

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Puun delignifioinnin eri vaiheissa
muodostuvat liukoiset ja haihtuvat
yhdisteet**

**Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys,
2.5.1999**

**KCL, Niemelä, K
Jyväskylän yliopisto, Alén, R**

Raportti 4/99

**Puun delignifioinnin eri vaiheissa muodostuvat
liukoiset ja haihtuvat yhdisteet**

Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys

Klaus Niemelä, KCL

Raimo Alén, Jyväskylän yliopisto

2.5.1999

PUUN DELIGNIFIOINNIN ERI VAIHEISSA MUODOSTUVAT LIUKOISET JA HAIHTUVAT YHDISTEET

TIIVISTELMÄ

Tavoite: Selvityksellä oli kaksi toisiaan tukevaa tavoitetta. Ensimmäkin pyrittiin laatimaan yhteenveto puun delignifioinnin eri vaiheissa (keitossa, happivaiheessa ja valkaisu) muodostuvien liukoisten ja haihtuvien yhdisteiden rakenteista, muodostumismekanismeista ja määristä. Lisäksi pyrittiin hankkimaan tietoa näiden yhdisteiden muodostumiseen vaikuttavista eri tekijöistä, kuten viimeaikaisista prosessimuutoksista. Toiseksi, pyrittiin selvittämään mahdollisiin prosessiteknisiin tai muihin meneillään oleviin muutoksiin liittyvät ajankohtaiset tutkimustarpeet, joiden avulla voidaan välttää muutosten mahdollisesti mukanaan tuomat ongelmat mustalipeän haihdutuksessa ja poltossa sekä hajukaasujen käsittelyssä.

Suoritus: Työ tehtiin etupäässä kirjallisuuskatsauksena, jota täydennettiin teollisuuden ja tutkimuslaitosten piirissä tehdyillä kyselyillä ja haastatteluilla. Kirjallisuuskatsauksen vaatima materiaali puolestaan etsittiin etupäässä KCL:n tietokannoista, minkä lisäksi erityisesti 1990-luvulla tehtyjä kotimaisia opinnäytetöitä etsittiin eri korkeakoulukirjastojen tietokannoista. Lisäksi selvitettiin eri tahoilla meneillään olevia tai äskettäin päättyneitä aihetta käsitteleviä tutkimushankkeita. Haastatteluosuutta varten lähestyttiin eri tavoin kaikkia Suomen Soodakattilayhdistyksen jäseniä, sekä näiden lisäksi eräitä alalla työskenteleviä korkeakouluja ja tutkimuslaitoksia. Esiselvitystä esiteltiin lisäksi esimerkiksi useiden tehdasvierailujen aikana.

Tulokset: Mustalipeän koostumusta, haihdutusta ja polttoa sekä hajukaasujen käsittelyä on viime aikoina tutkittu Suomessa vilkkaasti eri tahoilla, mistä on osoituksena mm. yli 100 vuoden 1990 jälkeen tehtyä korkeakoulujen opinnäytetyötä. Kirjallisuuden ja haastattelujen avulla todettiin tästä huolimatta useita ajankohtaisia näihin kysymyksiin liittyviä tutkimustarpeita. Keskeisimmät tutkimustarpeet liittyvät erilaisiin mustalipeän varastoinnin ja haihdutuksen aikana tapahtuviin reaktioihin, saostumien muodostumiseen haihdutuksen aikana, sekä hajukaasujen hallintaan ja käsittelyyn.

Hyödyntäminen: Suomen Soodakattilayhdistys, sen jäsenet tai muut esiselvitykseen osallistuneet tahot voivat hyödyntää tuloksia kohdistaessaan tutkimustoimintaansa ajankohtaisiin keittoon, kemikaalien talteenottoon ja hajukaasuihin liittyviin kysymyksiin.

SISÄLLYS

1. JOHDANTO.....	6
2. LIUKOISET YHDISTEET.....	9
2.1 Liukoisten yhdisteiden muodostuminen keiton aikana.....	9
2.1.1 Prosessin kemialliset yleispiirteet.....	13
2.1.2 Ligniinin reaktiot.....	15
2.1.3 Hiilihydraattien reaktiot.....	21
2.1.4 Uuteaineiden reaktiot.....	28
2.2 Mustalipeän kemiallinen koostumus.....	29
2.3 Mustalipeän viskositeetti.....	30
2.3.1 Lämpötilan ja kuiva-ainepitoisuuden vaikutus.....	32
2.3.2 Lipeän kemiallisen koostumuksen vaikutus.....	33
2.3.3 Viskositeettiä alentavat menetelmät.....	35
2.4 Mustalipeän polttokäyttäytyminen.....	37
2.4.1 Yleistä.....	37
2.4.2 Mittausmenetelmät.....	38
2.4.3 Mustalipeäpisanan palamisvaiheet.....	38
2.4.4 Mustalipeiden väliset erot.....	39
2.4.5 Lipeäkomponenttien ja poltto-ominaisuuksien välinen korrelaatio.....	40
2.5 Mustalipeän koostumuksen viimeaikaiset muutokset.....	42
2.6 Liukoisten yhdisteiden muodostuminen happidelignifioinnissa.....	45
2.7 Liukoisten yhdisteiden muodostuminen valkaisussa.....	48
2.7.1 Otsonivaihe.....	50
2.7.2 Peroksidivaihe.....	50
2.7.3 TCF- ja ECF-suodokset.....	53
2.8 Tutkimus Suomessa.....	56
2.9 Kirjallisuusluettelo.....	60
2.9.1 Referoidut julkaisut.....	60
2.9.2 Kotimaiset diplomityöt ja pro gradu -työt 1990–1999.....	77
2.9.3 Kotimaiset lisensiaatintyöt 1990–1999.....	81
2.9.4 Kotimaiset väitöskirjat 1988–1999.....	81
3. HAIHTUVAT YHDISTEET.....	82
3.1 Muodostuminen keitossa.....	83
3.1.1 Alkoholit ja karbonyyliyhdisteet.....	83
3.1.2 Rikkiyhdisteet.....	87
3.1.3 Typpiyhdisteet.....	90
3.1.4 Muut yhdisteet.....	92

