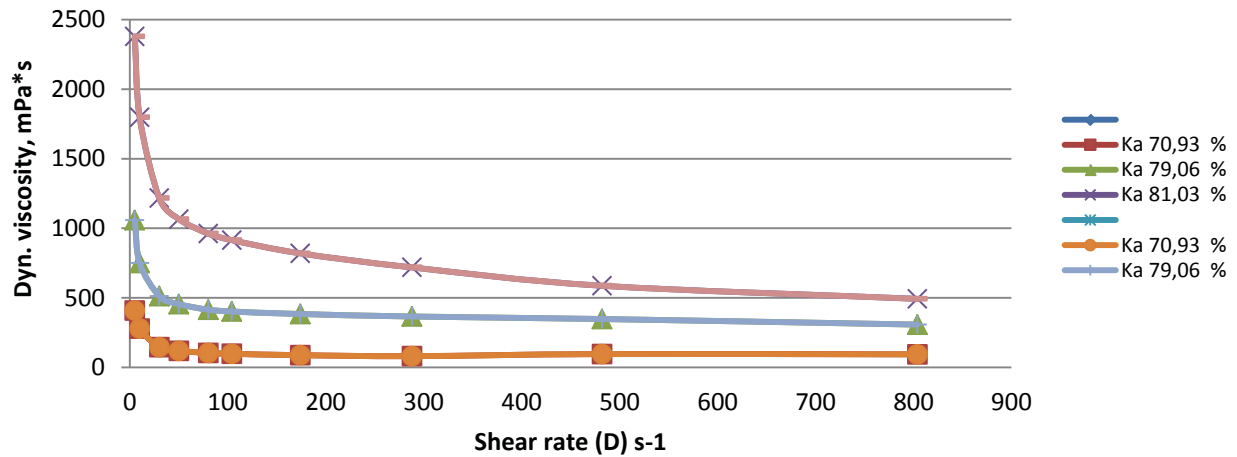
Viscosity vs. shear rate



ÄKI 24.4.2014 Klo 12:00

135°C

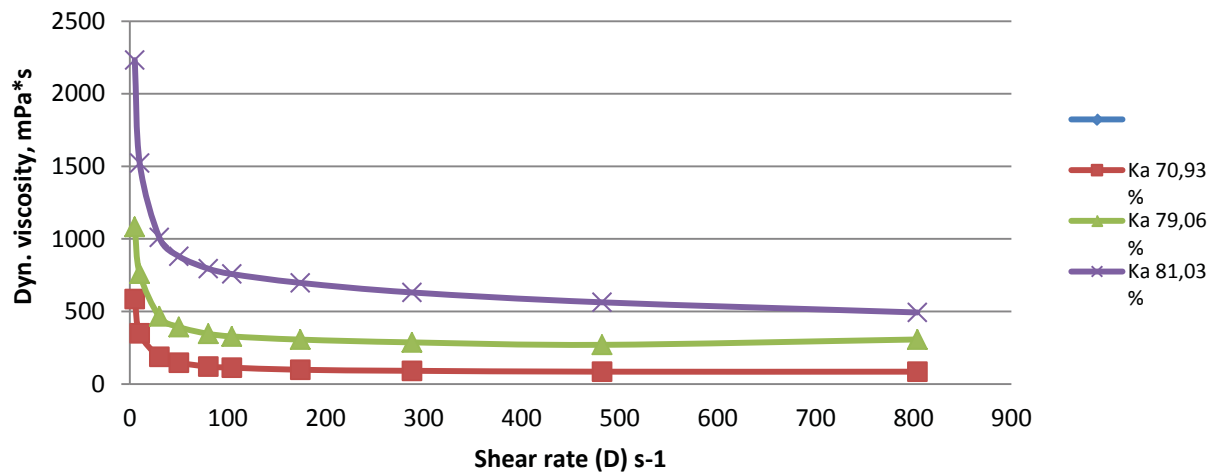
Viscosity vs. shear rate



ÄKI 24.4.2014 klo 12:00

140°C

