Y17 MUSTALIPEÄN POLTTOTEKNISET OMINAISUUDET

Suomen Soodakattilayhdistys ry
PL 27
00131 Helsinki

Puhelin: (90) 469 11
Telefax: (90) 469 19 81

Vastaava johtaja: Vesa Mikkola. Veitsiluoto Oy Oulun tehtaat

Yhdyshenkilö: Petri Nieminen, Energia-Ekono Oy

Vastaavat tutkijat: Liva Söderhjelm, KCL
Mikko Hupa, Åbo Akademi

LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1993:	360 000	mk
Oma rahoitus vuonna 1993:	260 000	mk
Muu rahoitus vuonna 1993:	280 000	mk
LIEKKI 2 -rahoitus vuonna 1994:	160 000	mk
Oma rahoitus vuonna 1994:	190 000	mk
Muu rahoitus vuonna 1994:	60 000	mk

Tiivistelmä:

Mustalipeiden käyttäytyminen soodakattilassa vaihtelee huomattavasti eri sellutehtaiden lipeiden välillä. Osa vaihtelusta on selitettävissä perinteisesti määritettävien kemiallisen koostumuksen ja fysikaalisten ominaisuuksien avulla. Avoimeksi jää kuitenkin joukko ilmiöitä, jotka ilman selvää yhteyttä em. ominaisuuksiin vaikuttavat merkittävästi palamiseen. Tässä tutkimuksessa määritettiin perinteisten ominaisuuksien lisäksi uusin menetelmin lipeiden polttoteknisiä ominaisuuksia sekä etsittiin yhteyksiä eri tekijöiden välille.

Tutkimus toteutettiin vuosina 1993 ja 1994 yhteistyössä Suomen Soodakattilayhdistys ry:n, suomalaisten sellutehtaiden, A.Ahlström Oy:n ja Tampella Power Oy:n sekä kahden tutkimuslaitoksen KCL:n ja Åbo Akademin kanssa.

JOHDANTO

Tutkimus "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet" jaettiin kahteen osaan:

A. Mustalipeän koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet
B. Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet

Osan A. "Mustalipeän koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet" projektiorganisaatio KCL:ssä:

Vastuunalainen johtaja	Liva Söderhjelm
Tutkijat	Jorma Torniainen (analyysit)
	Pehr-Erik Sågfors (pintajännitysmittaukset)
	Reijo Rasimus (pintajännitysmittaukset)
	Tiina Hausalo (polysakkaridien moolimassa)

Osan B. "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet" projektiorganisaatio Åbo Akademissa:

Vastuunalainen johtaja	Mikko Hupa.
Projektipäällikkö	Rainer Backman (likaantumistaipumus)
Tutkijat	Kirsi Laaksonen (yksittäispisarakokeet)
	Mikael Forssén (pyrolyysikokeet)
	Kevin Whitty (paineistettu termovaaka)
	Timo Uusikartano (lipeäpankki)

Osaprojektien lisäksi uusintakokeiden avulla selvitettiin lipeänäytteiden vanhenemisen vaikutusta tutkittaviin ominaisuuksiin. Tämän koesarjan avulla pyrittiin saamaan tietoa lipeiden säilyvyydestä tutkimuskäytössä.

Projektin johtoryhmänä toimi Suomen Soodakattilayhdistys ry:n lipeätyöryhmä. Työryhmän puheenjohtaja on Pauli Harila Oy Metsä-Botnia Ab Kemin tehtailta sekä jäseninä suomalaisten sellutehtaiden ja soodakattilavalmistajien edustajat. Osaprojektien vastuulliset johtajat raportoivat johtoryhmälle.

1. Lipeiden poltto ja kaasutus

Lipeiden poltto- ja kaasutusominaisuuksien karakterisointi Åbo Akademissa perustui kolmeen laboratoriouunitestiin:

Testi 1: Pisaran yksittäispolttotesti

Testi 2: Pisaran pyrolyysireaktoritesti

Testi 3: Paineistettu termovaakatesti

sekä tuhkan koostumusta ja sulamisominaisuuksia arvioivaan, teoreettiseen testiin:

Testi 4: Pölyn likaantumistaipumustesti.

Yhteenveto testeistä on esitetty liitteessä I kuvassa 1.

1.1. Testi 1: Pisaran yksittäispolttotesti

Yksittäispisaratesti on ollut jo aikaisemmin käytössä Åbo Akademissa mustalipeiden palamiskäyttäytymisen kvalitatiivisena mittarina (Hupa et al. 1985, Hupa et al. 1987). Pisaroiden koko on testissä tyypillisesti 7 - 10 mg, ja kuiva-ainepitoisuus n. 70 %. Kunkin pisaran palaminen kuvataan videolle, josta saadaan luetuksi seuraavat kolme tutkittuun lipeään liittyvää polton kannalta kiinnostavaa ominaisuutta:

1. Pyrolyysiaika (yksikkönä s)
2. Koksinpalamisaika (s)
3. Pyrolyysipaisuminen (cm^3/g ka)

Videolla kuivumisvaiheen lopussa alkava pyrolyysivaihe ilmenee normaalisti pisaran paisumisena sekä pyrolyysikaasujen palamisen aiheuttamana voimakkaan keltaisena liekkinä pisaran ympärillä. Pisaraa ympäröivän liekin sammuminen ja pisaran paisumisen pysähtyminen osoittavat pyrolyysivaiheen loppumisen ja koksin palamisvaiheen alkamisen.

Tässä kohdassa palamista tehdään videolta pyrolyysipaisumisen mittaus. Näin pyrolyysipaisuminen kuvaa pisaran suurinta tilavuutta juuri pyrolyysivaiheen lopussa.

Koksinpalaminen ilmenee koksijäännöksen vähittäisenä kutistumisena. Koksinpalamisen loppuvaiheessa koksin huokoinen hiilirakenne murtuu ja koksijäännös näyttää nopeasti muuttuvan sulaksi suolapisaraksi. Tätä muutosta käytetään tässä testissä koksin palamisvaiheen loppumisen merkkinä.

Uunin kaasukehänä on tässä standarditestissä pidetty yksinkertaisuuden vuoksi ilmaa. Kaasukehän koostumus luonnollisesti vaikuttaa olennaisesti em. lukuarvoihin (Frederick & Hupa 1994). Kuitenkin ilmassa tehty mittaus on riittävä asettamaan lipeät oikeaan järjestykseen palamisominaisuuksien suhteen. Yhdestä pisaran yksittäispolttotestin lipeä-

näytteestä poltetaan tyypillisesti n. 10 pisaraa, ja lopputulos annetaan näiden keskiarvona. Testi tehtiin kahdessa lämpötilassa 700 °C ja 800 °C.

1.2. Testi 2: Pisaran pyrolyysireaktoritesti

Yllä kuvattu yksittäispolttotesti antaa kvalitatiivista tietoa lipeiden käyttäytymisestä, mutta ei anna tietoa siitä, kuinka suuri osa lipeän eri aineosista vapautuu pyrolyysin yhteydessä ja kuinka suuri osa jää koksijäännökseen. Tässä työssä pyrolyysivaiheessa tapahtuvaa eri aineosien vapautumista tutkittiin tarkemmin erityisellä pyrolyysireaktoritestillä. Testi perustuu mm. seuraaviin aikaisempiin töihin (Frederick & Hupa 1991, Forssén et al. 1991, Aho et al. 1994).

Pyrolyysireaktoritestissä yksittäinen platinalankaan tai pieneen näytetelineeseen kiinnitetty pisara vietiin nopeasti kuumaan putkiuuniin, jossa virtasi hapeton kaasu. Näissä olosuhteissa lipeäpisara kuivuu ja pyrolysoituu, mutta jäljelle jäävä koksijäännös ei hapetu. Testissä pisaraa pidettiin uunissa noin 15 s, minkä jälkeen jäljelle jäänyt koksijäännös vedettiin ulos ja jäähdytettiin, punnittiin ja toimitettiin kemialliseen analyysiin.

Testissä voitiin myös analysoida pyrolyysin yhteydessä vapautuneita kaasuja. Muun muassa vapautuneet rikki- ja hiiliyhdisteet analysoitiin erillisen hapetusvaiheen jälkeen rikkidioksidina sekä hiilidioksidina. Myös vapautuneita natriumyhdisteitä on alustavasti määritetty kaasuvirrasta. Tämän työn vapautumistulokset perustuvat kuitenkin pääsääntöisesti alkuperäisen lipeän analyysin ja pyrolyysin tuottaman jäännöskoksin analyysin tulosten erotukseen.

Tällaisen kokeen perusteella lipeille voitiin määrittää useita kiinnostavia pyrolyysia kuvaavia ominaisuuksia. Jo pelkkä punnitus antaa hyödyllisen tiedon:

4. Pyrolyysisaanto (prosenttia kuiva-aineesta, %)

Määrittämällä pyrolyysireaktoritestissä koksijäännöksen hiilipitoisuus, voidaan lipeille laskea

4a. Pyrolyysihiili (mg C/g ka)

joka kuvaa kuinka suuri osa lipeän hiilestä vapautuu pyrolyysin yhteydessä ja siis palaa kaasupalamisena tulipesän kaasuvirrassa. Loppu hiilestä jää lipeän koksijäännökseen, josta se vapautuu pääasiassa keon pinnalla tapahtuvan koksin palamisen (tai kaasuuntumisen) yhteydessä. Osa lipeän hiilestä jää luonnollisesti lipeän epäorgaaniseen jäännökseen natriumkarbonaattina ja poistuu tulipesästä sulan mukana.

Tässä työssä tutkittiin erityisesti rikin, natriumin ja kaliumin vapautumista pyrolyysissa. Näiden aineiden osalta ei ole tänä päivänä selvää kuvaa siitä, minä yhdisteinä ja missä muodossa aineet vapautuvat, mutta kehitetyillä testeillä saatiin kartoitetuksi pyrolyysissa vapautuvat kokonaismäärät ko. alkuaineita:

5. Pyrolyysirikki (mg rikkiä per g kuiva-ainetta, mg S/g ka)

6. Pyrolyysinatrium (mg Na/g ka)

6a. Pyrolyysikalium (mg K/g ka)

Rikin ja natriumin vapautuminen pyrolyysin yhteydessä kytkeytyy savukaasujen rikki-natrium -kemiaan (Hupa 1993). Soodakattilan savukaasujen rikki on periaatteessa joko natriumin kanssa sitoutuneena natriumsulfaattipölynä tai vapaana rikkidioksidikaasuna (mahdollisesti myös joiltain osin rikkivetykaasuna tai muina pelkistyneinä rikki-yhdisteinä, joihin tässä yhteydessä ei kuitenkaan puututa tarkemmin). Savukaasujen natrium esiintyy paitsi sulfaattipölynä myös natriumkarbonaattipölynä. Rikki ja natrium muodostavat periaatteessa ensi sijassa natriumsulfaattipölyä.

1.3. Testi 3: Paineistettu termovaakatesti

Tässä työssä pyrittiin karakterisoimaan lipeiden kaasutettavuutta erityisesti paineenalaista matalalämpötilakaasutusta silmälläpitäen. Tällöin kaasutusreaktorin lämpötilan oletettiin olevan alle 700 - 800 °C, jolloin periaatteessa kaasutusreaktorina voitaisiin ajatella leijukerrosreaktoria. Painetasoksi valittiin 20 bar.

Tässä testissä lipeänäyte pyrolysoitiin ja kaasutettiin vakiokaasukehässä ja -lämpötilassa. Testistä saadaan tuloksena seuraavat kaksi lipeäominaisuutta:

8. Pyrolyysisaanto paineessa (% kuiva-aineesta)

9. Koksin kaasutusreaktiivisuus (%/min)

Nämä kaksi suuretta määrittelevät pitkälti lipeiden kaasutettavuuden. Korkea pyrolyysisaanto ja koksin suuri kaasutusreaktiivisuus viittaavat helppoon kaasutettavuuteen (korkeaan hiilikonversioon) kaasutusreaktorissa.

1.4. Testi 4: Pölyn likaantumistaipumus

Tässä osatestissä lasketaan tutkittavan lipeän epäorgaanisen jäännöksen sulamiskäyttäytymiselle kaksi tunnuslukua:

10. Valumislämpötila (°C)

11. Tarttumislämpötila (°C)

Näiden perusteella voidaan arvioida lipeiden polton yhteydessä tulipesästä karanneiden carry over -hiukkasten likaavaa taipumusta lähinnä savukaasukanavan alkuosassa, tulistimissa ja keittoputkilla (Backman et al. 1987).

Valumislämpötila kuvaa sitä lämpötilaa, minkä yläpuolella epäorgaanisen jäännöksen suolaseos on suurelta osin sulassa tilassa ja juoksevassa muodossa. Esimerkiksi tulistinpinnoille kasvava kerrostuma valuu ulkopinnaltaan, kun ulkopinnan lämpötila ylittää tämän mitatun valumislämpötilan.

Tarttumislämpötila kuvaa sitä lämpötilaa, jonka alapuolella suolaseos ei enää sisällä riittävästi sulaa, jotta se tarttuisi pinnoille. Periaatteessa tarttumislämpötila määrää siis sen, kuinka syvällä savukaasukanavassa carry over -pöly vielä aiheuttaa likaantumista.