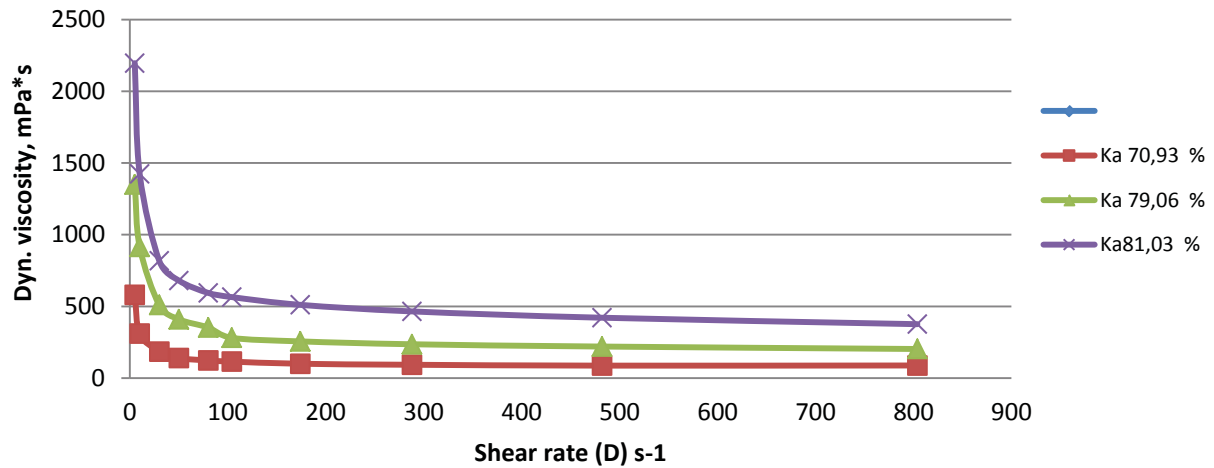
Viscosity vs. shear rate



ÄKI 24.4.2014 klo 12:00

150°C

Viscosity vs. shear rate



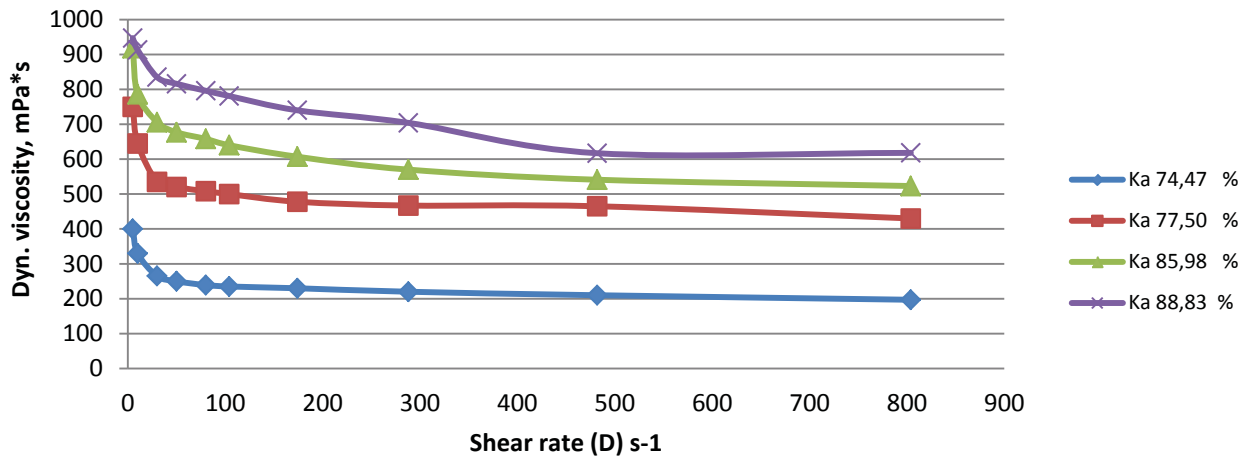
LIITE 3

Sekalipeän viskositeettikäyrät

Kymi 26.3.14 klo 10:30

120°C

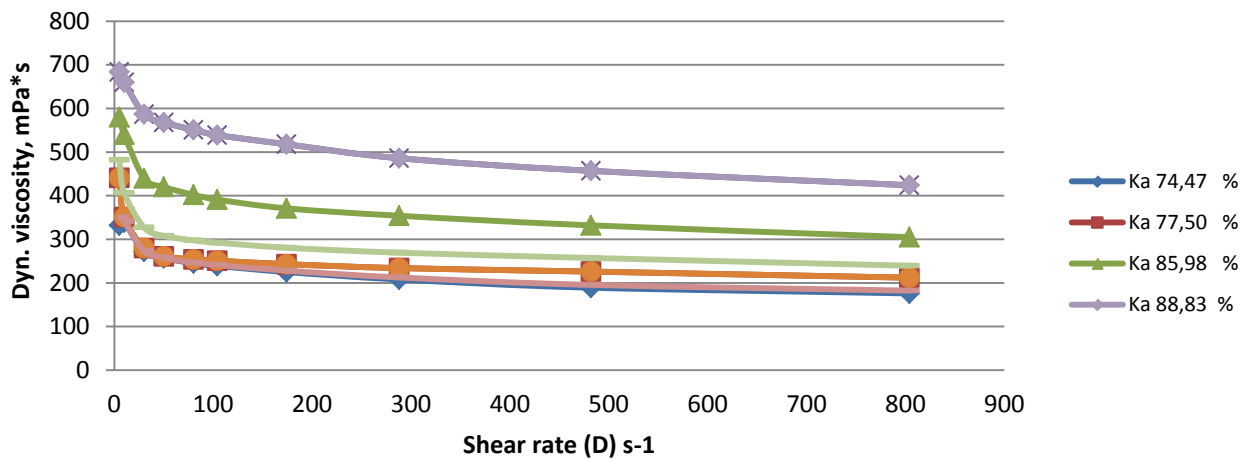
Viscosity vs. shear rate



Kymi 26.3.2014 klo 10:30

135°C

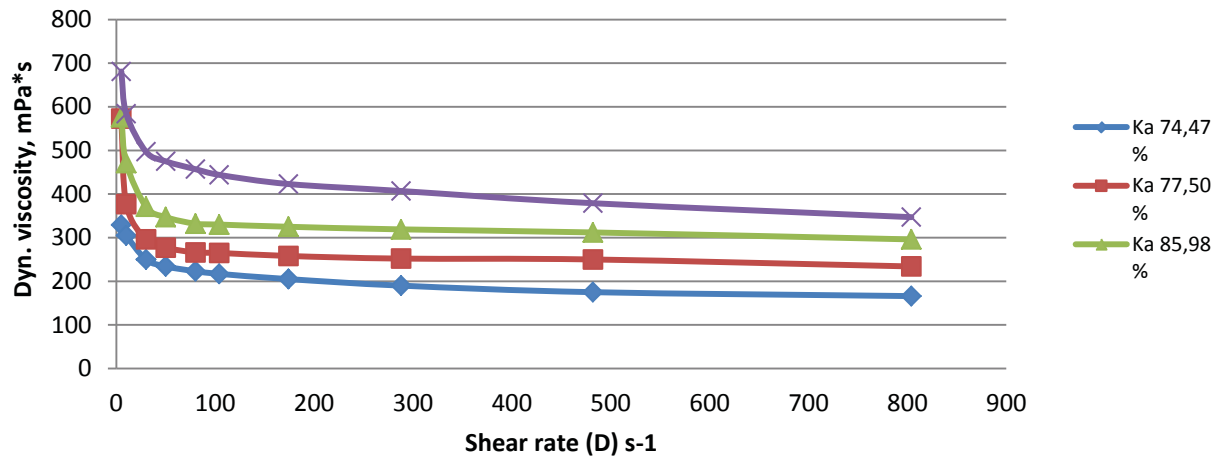
Viscosity vs. shear rate



Kymi 26.3.2014 klo 10:30