2 Lipeänäytteet ja analyysit

2.1 Näytteiden valinta

Tutkimus käsittää 17 mustalipeänäytettä. Ne valittiin siten, että ne ensisijaisesti edustaisivat Soodakattilayhdistyksen jäsenten intressejä. Lisäksi pyrittiin siihen, että ne olisivat ominaisuuksiltaan mahdollisimman monipuolisia, jotta eroja voitaisiin havaita. Sellun valmistuksessa tehtyjä viimeaikaisia uudistuksia ja niiden mahdollisia vaikutuksia mustalipeän laatuun pyrittiin myös huomioimaan. Valikoimaan sisältyy siten sekä havupuu- että koivulipeitä, erä- ja vuokeiton lipeitä, korkeasaantomassan lipeä, lämpökäsitelty lipeä jne. Joukossa on myös ulkomaisia sulfaatti- ja soodakeiton lipeitä. Kerätyt lipeänäytteet on esitetty liitteessä I kuvassa 2. Lipeät on koodattu numeroin.

2.2 Analyysimenetelmät ja tulokset

Kaikista lipeistä tehtiin yksityiskohtaiset *kemialliset analyysit*. Niistä määritettiin kuiva-aine, hiili, vety, typpi, natrium, kalium, rikki, kloori, magnesium, kalsium, fosfori, sulfaatti, karbonaatti, tiosulfaatti, tehollinen alkali, hydroksidi, sulfidi, mäntyöljy, tuhka, ligniini, polysakkaridit sekä ligniinin ja polysakkaridien moolimassajakaumat. Laskennallisia kemiallisia suureita olivat orgaaninen aine, orgaaninen natrium, orgaaninen rikki, kaliumin ja natriumin suhde, hiilihydraattien ja ligniinin suhde, isojen ja pienten orgaanisten molekyylien suhde ja pienimolekyyliset hiilihydraatit.

Koostumusanalyysit on selvitetty tämän projektin osaraportissa 1 (Söderhjelm et al. 1994). Yksityiskohtaiset arvot ilmenevät osaraportista.

2.2.1 Polysakkaridien moolimassajakauma

Polysakkaridien moolimassajakauma on uusi analyysi. Menetelmä on kehitetty KCL:ssä ja sitä kuvataan osaraportissa 2 (Hausalo 1994).

Polysakkaridien moolimassajakauman määrittäminen geelipermeaatiokromatografialla perustuu polymeerimolekyylien tunkeutumiseen geelin huokoisiin. Mitä pienempi molekyylien koko (hydrodynaaminen tilavuus) on, sitä täydellisemmin molekyylit tunkeutuvat geelin huokoisiin ja sitä pitempi on eluointiaika.

Mustalipeästä eristettyjen polysakkaridien moolimassajakaumat määritettiin korkean erotuskyvyn geelipermeaatiokromatografilla, johon kuuluu yhdistetty viskositeetti-taitekerroin-detektori. Kolonnin täytemateriaali on polystyreeni-divinyylibentseenigeeli ja eluenttina on dimetyyliasetamidi, jossa on 0,8 % litiumkloridia. Tuloksena saadaan luku- ja painokeskimääräiset moolimassat M_n ja M_w sekä polydispersiteetit($PD = M_w/M_n$). Liitteen II kuvassa 1. on esimerkki mustalipeän polysakkaridien moolimassajakaumasta Tulosten perusteella on laskettu suurimolekyylisten polysakkaridien osuus ($M > 10^4$) kaikista polysakkarideista (HMMPS) sekä lipeän kuiva-aineesta (HMMPSka).

Lisäksi määritettiin muutamia *fysikaalisia suureita*: viskositeetti 110 °C:ssa ja 70 %:n kuiva-aineessa (kolmesta lipeästä myös 120 °C:ssa), kalorimetrinen lämpöarvo, josta laskettiin tehollinen lämpöarvo, ja dynaaminen pintajännitys. Kolmelle lipeälle määritet-

tiin myös saostumispiste. Lipeälle nro 10, johon lisättiin suolaa, määritettiin lisäksi kiehumapisteen nousu ennen suolalisäyksiä ja niiden jälkeen.

2.2.2 Dynaaminen pintajännitys

Dynaamisen pintajännityksen mittausmenetelmä on kehitetty tässä projektissa ja sitä selostetaan osaraportissa 3 (Söderhjelm et al. 1994).

Dynaamisella pintajännityksellä tarkoitetaan jännitystä, joka vallitsee vasta muodostetussa pinnassa. Se eroaa tavallisesta staattisesta pintajännityksessä siinä, että kun staattisessa pintajännityksessä mitataan sitä jännitystä, joka vallitsee, kun pinnalla on ollut niin pitkä muodostumisaika, että pinta-aktiiviset aineet ovat voineet vaeltaa pisaran pintaan, niin dynaamisessa pintajännityksessä tämän ei anneta tapahtua. Dynaaminen pintajännitys vastaa sitä tilannetta, joka syntyy, kun pisara toisensa jälkeen syötetään nopeasti suuttimesta, kuten ruiskutettaessa lipeää soodakattilaan.

Menetelmää onnistuttiin kehittämään siten, että pinnan muodostumisajaksi jäi vain 0,1 s. Korkein lämpötila oli 100 °C ja kuiva-ainepitoisuus parhaassa tapauksessa noin 60 %. Korkeammassa kuiva-aineessa lipeän viskositeetti vaikutti tulokseen. Tällöin saatiin tuloksia, jotka edustivat viskositeetin ja pintajännityksen yhteisvaikutusta.

Lipeiden pintajännitys määritettiin kuiva-aineen funktiona. Tulokset osoittivat, että pintajännityskäyrät olivat erilaiset eri lipeillä. Pintajännitys oli yleensä melko tasainen, mutta jossain vaiheessa, usein noin 45 %:n kohdalla, se kääntyi jyrkkään nousuun.

Dynaaminen pintajännitys osoittautui staattista pintajännitystä matalammaksi, joten tällä tutkimuksella tuotettiin pisaroitumislaskelmia ajatellen uutta, hyödyllistä tietoa. Liitteen II kuvassa 2 on esitetty kahden eri lipeän dynaaminen pintajännitys kuiva-aineen funktiona.

2.2.3 Kuiva-aineen orgaanisen aineen koostumus

Orgaaninen aine voidaan jakaa edelleen hiilihydraatteihin ja ligniiniin. Hiilihydraatit (laskettuina ilman natriumia) muodostavat 25 - 30 % kuiva-aineesta, ja ligniinin osuus on noin 35 % havupuulipeällä ja vähän pienempi lehtipuulipeällä. Kumpikin fraktio koostuu suuri- ja pienimolekyylisistä aineista. Pienimolekyylisen hiilihydraattifraktion muodostavat polysakkaridien hajoamistuotteet, jotka ovat erilaisia hydroksihappoja, usein sokerihapoiksi kutsuttuja. Suurimolekyyliset hiilihydraatit eli polysakkaridit ovat laajoiksi vyyhdeiksi kietoutuneita ketjumaisia polymeerejä. Massaa keitettäessä pyritään siihen, että mahdollisimman paljon ligniiniä ja vähän hiilihydraatteja siirtyy mustalipeään. Liitteen III kuvasta 1 nähdään, miten se on onnistunut. Lehtipuukeitossa (n:o 10) on liuennut paljon hiilihydraatteja, mikä johtuu siitä, että puuraaka-aine sisältää niitä suhteellisen paljon ligniiniin verrattuna. Sama koskee bagassia ja olkea (lipeät n:o 14 ja 15). Jatketussa keitossa (lipeä n:o 5) suhde on kohtalaisen edullinen.Lipeän käyttäytymistä ajatellen on mielenkiintoista, missä suhteessa suurten ja pienten molekyylien määrät ovat toisiinsa. Kuvasta 2 nähdään, että soodakeittojen lipeissä on huomattavasti enemmän suurimolekyylistä ainetta kuin muissa lipeissä. Verrattaessa lipeitä n:o 5 ja 6, jotka ovat peräisin samasta tehtaasta, toinen ennen lämpökäsittelyä ja toinen käsittelyn jälkeen, nähdään lämpökäsittelyn vaikutus. Suhde H:L on pudonnut arvosta 0,11 arvoon 0,07.

3. Tulokset

3.1 Pisaranpolttokokeet

Tutkittujen lipeiden pyrolyysiaika, koksinpalamisaika sekä pyrolyysipaisuminen (maksimipaisuminen) on esitetty pylväsdiagrammeina liitteessä IV.

Yleisesti ottaen yksittäispolttotestin mittaukset onnistuivat hyvin. Tulokset olivat varsin mielenkiintoisia ja ne osoittivat lipeiden välillä olevan huomattavia eroja. Toistot lipeillä n:o 7 ja 23 antoivat pitkälti yhtäpitävät tulokset sekä palamisaikojen että pyrolyysipaisumisen suhteen.

Pyrolyysiajat mitattuina 700 °C lämpötilassa vaihtelivat suhteellisen kapealla välillä 1,2 - 2,5 s (700 °C). Nopeimmin pyrolysoituivat lipeät n:o 8 ja 11, hitaimmin lipeät n:o 4 ja 14.

Koksinpalamisajat vaihtelivat olennaisesti enemmän, välillä 3,0 - 9,3 s (700 °C). Nopeimmin paloivat lipeiden n:o 6 ja 19 koksijäännökset, NSSC-lipeän (n:o 23) koksi paloi ylivoimaisesti hitaimmin.

Kokonaispalamisajat ilmassa poltettuna vaihtelivat välillä 4,2 - 11,5 s (700 °C). Nopein kokonaispalamisaika oli lipeillä n:o 6 ja 11 ja hitain NSSC-lipeällä n:o 23.

Uunin lämpötilan nosto 800 °C:een vaikutti varsin vähän palamisaikoihin. Mitatut pyrolyysiajat näyttivät pääsääntöisesti pitenevän noin viidenneksen verran. Koksinpalamisajat sen sijaan nopeutuivat lähes vastaavan määrän, jolloin kokonaispalamisajat olivat hyvin lähelle samoja kummassakin lämpötilassa.

Pyrolyysipaisuminen vaihteli lähes paisumattoman NSSC-lipeän (n:o 23) arvosta 13 cm^3/g ka (700 °C) voimakkaimmin paisuvan eukalyptuslipeän (n:o 11) arvoon 83 cm^3/g ka. Paisuminen oli 800 °C:en lämpötilassa tehdyn polton yhteydessä noin 20 - 30 % vähäisempää, mutta näissä kahdessa lämpötilassa saatujen mittaustulosten keskinäinen korrelaatio oli varsin hyvä.

Lämpökäsitelty mäntylipeä (n:o 6) poikkesi mielenkiintoisesti vastaavasta käsittelemättömästä lipeästä (n:o 5). Lämpökäsittely selvästi lisäsi ko. lipeän pyrolyysipaisumista ja nopeutti lipeän palamista. Koksinpalamisaika lämpökäsitellyllä lipeällä oli koko lipeäsarjan lyhin, 3,0 s (700 °C), kun se lämpökäsittelemättömällä lipeällä oli 4,7 s (700 °C).

Lipeä, joka sisälsi biolietettä (n:o 8), ei eronnut palamisajoissa eikä pyrolyysipaisumisessa normaalista lipeästä. Suolan lisäys (n:o 17 ja 18) ei vaikuttanut palamisaikoihin mutta pienensi hieman pyrolyysipaisumista.

3.2 Pisarapyrolyysi

3.2.1 Pyrolyysisaanto ja pyrolyysihiili

Pyrolyysireaktoritestin pyrolyysisaannot, ja vapautuneen hiilen määrät, "pyrolyysihiilet", on esitetty liitteessä V. Kokeet onnistuivat hyvin, mutta tuloksissa oli jonkin verran hajontaa. Toistot lipeällä n:o 23 antoivat erinomaisen tuloksen, mutta lipeällä n:o 7 tehdyt kolme toistoa osoittivat hieman suurempaa hajontaa. Tähän mittausjärjestelmään liittyykin sekä pyrolyysisaannon että pyrolyysihiilen osalta arviolta ± 15 %:n epävarmuus.

Pyrolyysisaanto vaihteli mitatuilla sulfaattilipeillä välillä 20 - 30 % (700 °C). Alhaisin saanto todettiin lipeälle n:o 4, korkein sulfaattilipeistä lipeille 8, 17 ja 18. NSSC-lipeän (n:o 23) pyrolyysisaanto, n. 40 % (700 °C), oli huomattavasti korkeampi kuin muiden lipeiden.

Hiilen vapautuminen, pyrolyysihiili, vaihteli lipeillä välillä 125 - 180 mg C/g ka eli 36 - 51 % (700 °C) alkuperäisestä hiilestä. Näin ollen pyrolyysissa vapautuva hiili selittää jo sellaisenaan yli puolet pyrolyysisaantona mitatusta painonvähennyksestä. Pyrolyysihiili ja pyrolyysisaanto kulkevatkin jossain määrin käsikädessä. Korkeimmat pyrolyysihiilimäärät mitattiin lipeille n:o 8 ja 13, matalin määrä lipeälle n:o 4.

Mitattu pyrolyysisaanto oli keskimäärin n. 5 %-yksikköä korkeampi, kun pyrolyysireaktorin lämpötila nostettiin 700 °C:sta 900 °C:een. Näissä kahdessa lämpötilassa mitattujen pyrolyysisaantojen keskinäinen korrelaatio oli varsin hyvä . Mielenkiintoisen poikkeuksen tekivät lipeät n:o 17 ja 18, joihin on lisätty sähkösuodattimen natriumsulfaattipölyä. Näillä pyrolyysisaanto 900 °C:ssa kohosi lähelle 40 %:a, kun se samalle lipeälle ilman suolalisäystä jäi tasolle 28 %. Lisätty natriumsulfaatti selvästi lisäsi pyrolyysisaantoa erityisesti korkeammassa lämpötilassa.