140°C

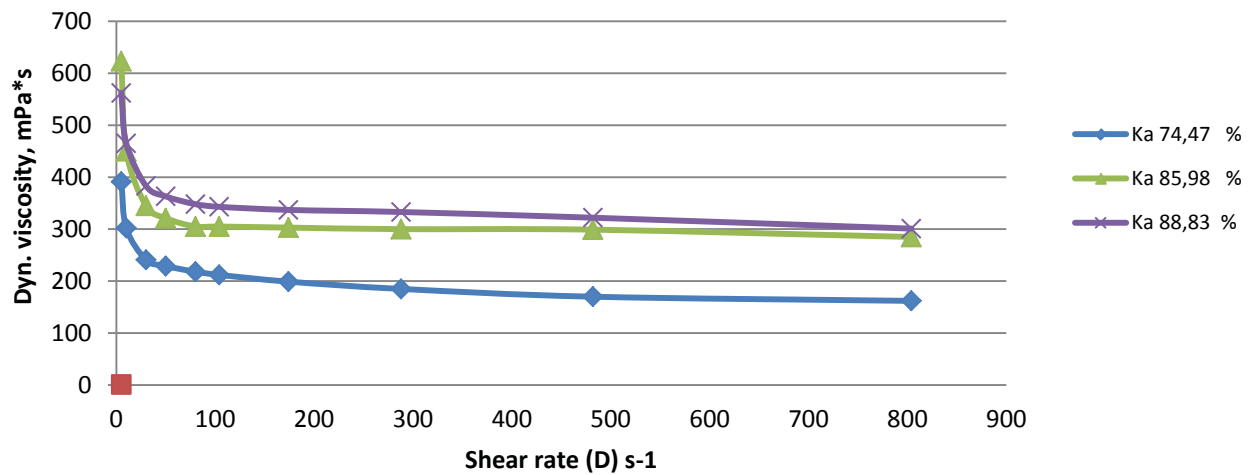
Viscosity vs. shear rate



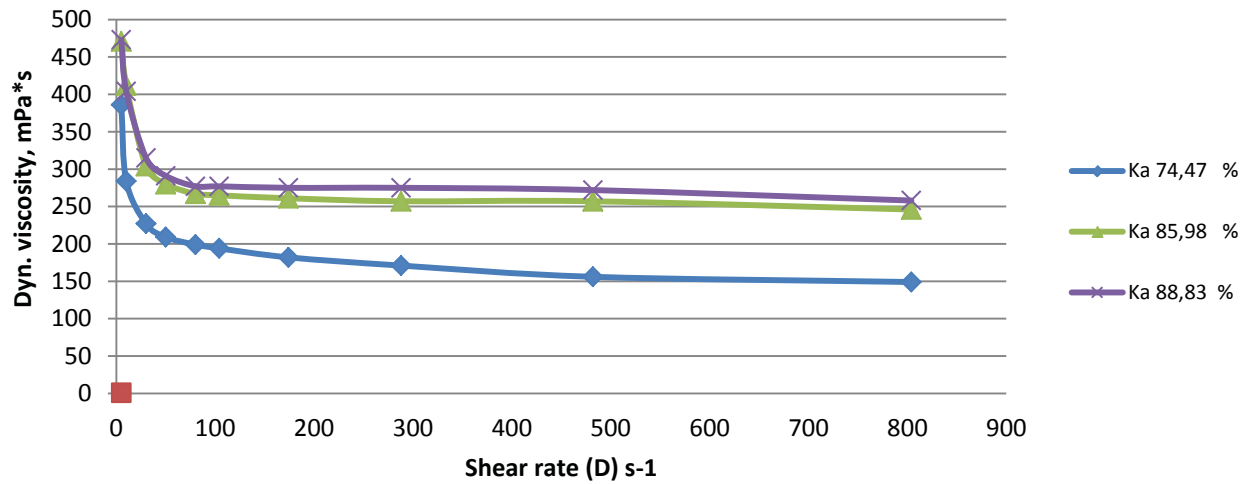
Kymi 26.3.2014 klo 10:30

143°C

Viscosity vs. shear rate



Kymi 26.3.2014 klo 10:30
150°C
Viscosity vs. shear rate

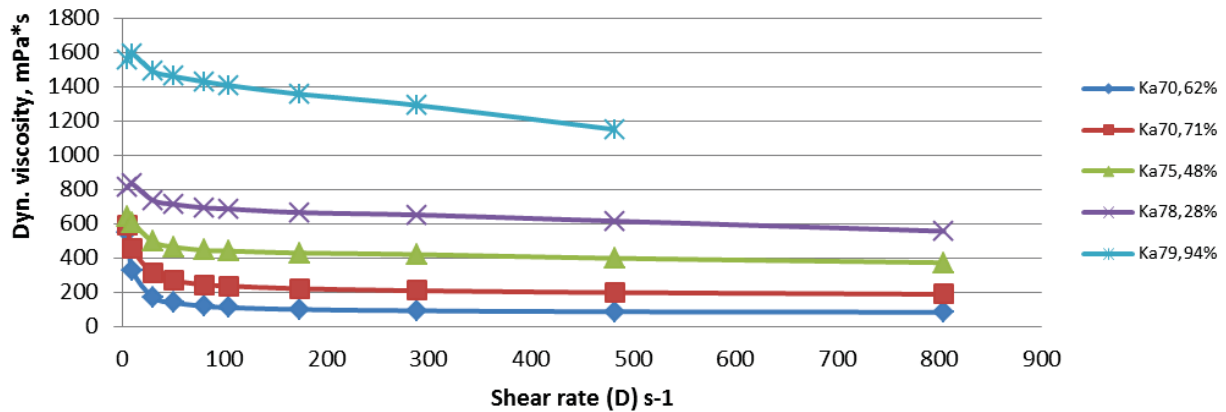


LIITE 4

Eukalyptuslipeän viskositeettikäyrät

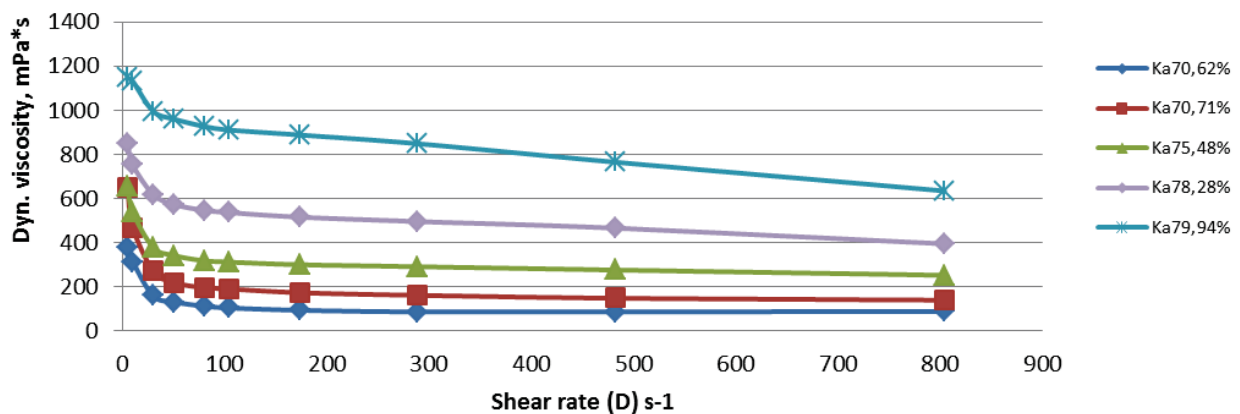
**UPM S.A. Uruguay Firing Liquor
142A6572
120°C**