Pyrolyysihiilen osalta tulokset 900 °C:ssa poikkesivat olennaisesti 700 °C:n tuloksista. Mittausarvojen taso oli ylemmässä lämpötilassa keskimäärin n. 25 mg C/g ka korkeampi. Kuitenkin eri lipeiden keskinäinen järjestys korkeammassa lämpötilassa oli olennaisesti toinen ja näissä kahdessa lämpötilassa tehtyjen mittausten korrelaatio huono. Ilmeisesti 900 °C:ssa varsinaiseen pyrolyysiin kytkeytyy jo muitakin ilmiöitä, jotka vaikuttavat hiilen vapautumiseen. Tämä lämpötila on jo riittävän korkea, jotta osa koksijäännöksestä kaasuuntuu lipeässä olevien suolojen, lähinnä natriumsulfaatin ja -karbonaatin hapettamana. Tämä ilmiö nähdään erityisesti lipeiden 10,17 ja 18 tuloksissa.

Saman tehtaan lipeät (n:o 7 ja 8), joista n:o 8 sisälsi biolietettä, erosivat toisistaan sekä pyrolyysisaannon että pyrolyysihiilen suhteen. Lipeän n:o 8 kokonaissaanto ja hiilen vapautuminen oli kummassakin lämpötilassa merkittävästi korkeampi kuin lipeän n:o 7.

Mäntysulfaattilipeän (n:o 5) lämpökäsittely (n:o 6) ei ilmeisestikään vaikuttanut pyrolyysisaantoon.

3.2.2. Pyrolyysinatrium ja -kalium

Yleisesti voidaan todeta että Na- ja K-mittaukset onnistuivat erittäin hyvin. Vaikka pienten koksijäännösten alkalianalyysiin liittyy epätarkkuutta, saavutetut tulokset olivat varsin toistettavia ja paljastivat suuria eroja eri lipeiden välillä. Tulosten merkittävyys tuli erityisen hyvin esille kahdessa eri lämpötilassa tehtyjen, toisistaan täysin riippumattomien mittausten erinomaisena keskinäisenä korrelaationa.

Natriumin vapautuminen, pyrolyysinatrium, vaihteli yllättävän paljon. Korkeimmat pyrolyysinatriumtasot olivat luokkaa 70 mg Na/g ka (700 °C). Pienimmät natriumin vapautumisarvot olivat luokkaa 10 mg Na/g ka tai vähemmän.

Pyrolyysinatriumin arvot olivat useimmilla lipeillä noin viidenneksen korkeampia, kun vapautumismittaus tehtiin 900 °C:ssa.

Kaliumin tulosten hajonta oli luonnollisesti suurempaa, koska analysoitavat metallipitoisuudet koksijäännöksessä olivat useilla lipeillä varsin alhaisia. Kuitenkin kaikille lipeille saatiin mitatuksi pyrolyysikaliumin arvot, jotka vaihtelivat välillä 0 - 6 mg K/g ka (700 °C).

Myös kaliumin pyrolyysivapautuminen korkeammassa lämpötilassa (900 °C) osoittautui useimmilla lipeillä jonkin verran suuremmaksi kuin 700 °C:ssa.

3.2.3. Pyrolyysirikki

Rikin vapautumisen mittaus onnistui myös hyvin pyrolyysireaktoritestissä. Toistetut mittaukset lipeillä n:o 7 ja 23 antoivat rikin vapautumisen osalta täysin yhtäpitävät tulokset.

Lipeiden vaihtelu osoittautui pyrolyysirikin osalta ehkä odotettua vähäisemmäksi. Luonnollisesti soodakeiton lipeät vapauttivat mitättömän määrän rikkiä. NSSC-lipeä toisaalta vapautti eniten rikkiyhdisteitä, eli alkuainerikiksi laskettuna n. 40 mg S/g ka. Muut lipeät vapauttivat pyrolyysissa 20 - 30 mg S/g ka.

Pyrolyysirikin lämpötilatrendi oli mielenkiintoinen. Lähes kaikki lipeät vapauttivat olennaisesti vähemmän rikkiä 900 °C kokeessa verrattuna 700 °C:n kokeeseen. Ylemmän lämpötilan kokeissa lipeiden väliset erot pienenivät entisestään.

3.3 Kaasutuskokeet

Paineistetun pyrolyysitestin ja koksin kaasutusreaktiivisuustestin tulokset on esitetty liitteessä VI. Kummatkin mittaukset onnistuivat hyvin, ja toistettavuus oli vertailutestien mukaan varsin hyvä sekä pyrolyysisaannolle että koksin kaasutusreaktiivisuudelle 725 °C:ssa. Reaktiivisuusmittaukseen 800 °C:ssa liittyi huomattavasti suurempi hajonta.

Pyrolyysisaanto paineessa vaihteli sulfaattilipeillä välillä 33 - 43 % (800 °C/20 bar). Korkein saanto mitattiin sulfaattilipeistä lipeille n:o 6, 15 ja 20. NSSC-lipeälle (n:o 23) saanto oli selvästi korkeampi eli n. 50 %. Alhaisin saanto mitattiin lipeälle n:o 4.

Paineistetun pyrolyysin saannot 800 °C:n ja 20 barin olosuhteissa olivat selvästi korkeampia kuin ilmakehän paineessa suoritetun pyrolyysin saannot 700 °C:ssa tai 900 °C:ssa. Ehkä hiukan yllättävää oli tulos, että eri lipeille mitatut saannot paineessa ja 800 °C:n lämpötilassa eivät selvästikään korreloineet ilmakehäisen paineen pyrolyysisaantojen kanssa sen paremmin 700 °C:ssa kuin 900 °C:ssakaan.

Reaktiivisin koksi (725 °C:ssa mitattuna) saatiin lipeille n:o 17 ja 18, hitaimmin kaasuuntui lipeän n:o 4 koksi. Korkeammassa lämpötilassa (800 °C) mittaustulokset vaikuttavat epäluotettavammilta, eivätkä nämä korkeamman lämpötilan reaktiivisuusarvot korreloi 725 °C:ssa tehtyjen mittausten kanssa. Jatkossa tarkastellaankin ainoastaan 725 °C:ssa saatuja kaasutusreaktiivisuuksia.

Lipeiden lämpökäsittely (vertailu lipeiden n:o 5 ja 6 välillä) lisäsi tämän mittauksen perusteella paineistettua pyrolyysisaantoa. Koksijäännöksen reaktiivisuuteen 725 °C:ssa se ei kuitenkaan sanottavasti vaikuttanut. Sähkösuodatinsuolan lisäys (lipeänäyte n:o 10 verrattuna näytteisiin 17 ja 18) sen sijaan ei vaikuttanut ollenkaan pyrolyysisaantoon, mutta suolalisäyksen saaneiden lipeiden koksijäännökset olivat selvästi reaktiivisempia kaasutusvaiheessa 725 °C:ssa.

3.4 Pölyn koostumus ja sulaminen

3.4.1 Carry over -pölyn koostumus

Lipeänäytteiden carry over -pölyn koostumukset on esitetty liitteen VII kuvassa 1. Kuvassa esitetään kaikille lipeille pölyn koostumus painoprosentteina yhdisteille Na_2CO_3, Na_2SO_4, K_2SO_4, NaCl ja Na_2S. Todellisessa tapauksessa faasiyhdistelmä tulee vaihtelemaan eri lipeiden välillä, mutta jokaisen komponentin (Na, K, CO_3, jne.) kokonaismäärää ei muutu. Sulamisominaisuuksien laskentaan tämä ei kuitenkaan vaikuta.

Carry over -pölyn pääkomponentti kaikissa lipeissä on alkalikarbonaatti, jonka osuus vaihtelee NSSC-lipeän (n:o 23) vajaasta 60 paino-%:sta (Na_2CO_3:na) bagasse-soodalipeän lähes 90 %:iin. Sulfaattilipeillä karbonaatin osuus vaihtelee 60 %:n ja 80 %:n välissä.

Sulfaatin osuus carry overissa vaihtelee lipeän rikkipitoisuuden mukaan. NSSC-lipeässä sulfaattien (Na_2SO_4 + K_2SO_4) osuudeksi tuli lähes 40 %. Usealla sulfaattilipeällä sulfaattiosuus oli myös 30 % luokkaa. Yhdessä sulfaatit ja karbonaatti muodostavat kaikkien lipeiden carry overista yli 90 %, poikkeuksen muodostaa lipeä n:o 15, jonka kloridipitoisuus oli poikkeuksellisen korkea.

Tulokset vastaavat pitkälti kattiloista otettujen carry over -näytteiden tyypillisiä koostumuksia. Tulistinpintojen kerrostumissa carry over -hiukkaset muodostavat pääosan. Kerrostumissa kuitenkin osa karbonaatista usein muuntuu savukaasujen rikkioksidien avulla sulfaatiksi. Tyypillisten tulistinkerrostumien karbonaattiosuus onkin usein kuvan 1. arvoja jonkin verran alhaisempi ja vastaavasti sulfaattiosuus korkeampi.

3.4.2 Näytteiden tarttumis- ja valumislämpötilat

Carry over -pölyn lasketut tarttumis- ja valumislämpötilat ovat liitteen VII kuvassa 2.

Carry over -hiukkasten kerrostumamuodostuksen kannalta kiinnostavat tarttumislämpötilat vaihtelevat olkisoodalipeän (n:o 15) tasolta 520 °C pohjoissuomalaisen mäntylipeän (n:o 7, 8) tasolle 730 °C. Myös bagassi-soodalipeän carry over -pölyn tarttumislämpötilaksi laskelmat antoivat n. 730 °C.

Tavallisten pohjoismaalaisten lipeiden tarttumislämpötila vaihteli melko kapealla välillä 680 - 720 °C. Useiden pohjoisamerikkalaisten lipeiden tarttumislämpötila oli yli 100 °C alhaisempi.

Tarttumislämpötilaa laskee voimakkaimmin carry overin sisältämä kloridi (n:o 11, 15 ja 20). Kloridin vaikutus voimistuu vielä entisestään, mikäli carry over sisältää myös huomattavia määriä kaliumia (n:o 15).

4. Johtopäätöksiä

4.1 Uudet karakterisointimenetelmät

Tämän työn päätarkoituksena oli kehittää ja testata mustalipeille uusia laboratoriossa tehtäviä karakterisointimenetelmiä. Tavoitteena oli että nämä menetelmät kuvaisivat lipeiden käyttäytymistä soodakattilassa paremmin kuin konventionaaliset lipeäanalyysit, kuten:

- lämpöarvo
- kuiva-ainepitoisuus
- alkuainekoostumus
- "tuhka", jne

Erityisesti etsittiin karakterisointimenetelmiä kuvaamaan lipeiden "poltettavuutta", palamisnopeutta sekä lipeiden vaikutusta savukaasujen rikki- ja pölypitoisuuteen sekä pölyn koostumukseen.

Työssä kerättiin kaikkiaan 17 lipeänäytettä erilaisista sellunkeittoprosesseista ja eri tehtailta. Lipeänäytteitä kerättäessä mukaan pyrittiin saamaan, paitsi joukko tyypillisiä ja hyvin tunnettuja lipeälaatuja, myös mahdollisimman erilaisia ja eksoottisempiakin lipeitä, jotta mittausmenetelmien kyky erotella erilaisia lipeitä tulisi mahdollisimman selvästi esille.

Kehitetyt testit perustuivat yksittäisten lipeäpisaroiden polttamiseen tai pyrolysointiin laboratoriouuneissa. Pisaroiden palamisen vaiheita havainnoitiin videotekniikalla, jota kautta saatiin kolme olennaista lipeäominaisuutta:

1. Pyrolyysiaika
2. Koksinpalamisaika
3. Pyrolyysipaisuminen

Nämä kolme ominaisuutta onnistuttiin mittaamaan varsin toistettavasti ja hyvällä tarkkuudella. Näistä varsinkin pyrolyysipaisuminen osoittautui erittäin kuvaavaksi. Se vaihteli tutkituilla lipeillä huomattavasti. Pyrolyysipaisuminen itse asiassa myös pitkälti "määräsi" sekä lipeiden pyrolyysiajan että koksinpalamisajan. Runsaasti paisuvilla lipeillä palamisajat olivat lyhyitä, paisumattomilla lipeillä taas pitempiä.

Suorittamalla lipeäpisaran alkuaineanalyysi hapettomassa kehässä tehdyn pyrolyysin jälkeen, saatiin esille ominaisuuksia, jotka kuvaavat, kuinka suurelta osin lipeiden eri aineosat vapautuvat pyrolyysin yhteydessä kaasujen mukana ja kuinka suuri osa jää kiinteään koksijäännökseen. Nämä pyrolyysin vapautumisluvut kuvaavat lipeiden "poltettavuutta" yleensä, kuten:

4. Pyrolyysisaanto

4a. Pyrolyysihiili

sekä lisäksi vaikuttavat omalta osaltaan lipeiden polton yhteydessä muodostuvien savukaasujen rikki- ja pölypitoisuuksiin:

5. Pyrolyysirikki

6. Pyrolyysinatrium

6a. Pyrolyysikalium

7. Pyrolyysityppi

Myös nämä testit onnistuivat hyvin ja antoivat mielenkiintoisia, täysin uusia tuloksia. Erityisen yllättävää oli eri lipeiden suuresti vaihteleva taipumus vapauttaa natriumia pyrolyysin yhteydessä. Tätä havaintoa on syytä tutkia jatkossa lähemmin. Pyrolyysitypen tuloksia ei käsitellä tässä yhteydessä, vaan ne raportoidaan erillisessä raportissa myöhemmin.