Viscosity vs. shear rate



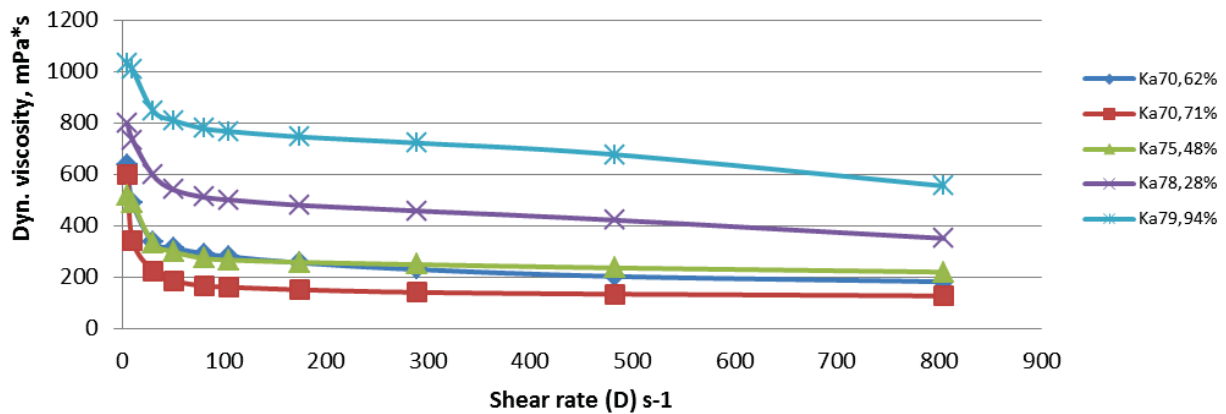
**UPM S.A. Uruguay Firing Liquor
142A6572
135°C**

Viscosity vs. shear rate



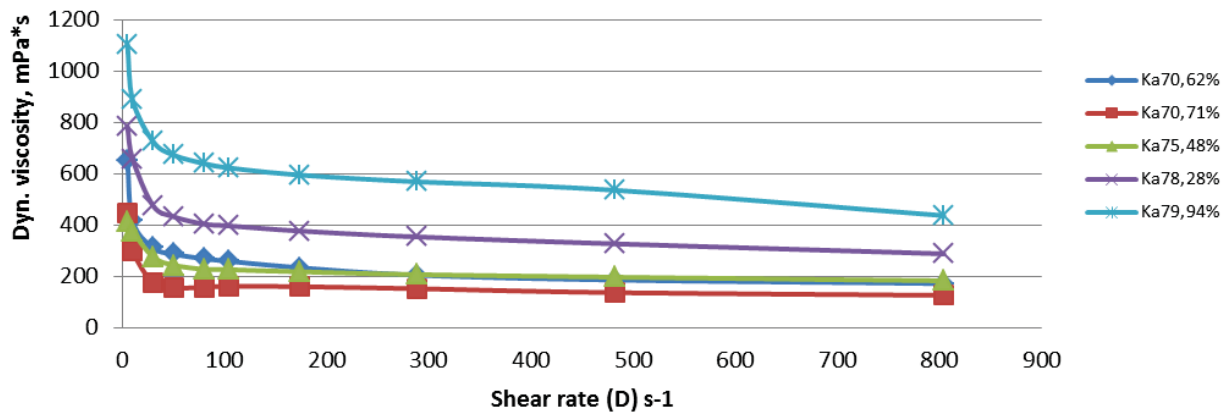
**UPM S.A. Uruquay Firing Liquor
142A6572
140°C**

Viscosity vs. shear rate



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

Viscosity vs. shear rate



LIITE 5

Kemialliset analyysit

MUSTALIPEÄN
EI-NEWTONILAISUUS

16A0913-E0172

				<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
kalorimetrinen lämpöarvo		MJ/kg	Autom. 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

Kalibrointiöljyjen N4000 ja N75 ominaisuudet

CERTIFICATE OF CALIBRATION ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED						
Date of Issue: 23-Jul-13		Certificate No. UHD1322				
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						
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
(°C)	(°F)	mm ² /s (cSt) Kinematic	mPa·s (cP) Dynamic	SUS	SFS	(g/mL)
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 mm ² /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:						
		Expanded Uncertainty				
		Kinematic Viscosity	Dynamic Viscosity			
		mm ² /s (cSt)	mPa·s (cP)			
Viscosity Range		± 0.07 %	± 0.07 %			
0.3 to 7.4		± 0.09 %	± 0.09 %			
7.4 to 10		± 0.12 %	± 0.12 %			
10 to 30		± 0.14 %	± 0.14 %			
30 to 72		± 0.15 %	± 0.15 %			
72 to 180		± 0.17 %	± 0.17 %			
180 to 520		± 0.19 %	± 0.19 %			
520 to 1000		± 0.20 %	± 0.20 %			
1000 to 2700		± 0.22 %	± 0.22 %			
2700 to 8000		± 0.23 %	± 0.23 %			
8000 to 82 500						
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 mm ² /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 m ² /s = 1 mm ² /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.						