Lisäksi työssä kokeiltiin menetelmää, jolla voitaisiin testata lipeiden reaktiivisuutta mahdollisissa tulevissa paineistetuissa kaasuttimissa. Testin olosuhteet oli valittu lähinnä 700 - 800 °C:ssa tapahtuvaa, paineistettua leijukerroskaasutusprosessia silmällä pitäen. Tuloksena saatiin kaksi ominaisuutta:

8. Pyrolyysisaanto paineessa

9. Koksin kaasutusreaktiivisuus

Näistä pyrolyysisaantomittaus onnistui hyvin ja antoi lipeille toistettavia tuloksia. Sen sijaan koksin kaasutusreaktiivisuuden mittaus ei antanut täysin luotettavia tuloksia ja korrelaatio 725 °C:ssa ja 800 °C:ssa tehtyjen reaktiivisuusmittausten välillä oli kovin heikko. Ilmeisesti kaasutustapahtumaan liittyy useita rinnakkaisa prosesseja. Koksi voi sopivissa olosuhteissa kaasuuntua - paitsi kaasussa olevien hiilidioksidin ja veden avulla - myös koksissa olevien epäorgaanisten suolojen vaikutuksesta. Tämä useiden prosessien osittain hallitsematon päällekkäisyys teki käytetyn yksinkertaisen reaktiivisuusmittauksen epävarmaksi.

Työssä tehtiin myös määritys lipeiden polton epäorgaanisen jäännöksen sulamiskäyttäytymiselle. Tämän testin tarkoituksena oli luoda tunnuslukuja kuvaamaan tulipesästä karanneiden lipeäpisaroiden taipumusta tarttua lämpöpinnoille ja muodostaa osittain sulia likakerrostumia.

10. Valumislämpötila

11. Tarttumislämpötila

Tämä testi osoittautui onnistuneeksi ja tutkituille lipeille saatiin varsin suuresti toisistaan poikkeavat sulamiskarakteristikat.

Projektissa testattiin myös uutta menetelmää lipeiden ns. dynaaminen pintajännityksen mittaamiseen sekä kehitettiin geelipermeaatiokromatografiaan perustuva menetelmä polysakkaridien moolimassajakauman määrittämiseksi.

4.2 Lipeiden erot

Työn toisena tarkoituksena oli myös löytää syitä havaittuihin eroihin eri lipeiden ominaisuuksissa sekä etsiä mahdollisia selittäviä yhteyksiä mitattujen eri ominaisuuksien välillä. Näitä tutkimuksia varten kerätyt lipeänäytteet analysoitiin useilla tavoilla. Lipeiden viskositeetti määritettiin sekä alkuainekoostumus 10 alkuaineen osalta. Lisäksi lipeiden orgaanista koostumusta tutkittiin useilla eri menetelmillä, mm. määrittämällä lipeän lignii-ni-, polysakkaridi- ja mäntyöljypitoisuus sekä ligniinin ja polysakkaridien molekyylimassajakautuma.

Kerätyt lipeät poikkesivat toisistaan huomattavsti monien mitattujen ominaisuuksiensa suhteen.

Voimakkaimmin paisuvaksi (83 cm^3/g ka, mittaus 700 °C:ssa) - ja sitä kautta nopeimmin palavaksi - osoittautui eukalyptuspuuta käyttävän tehtaan sulfaattilipeä (n:o 11). Myös pohjoisamerikkalaisen mäntyä keittävän sulfaattitehtaan lipeä (n:o 20) paisui voimakkaasti (73 cm^3/g ka). Suomalaisten tehtaiden sulfaattilipeät (n:o 1, 2, 5, 7, 9) paisuivat kaikki kohtalaisesti (40 - 50 cm^3/g ka). Lämpökäsittely lisäsi testatun mäntysulfaattilipeän paisumisen tasolta 40 tasolle 60 cm^3/g ka. Sähkösuodintuhkan lisääminen vähensi tutkitun koivusulfaattilipeän (n:o 10) paisumista selvästi.

Vähiten paisui NSSC-keiton lipeä (n:o 23), jonka paisumisluku jäi tasolle 15 cm^3/g ka. Myös bagassesta soodakeitolla tuotettu lipeä (n:o 14) paisui heikosti, samoin suomalaisen suursaantoista mäntysulfaattimassaa valmistavan tehtaan lipeä (n:o 4). Mainittujen kolmen heikosti paisuvan lipeän mitatut kokonaispalamisajat olivat selvästi lipeäjoukon pisimmät.

Pyrolyysisaannon osalta NSSC-lipeä (n:o 23) antoi selvästi suurimmat arvot (n. 40 %, mittaus 700 °C:ssa). Muilla lipeillä saanto oli alhaisempi ja lipeiden välinen vaihteluväli pienempi.

Natriumin vapautumistaipumuksen osalta ylivoimaisesti korkeimmat luvut, saatiin eräille sulfaattilipeille. Näillä kaikilla mitattu natriumin vapautuminen oli tasoa 70 mg Na/g ka.

Pyrolyysin yhteydessä vapautuvan rikin määrä ei vaihdellut eri lipeiden välillä lähellekään yhtä paljon kuin natriumin vastaava mittaus. Luonnollisesti soodakeittojen lipeistä vapautui ainoastaan mitättömiä rikkimääriä ja toisaalta NSSC-lipeästä runsaimmin, n. 40 mg S/g ka. Kaikkien muiden lipeiden pyrolyysirikki oli välillä 20 - 30 mg S/g ka.

Karkaavien lipeäpisaroiden sulamiskäyttäytymiselle saatiin suuria eroja eri lipeiden välille. Tarttumislämpötilat vaihtelivat olkisoodalipeän (n:o 15) tasolta 520 °C pohjoissuomalaisen mäntylipeän (n:o 7) tasolle 730 °C (n:o 14). Myös bagassi-soodalipeän carry over-pölyn tarttumislämpötilaksi saatiin n. 730 °C. Tavallisten pohjoismaalaisten lipeiden pisarajäännösten tarttumislämpötila vaihteli melko kapealla välillä 680 - 720 °C. Pohjoisamerikkalaisten sulfaattilipeiden tarttumislämpötila oli yli 100 °C alhaisempi. Tarttumislämpötilaa laskee voimakkaimmin lipeän sisältämä kloridi (n:o 11, 15 ja 20). Kloridin vaikutus voimistuu entisestään, jos carry over sisältää myös huomattavia määriä kaliumia (n:o 15).

Valumislämpötilat vaihtelivat selvästi vähemmän, lähes kaikki lipeät sijoittuivat lämpötilavälille 770 ± 30 °C. Ainoan poikkeuksen muodosti olkisoodalipeä n:o 15, jonka valumislämpötila jäi alle 700 °C:n.

Sulamisominaisuuslaskelmien perusteella voitiin päätellä, että lipeitä n:o 15 (olkisooda) ja 11 (eukalyptussulfaatti) polttavassa kattilassa tulipesästä karanneet lipeähiukkaset saattavat aiheuttaa huomattavia likaantumisongelmia kylmemmissä tulisimissa aina keittoputkia myöten. Sen sijaan esim. pohjoissuomalaisten lipeiden carry over -pöly ei saatujen tulosten perusteella ole tarttuvaa enää keittoputkiin tultaessa.

Lähdeluettelo

Aho, K., Hupa, M., Vakkilainen, E., Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis, Part I: Laboratory Measurements at Different Conditions, TAPPI Journal 77 (1994) 2.

Backman, R., Hupa, M., Uppstu, E., Fouling and corrosion mechanisms in the recovery boiler superheater area, TAPPI Journal 70 (1987) 6.

Forssén, M., Frederick, W.J., Hupa, M., Hyöty, P., Sulfur Release during Pyrolysis of Single Black Liquor Droplets, Proceedings of the 1991 AICHE Forest Products Symposium, Los Angeles, CA, USA, November 17 - 22, 1991.

Frederick, W.J., Hupa, M., The Effects of Temperature and Gas Composition on Swelling of Black Liquor Droplets During Devolatilization, Journal of Pulp and Paper Science 20 (1994) 10.

Frederick, W.J., Hupa, M., Evidence of Sodium Fuming During Pyrolysis of Black Liquor, TAPPI Journal 74 (1991) 11.

Frederick, W.J., Hupa, M., Combustion Properties of Kraft Black Liquors, Åbo Akademi, Combustion Chemistry Group Report 93-3, 1993.

Frederick, W.J., Hupa, M., Gasification of Black Liquor at Elevated Pressures, Part 2. Rate data with CO_2 and water vapor, Åbo Akademi, Combustion Chemistry Group Report 90-12, 1990.

Frederick, W.J., Noopila, T., and Hupa, M., Swelling of Spent Pulping Liquor Droplets During Combustion, Journal of Pulp and Paper Science 17 (1991) 5.

Hausalo, T., Polysakkaridien moolimassajakauman määritys, Osaraportti 2, 1994.

Hupa, M., Backman, R., Pressurized Pyrolysis and Gasification Behavior of Black Liquors and Biofuels, LIEKKI 2 Vuosikirja - Årsboken 1994, Turku 1994, s. 797 - 818.

Hupa, M., Recovery Boiler Chemistry - The picture becomes sharper, Paperi ja Puu - Paper and Timber, Vol. 75, No. 5, 1993.

Hupa, M., Solin, P., Hyöty, P., Combustion Behavior of Black Liquor Droplets, Proc. 1985 Intl. Chem. Recovery Conf., s. 335 - 344.

Hupa, M., Solin, P., Hyöty, P., Combustion behavior of black liquor droplets, Journal of Pulp and Paper Science 13 (1987) 2.

Noopila, T., Hupa, M., Measuring the Combustion Properties of Black Liquors by Different Techniques, Åbo Akademi, Combustion Chemistry Group Report 88-5, 1988.

Söderhjelm, L., Sågfors, P.E., Rasimus, R., Mustalipeän dynaamisen pintajännityksen mittaus, Osaraportti 3, 1994.

Söderhjelm, L., Torniainen, J., Sågfors, P.E., Lipeiden ominaisuudet, Osaraportti 1, 1994.

Whitty, K., Backman, R., Hupa, M., Sorvari, V., Pressurized pyrolysis and gasification studies of biomasses, Swedish-Finnish Flame Days 1993, 7 - 8 Sept. 1993, Gothenburg, Sweden, Preprints. Julkaistu myös nimellä Combustion Chemistry Research Group Report 93-7, Åbo Akademi 1993.

LIITE I

Kuva 1. Yhteenveto tutkimussuunnitelmasta

Testi 1 Pisaran yksittäispoltto	Testi 2 Pisaran pyrolyysi	Testi 3 Paineistettu kaasutus	Testi 4 Pölyn likaantumistaipumus
1 bar 1. Pyrolyysiaika (s) 2. Koksinpalamisaika (s) 3. Pyrolyysipaisuminen (cm^3/g ka)	1 bar 4. Pyrolyysisaanto (%) 4a. Pyrolyysihiili (mg C/g ka) 5. Pyrolyysirikki (mg S/g ka) 6. Pyrolyysinatrium (mg Na/g ka) 6a. Pyrolyysikalium (mg K/g ka)	20 bar 8. Pyrolyysisaanto paineessa (%) 9. Koksin kaasutusreaktiivisuus (%/min)	Teoreettinen 10. Valumislämpötila (°C) 11. Tarttumislämpötila (°C)

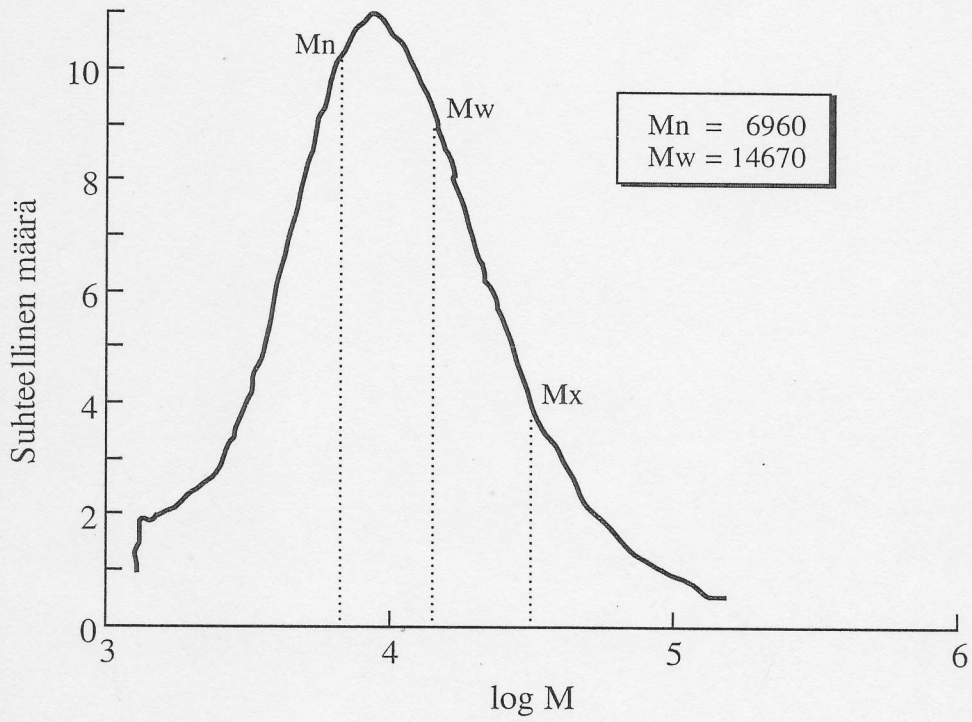
Lipeäpankki

1.	2.	3.
Lipeänäytteiden säilytys (n. 20 kpl)	Taustatiedot prosesseista ja lipeäanalyysit	Tulosten raportointi

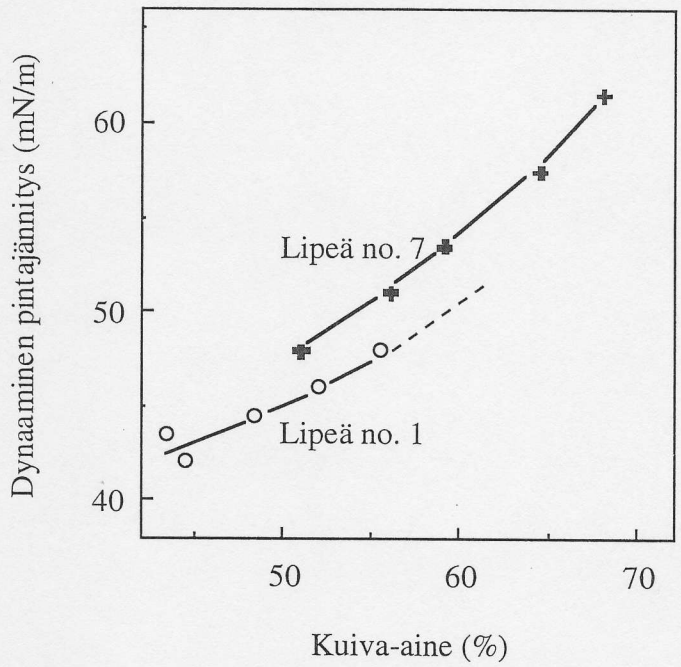
Kuva 2. Lipeänäytteet

Lipeä nro	Prosessitietoja
1	Kotimainen sa-tehdas / Mänty / Eräkeitto
2	Kotimainen sa-tehdas / Mänty+Koivu / Erä+Vuokeitto
4	Kotimainen sa-tehdas / Mänty / Korkea saanto
5	Kotimainen sa-tehdas / Havupuu
6	Sama kuin edellinen + lämpökäsittely
7	Kotimainen sa-tehdas / Havulipeä
8	Sama kuin edellinen, bioliete seassa
9	Kotimainen sa-tehdas / Mänty / Jatkettu keitto
10	Kotimainen sa-tehdas / Koivu / Jatkuva keitto
11	Ulkomainen sa-tehdas / Eukalyptus
12	USA:lainen sa-tehdas / Etelän mänty
13	USA:lainen sa-tehdas / Soft-hardwood / Korkea saanto
14	Ulkomainen sooda-tehdas / Bagassi
15	Ulkomainen sooda-tehdas / Olki
17	Keinotekoinen polttolipeä / Lipeä nro 10 + 5 % lentotuhkaa
18	Keinotekoinen polttolipeä / Lipeä nro 10 + 10 % lentotuhkaa
19	USA:lainen sa-tehdas / Mixed Hardwood / Jatkettu eräkeitto
20	USA:lainen sa-tehdas / Mänty / Eräkeitto
23	Kotimainen NSSC-tehdas / Koivu