CERTIFICATE OF CALIBRATION

ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED

Date of Issue: 25-Apr-14

Certificate No. U1713



0649

4589

Page 1 of 1 pages
Approved Signatory

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

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	SFS	(g/mL)
20.00	68.00	196.9	164.0			0.8327
25.00	77.00	150.5	124.9			0.8297
37.78	100.00	81.33	66.84			0.8218
40.00	104.00	73.78	60.53			0.8204
50.00	122.00	49.03	39.93			0.8144
60.00	140.00	34.09	27.55			0.8083
80.00	176.00	18.41	14.66			0.7961
98.89	210.00	11.46	8.992			0.7846
100.00	212.00	11.18	8.764			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:

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.



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 29.1.2015, esitelmät
Hotelli Cumulus, Rauma, Metsä Fibre Oy, Rauman tehdas
(16A0913-E0154) 29.1.2015
- 2/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Aktiivihiihden mitoituksen varmistus ja optimointi sekä TOC-reduktion
varmistaminen
(16A0913-E0155) 29.1.2015
- 3/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan käynnistys-, pysäytys- ja häiriöjaksojen määrittely
(16A0913-E0156) 14.4.2015
- 4/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion
Markus Engblom ja Nikolai DeMartini, Åbo Akademi
(16A0913-E0157) 14.4.2015
- 5/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Understanding Low Temperature Corrosion in Black Liquor Combustion
Niklas Vähä-Savo, Emil Vainio, Nikolai DeMartini, Patrik Yrjas & Mikko Hupa
Åbo Akademi
(16A0913-E0158) 14.4.2015
- 6/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2014
(16A0913-E0159) 23.4.2015
- 7/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Pöytäkirja. Vuosikokous 23.4.2015, Top Lounges, Helsinki
(16A0913-E0160) 23.4.2015
- 8/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Ääninuohouksen mahdollisuudet soodakattiloilla
Santeri Peltola, Tampereen teknillinen yliopisto
(16A0913-E0161) 19.10.2015
- 9/2015 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 29.10.2015
Sokos hotelli Flamingo, Vantaa
(16A0913-E0162) 29.10.2015

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Syöttövesipumppujen optimaalinen valinta
Optimal design of boiler feed water pumping system
Esa Vakkilainen ja Bahnam Zakri , Lappeenrannan teknillinen yliopisto
(16A0913-E0163) 13.1.2016
- 2/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Understanding Low Temperature Corrosion in Black Liquor Combustion, Phase 2
Nikolai DeMartini, Henri Holmblad, Emil Vainio, Patrik Yrjas ja Leena Hupa, Åbo Akademi
(16A0913-E0164) 13.1.2016
- 3/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion, Phase 2
Markus Engblom ja Nikolai DeMartini, Åbo Akademi
(16A0913-E0165) 13.1.2016
- 4/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 28.1.2016, esitelmät
Sokos hotelli Koli, Lieksa, Stora Enso Oyj, Enocellin tehdas
(16A0913-E0166) 28.1.2016
- 5/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Viherlipeäsakan syrjäytyspesu
Kurt Sirén, Oy Sirra Ab
(16A0913-E0167) 28.1.2016
- 6/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Hyvät hälytyskäytännöt - yhteenveto
Automaatiotyöryhmä
(16A0913-E0168) 23.3.2016
- 7/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2015
(16A0913-E0169) 20.4.2016
- 8/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Pöytäkirja. Vuosikokous 20.4.2016, Radisson Blu Plaza hotelli, Helsinki
(16A0913-E0170) 20.4.2016
- 9/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan materiaalit ja tarkastukset
Kestoisuustyöryhmä
(16A0913-E0171) 14.4.2016
- 10/2016 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän ei-Newtonilaisuus
Ari Kankkunen, Jorma Torniainen, Mika Järvinen
Aalto-yliopisto, Insinööritieteiden korkeakoulu, Energiatekniikan laitos, Labtium Oy
(16A0913-E0172) 2.9.2016