LIITE II

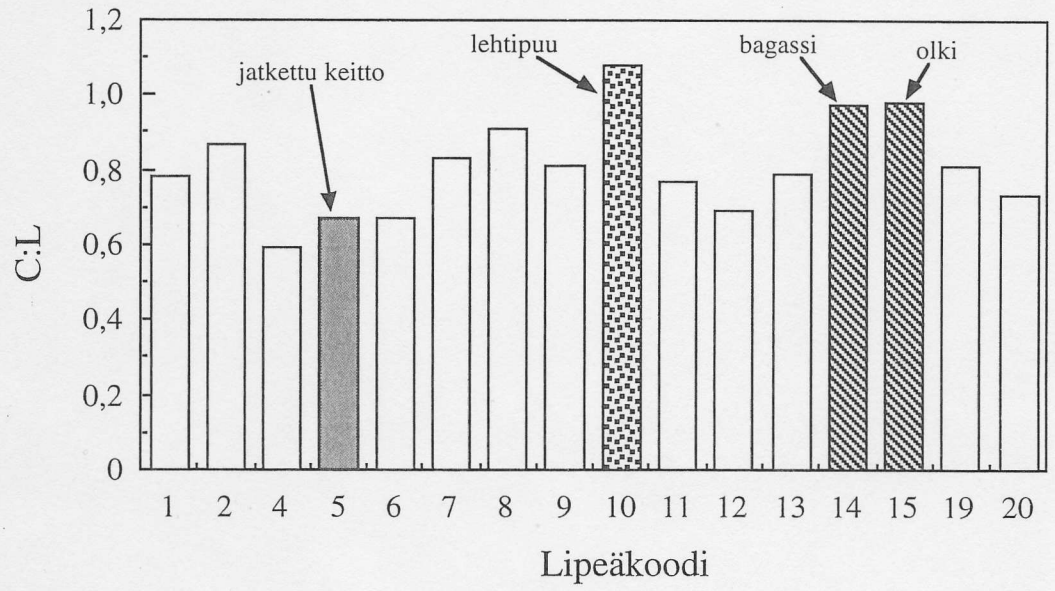


Kuva 1 **Lipeiden polysakkaridisaostuman moolimassajakautuma.**

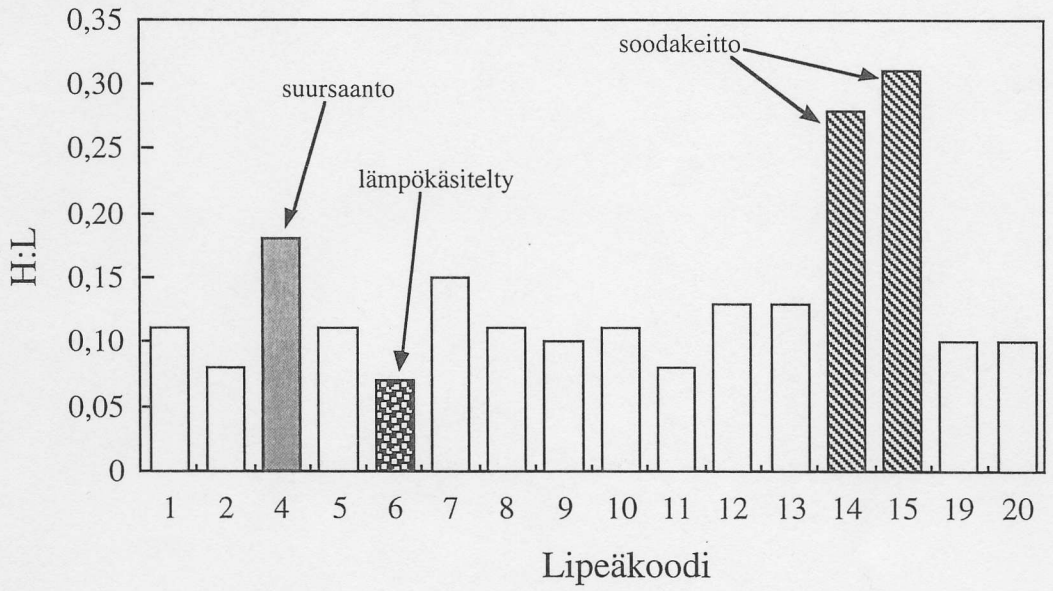


Kuva 2 **Kahden lipeän dynaaminen pintajännitys kuiva-aineen funktiona.**

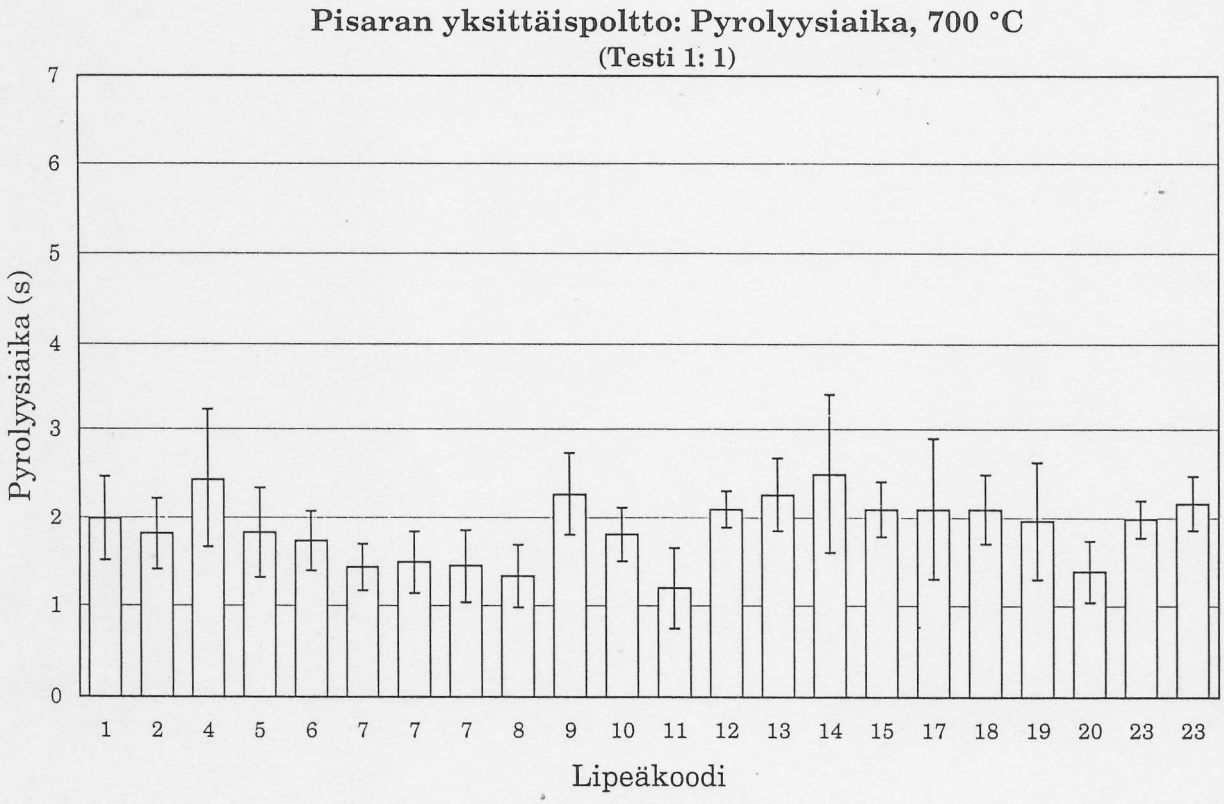
LIITE III

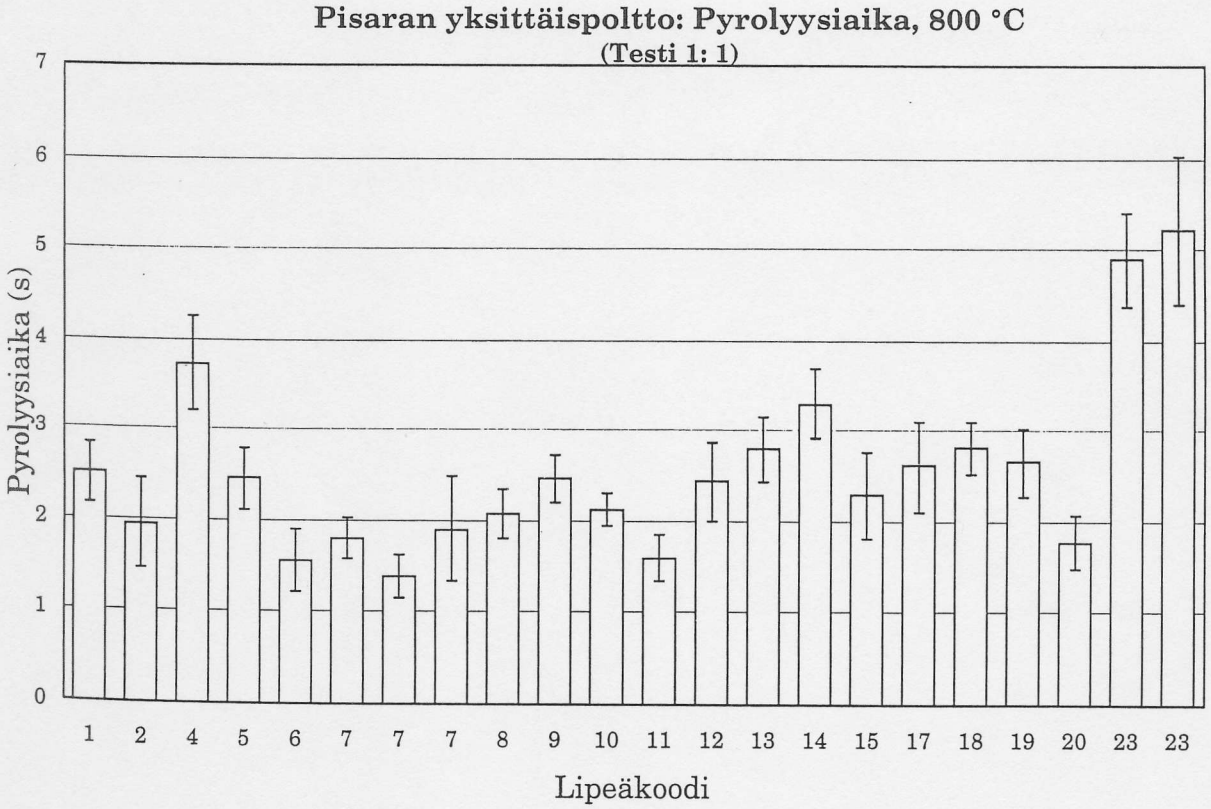


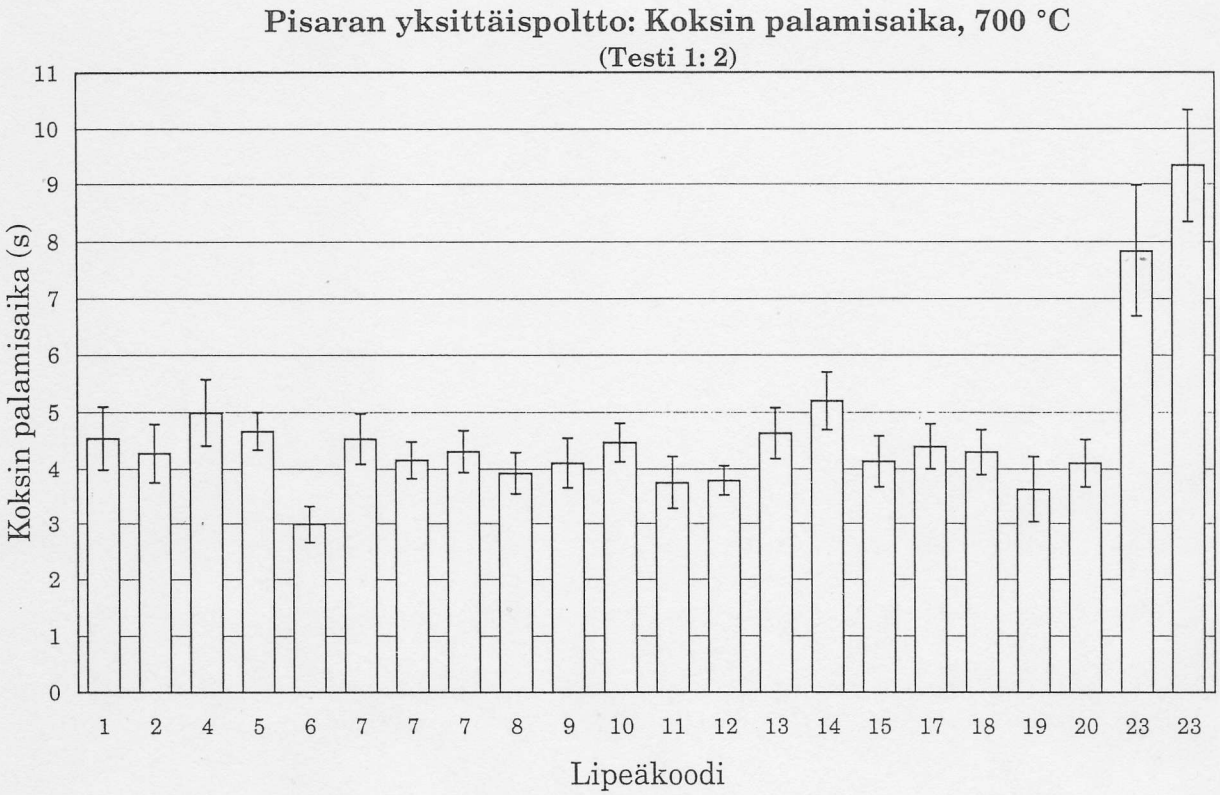
Kuva 1 **Hiilihydraattien ja ligniinin suhde, C:L.**

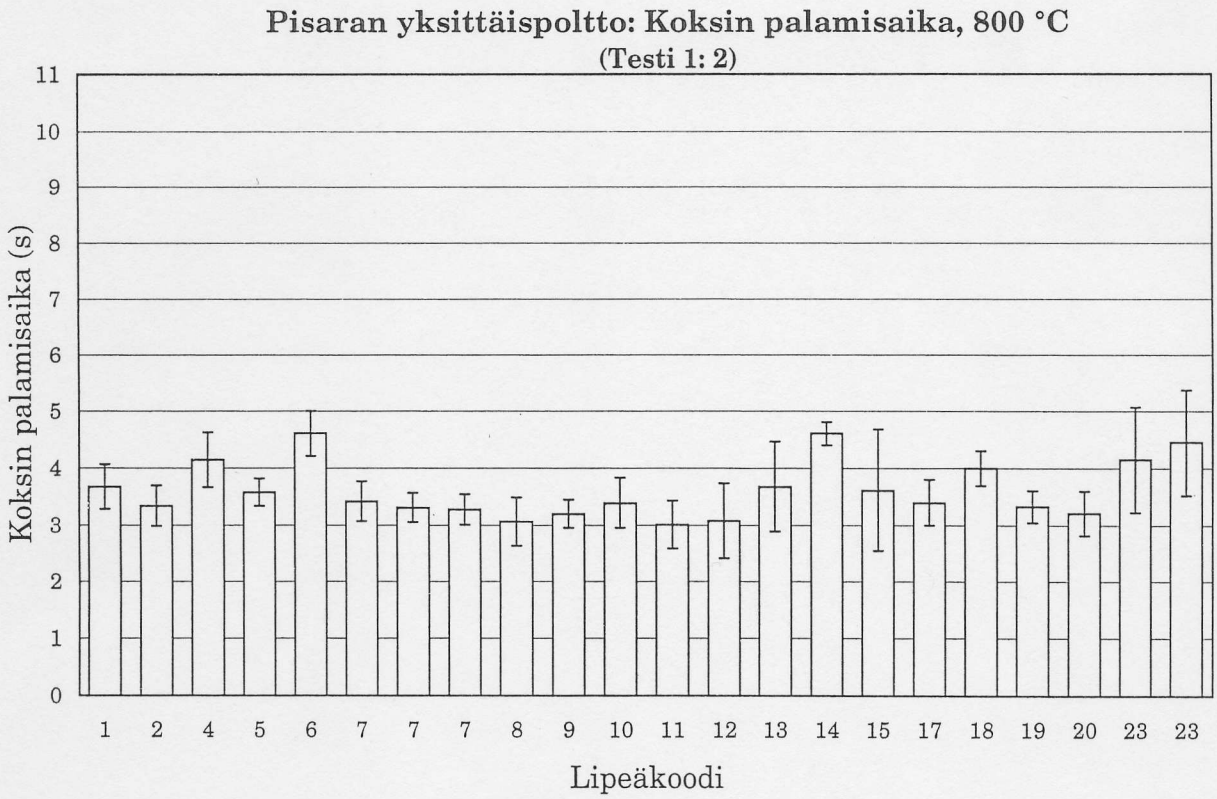


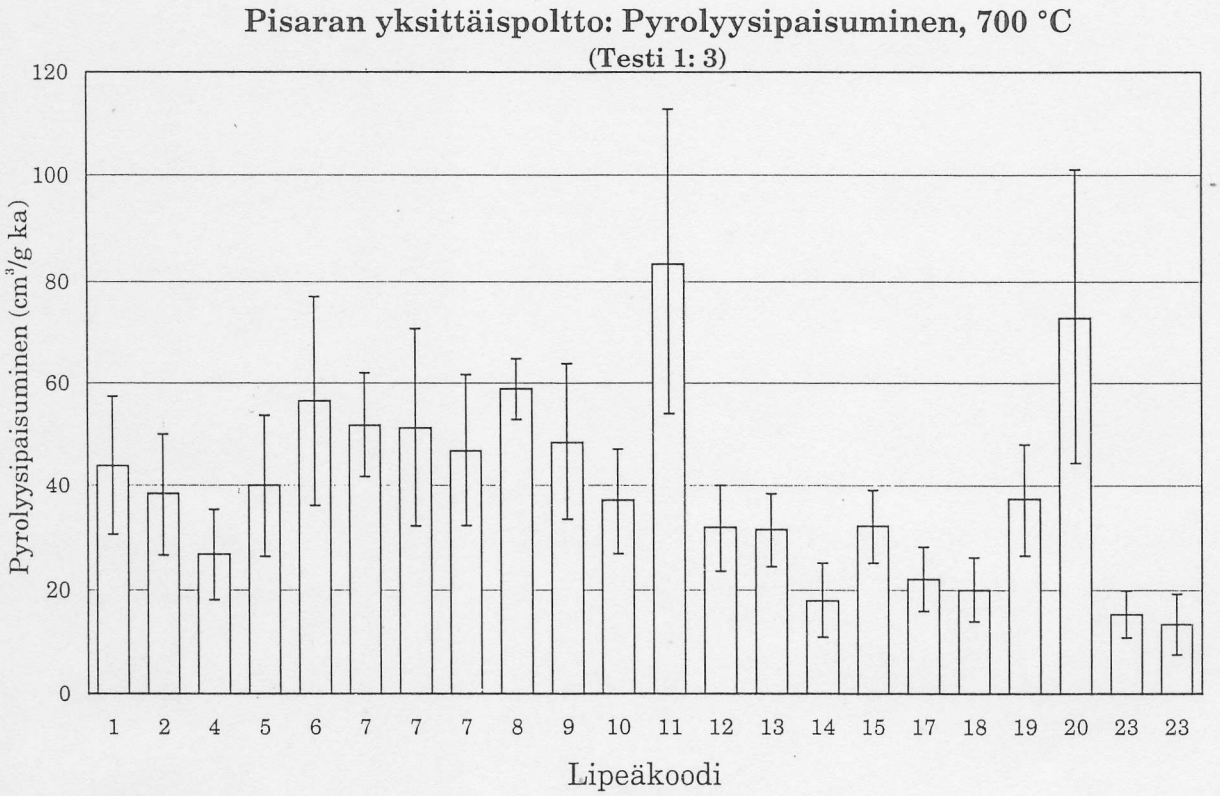
Kuva 2 **Suurimolekyylisen ja pienimolekyylisen orgaanisen aineen suhde, H:L.**

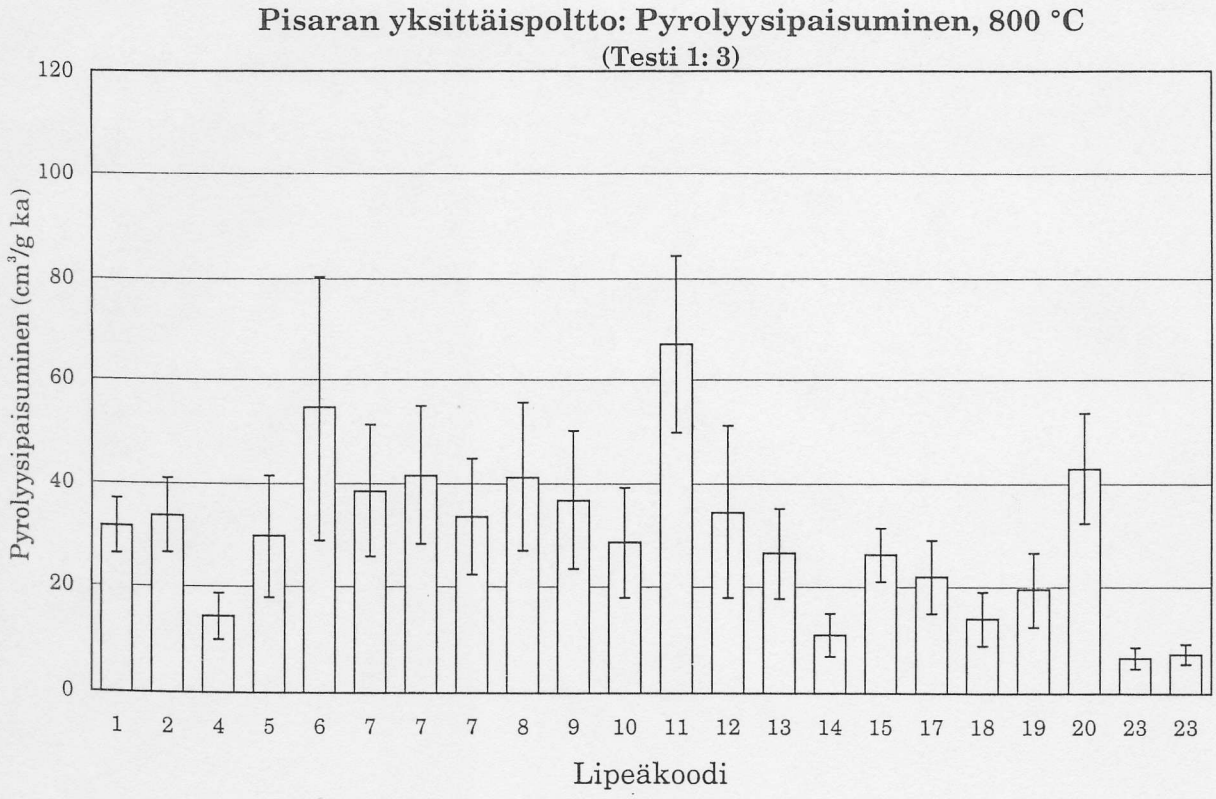

Pisaran yksittäispoltto: Pyrolyysiaika, 700 °C
(Testi 1: 1)
Pyrolyysiaika (s)
0
1
2
3
4
5
6
7
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi

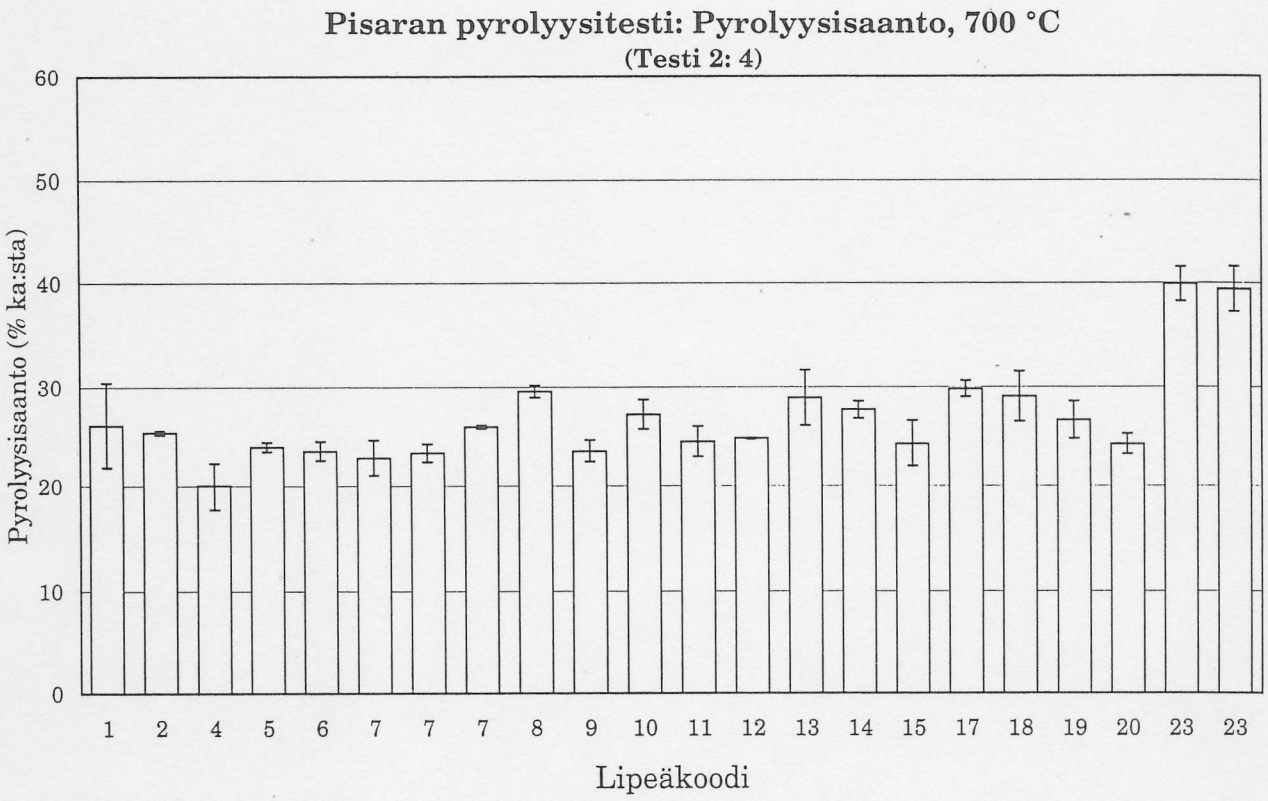

Pisaran yksittäispoltto: Pyrolyysiaika, 800 °C
(Testi 1: 1)
Pyrolyysiaika (s)
0
1
2
3
4
5
6
7
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi

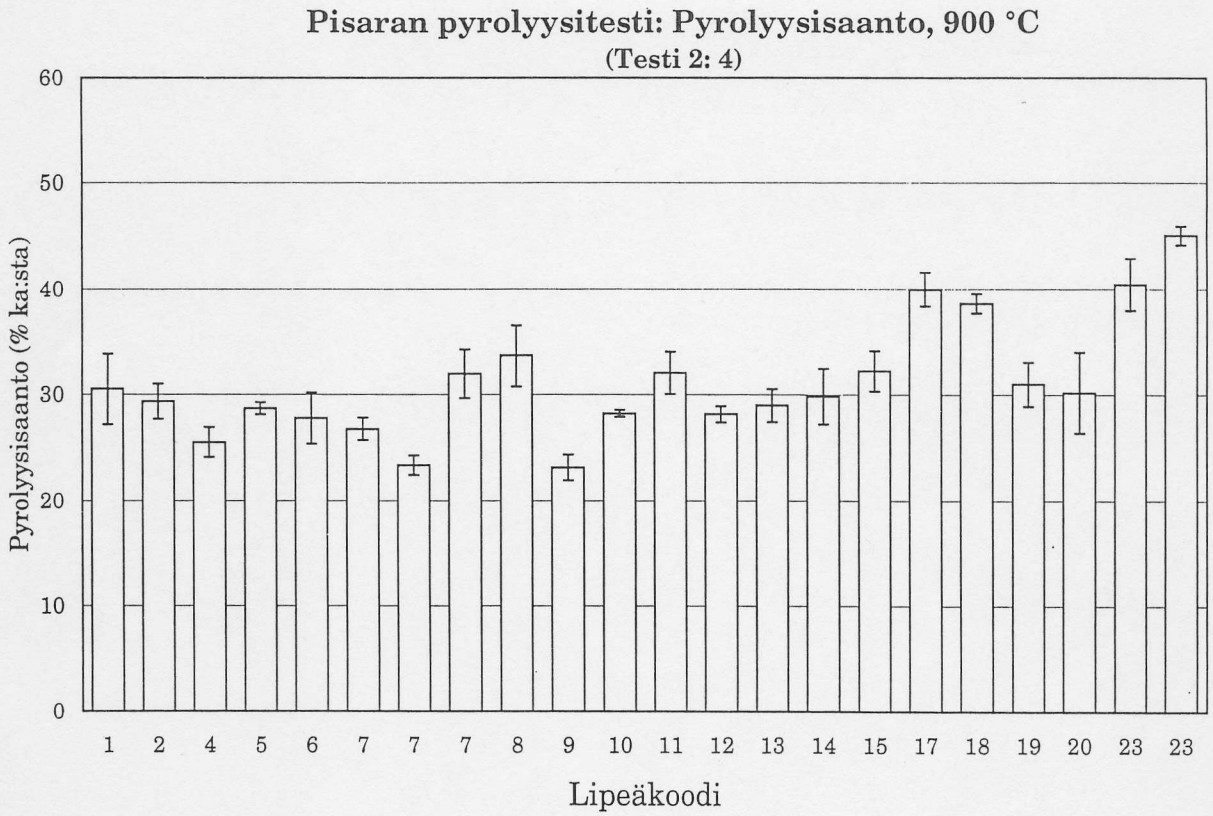

Pisaran yksittäispoltto: Koksin palamisaika, 700 °C
(Testi 1: 2)
Koksin palamisaika (s)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi


Pisaran yksittäispoltto: Koksin palamisaika, 800 °C
(Testi 1: 2)
Koksin palamisaika (s)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi

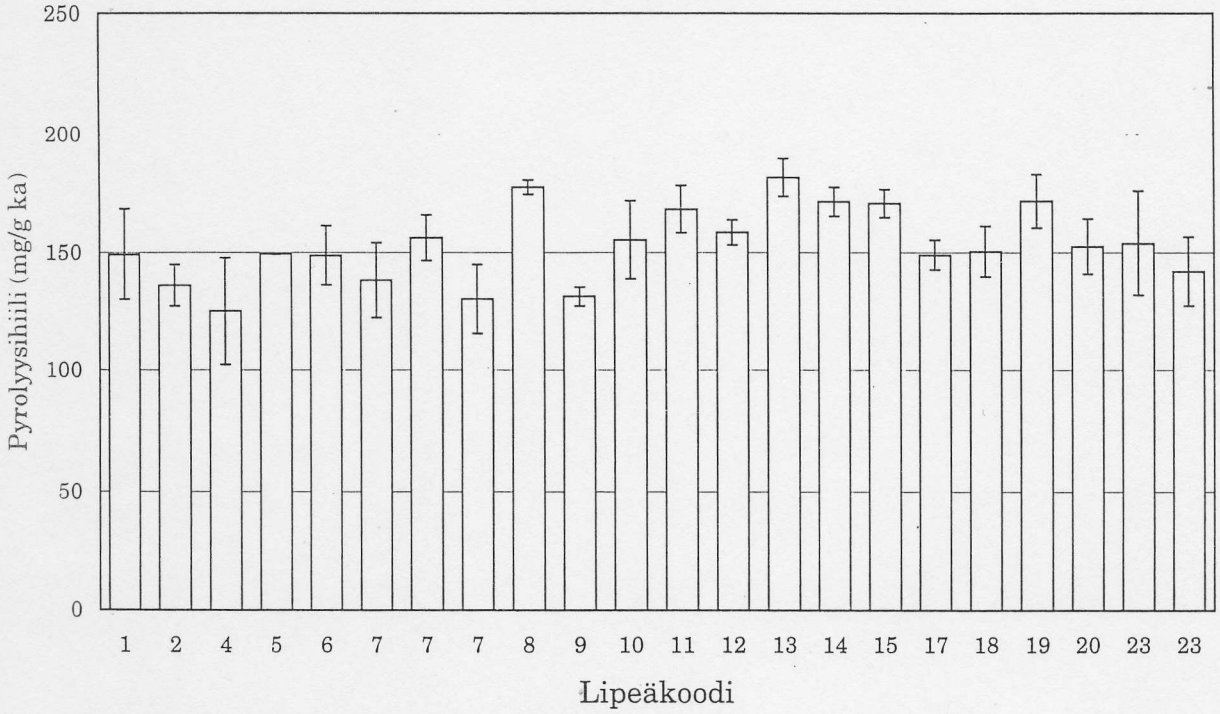

Pisaran yksittäispoltto: Pyrolyysipaisuminen, 700 °C
(Testi 1: 3)
Pyrolyysipaisuminen (cm³/g ka)
0
20
40
60
80
100
120
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi


Pisaran yksittäispoltto: Pyrolyysipaisuminen, 800 °C
(Testi 1: 3)
Pyrolyysipaisuminen (cm³/g ka)
0
20
40
60
80
100
120
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi

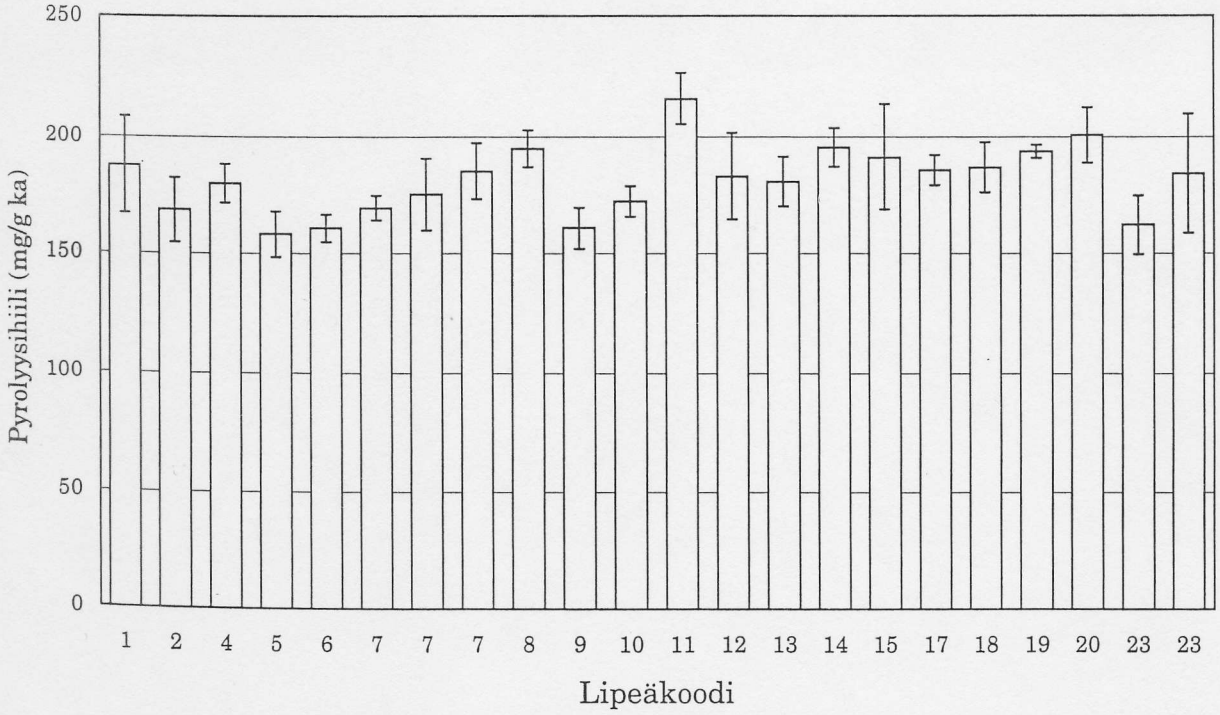

Pisaran pyrolyysitesti: Pyrolyysisaanto, 700 °C
(Testi 2: 4)
Pyrolyysisaanto (% ka:sta)
0
10
20
30
40
50
60
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi


Pisaran pyrolyysitesti: Pyrolyysisaanto, 900 °C
(Testi 2: 4)
Pyrolyysisaanto (% ka:sta)
0
10
20
30
40
50
60
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi

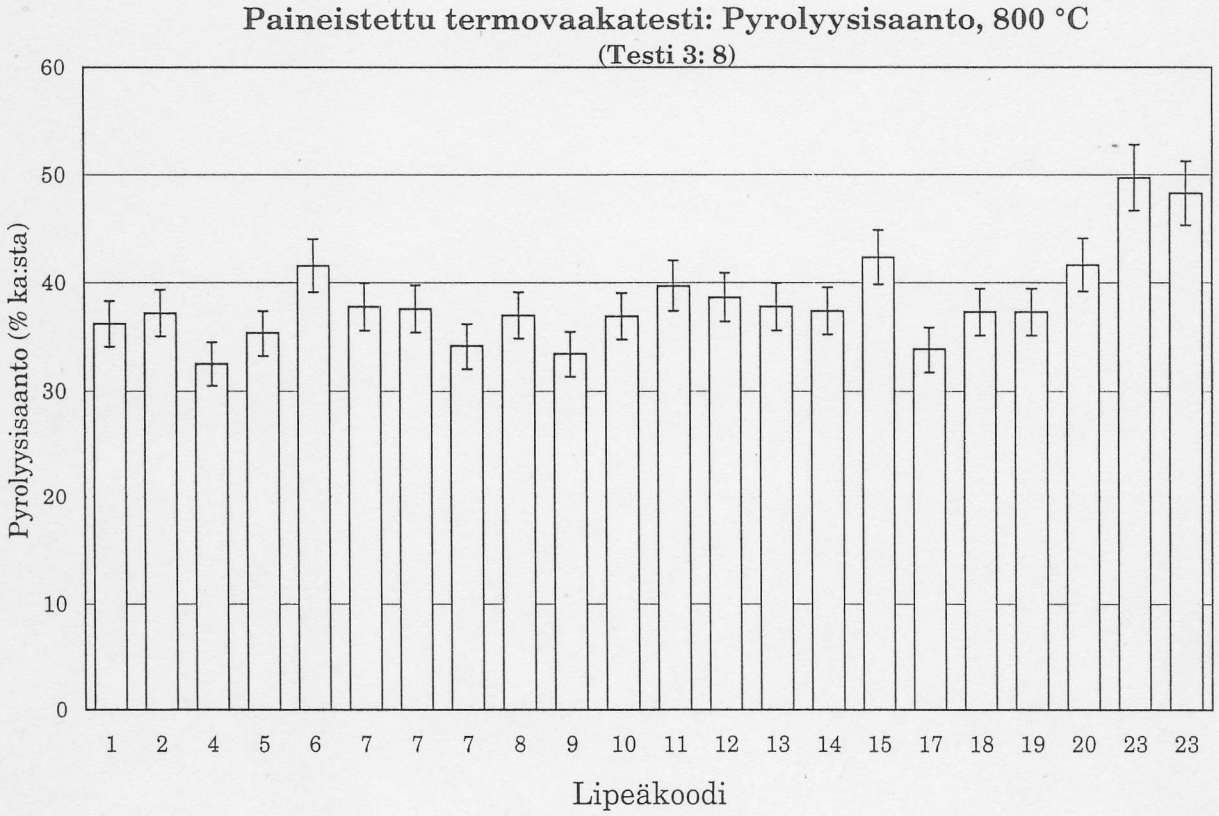
Pisaran pyrolyysitesti: Pyrolyysihiili, 700 °C
(Testi 2: 4a)



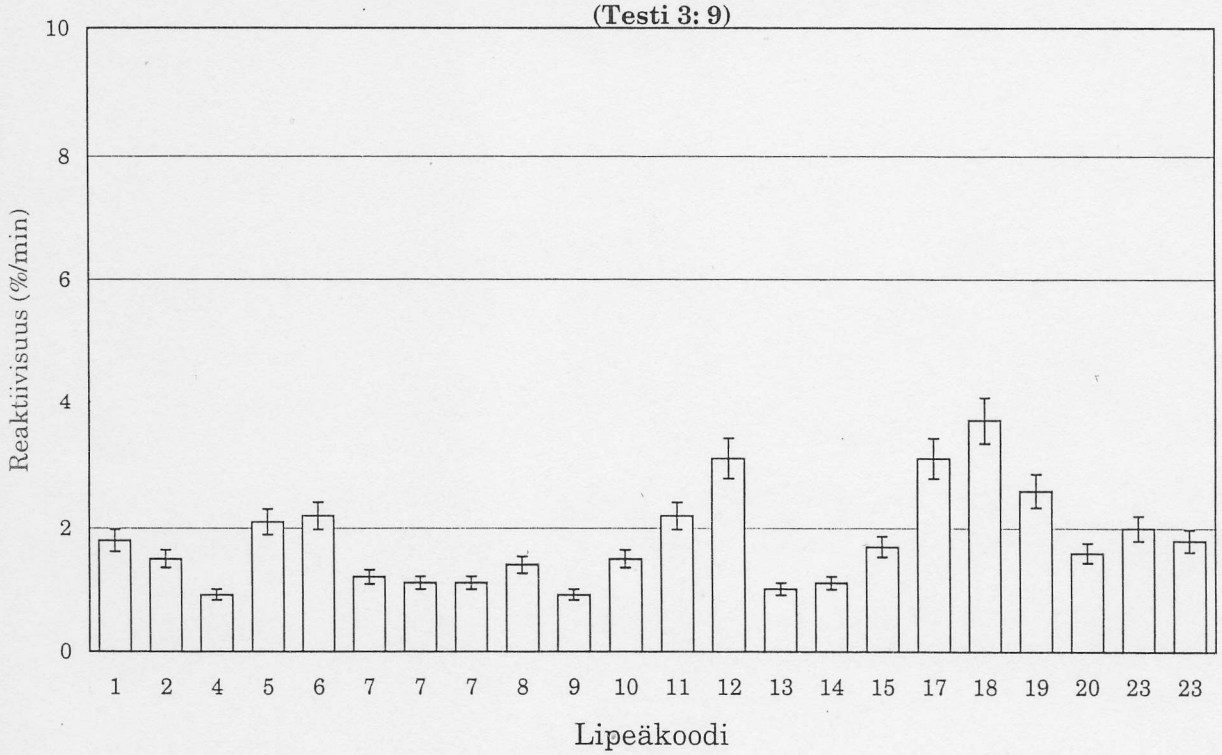
Pisaran pyrolyysitesti: Pyrolyysihiili, 900 °C
(Testi 2: 4a)



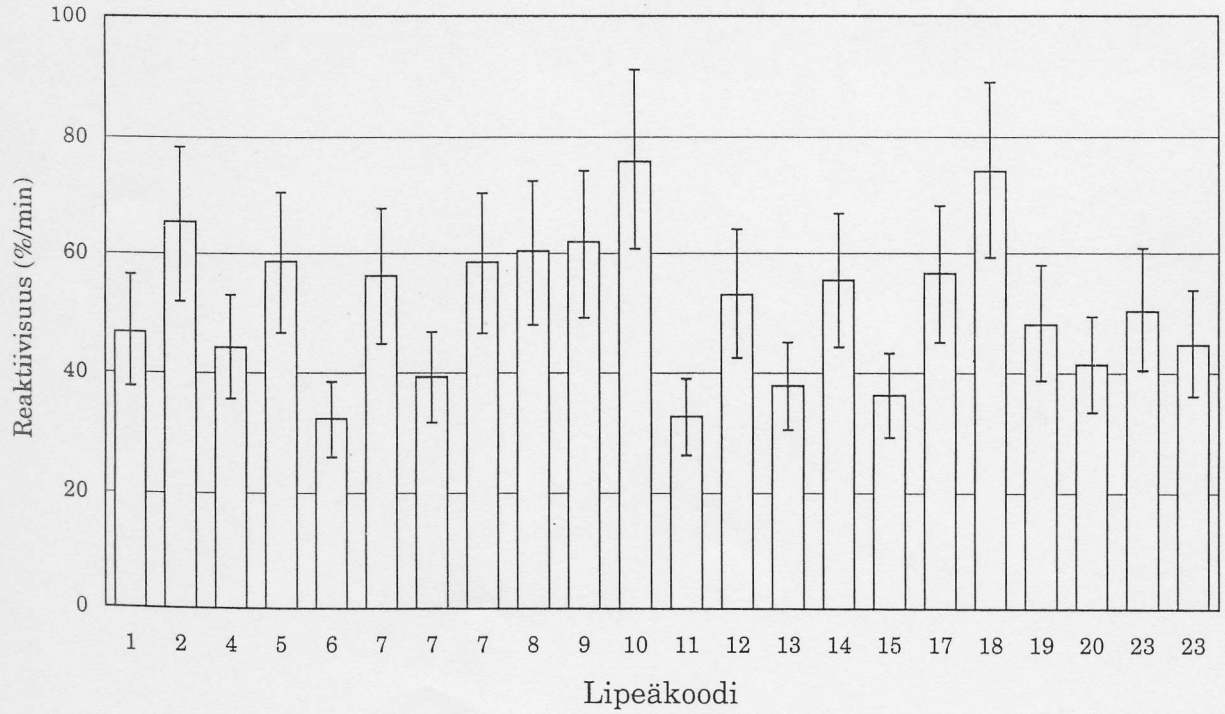
LIITE VI


Paineistettu termovaakatesti: Pyrolyysisaanto, 800 °C
(Testi 3: 8)
Pyrolyysisaanto (% ka:sta)
0
10
20
30
40
50
60
1 2 4 5 6 7 7 7 8 9 10 11 12 13 14 15 17 18 19 20 23 23
Lipeäkoodi

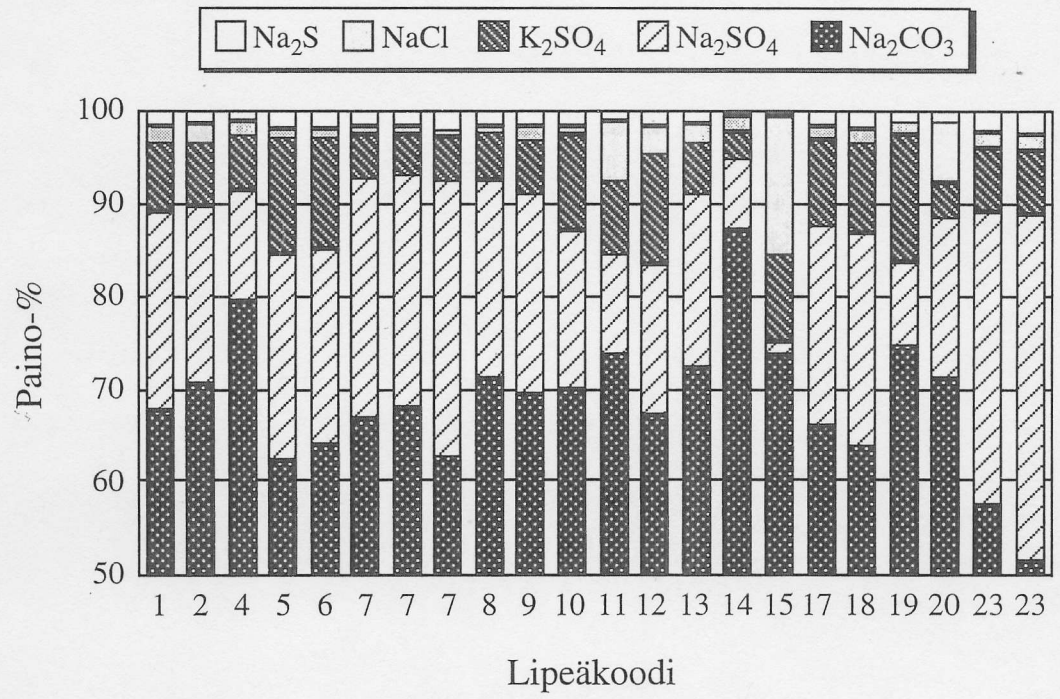
Paineistettu termovaakatesti: Koksin reaktiivisuus, 725 °C
(Testi 3: 9)



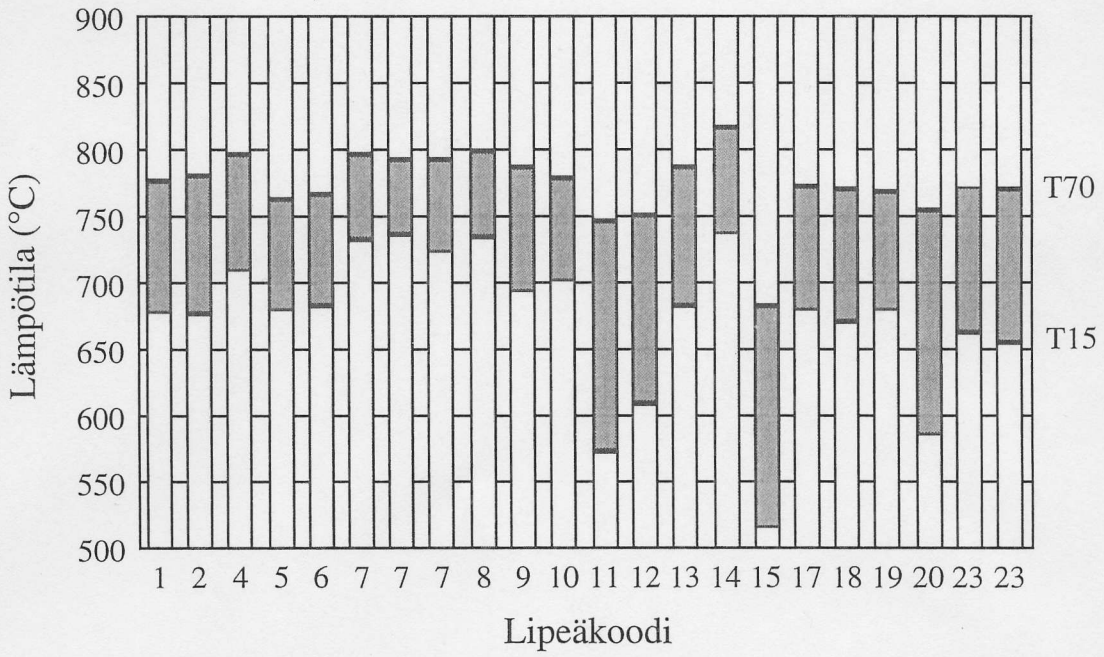
Paineistettu termovaakatesti: Koksin reaktiivisuus, 800°C
(Testi 3: 9)



LIITE VII



Kuva 1 **Lasketut carry over -pölyn koostumukset.**



Kuva 2 **Lasketut tarttumis- ja valumislämpötilat.**