3.2 Muodostuminen happidelignifioinnissa	93
3.3 Muodostuminen eri valkaisuvaiheissa.....	94
3.4 Haihtuvat yhdisteet mustalipeälauhteissa	100
3.5 Hajukaasujen keräily ja käsittely	101
3.6 Tutkimus Suomessa.....	102
3.7 Kirjallisuusluettelo	106
3.7.1 NCASI-raportit (ilmestymisjärjestyksessä)	106
3.7.2 Muut referoidut julkaisut.....	107
3.7.3 Kotimaiset diplomityöt ja pro gradu -työt 1990–1999	114
3.7.4 Kotimaiset lisensiaatintyöt 1990–1999	116
3.7.5 Kotimaiset väitöskirjat 1990–1999.....	116
4. ERÄÄT TUTKIMUSOHJELMAT	117
5. AJANKOHTAISET TUTKIMUSAIHEET.....	119
5.1 Mustalipeä ja sen koostumus.....	119
5.1.1 Metallien poisto hakkeesta	119
5.1.2 Uuteaineiden käyttäytyminen	120
5.1.3 Reaktiot lipeän varastoinnin aikana.....	120
5.1.4 Mustalipeän kaasupitoisuus.....	121
5.1.5 Mustalipeän fysikaaliset ominaisuudet.....	121
5.1.6 Valkaisusuodosten kierrätyksen vaikutus	121
5.2 Mustalipeän haihdutus ja poltto.....	122
5.2.1 Reaktiot haihdutuksen aikana.....	122
5.2.2 Reaktiot väkevöintivaiheessa	122
5.2.3 Saostumien muodostuminen.....	124
5.2.4 Lipeän lämpöarvon vaihtelu	123
5.2.5 Typpi yhdisteiden reaktiot	123
5.2.6 Soodakattilan likaantuminen	124
5.2.7 Biolietteen poltto	124
5.2.8 Lisä- ja poistovirrat.....	125
5.3 Mustalipeälauhteet.....	125
5.3.1 Analytiikan kehittäminen.....	125
5.3.2 Puhtauskriteerit eri käyttökohteisiin	125
5.3.3 Tärpätin esiintyminen	126
5.3.4 Väkevöinnissä vapautuvat yhdisteet.....	126
5.4 Haihtuvat yhdisteet	126
5.4.1 Muodostuminen lipeän varastoinnissa.....	126
5.4.2 Muodostuminen happidelignifioinnissa	126
5.4.3 Muodostuminen valkaisuvaiheissa	127

5.4.4 Hajukaasujen keräilyn tehostaminen	127
5.4.5 Hajukaasujen poltto	127
5.4.6 Merkaptometyylipentanonin muodostuminen	127
5.4.7 Kloroformin muodostuminen	128
5.4.8 Metanoli-tärpättisysteemien hallinnan tehostaminen	128
5.4.9 Tärpätin laadun parantaminen	128
5.5 Kirjallisuusluettelo	128
6. KIITOKSET	130

1. JOHDANTO

Tausta. – Suomen Soodakattilayhdistys (SKY) ry:n tilaamana on Söderhjelm (1997) laatinut selvityksen soodakattilatutkimuksen nykytilasta ja lähiaikojen tutkimustarpeista. Selvityksessä esitettyjen suositusten pohjalta asetti SKY:n hallitus vuoden 1997 alussa kaksi *ad hoc* -työryhmää laatimaan täydentäviä kartoituksia alueista, joista tulisi teettää yksityiskohtaisemmat esiselvitykset.

Ensimmäisen työryhmän aiheeksi asetettiin soodakattilan materiaalikysymykset, ja tähän liittyvä esiselvitys on valmistunut Tekesin KESTO-teknologiaohjelmaan (Hänninen et al. 1998). Esiselvityksen perusteella on vuoden 1998 aikana voitu aloittaa nelivuotiseksi suunniteltu hanke ”Soodakattilan uudet rakennemateriaalit”, joka toteutetaan TKK:n ja VTT:n yhteisprojektina.

Toisen työryhmän kartoitusalueeksi asetettiin kuitupuolen prosessimuutosten vaikutus mustalipeän haihdutukseen ja polttoon. Tämä työryhmä päätyi myöhemmin suosittelemaan esiselvityksen laatimista aiheesta ”Puun delignifioinnin eri vaiheissa syntyvät liukoiset ja haihtuvat aineet – vaikutukset mustalipeän polttoon ja haihdutukseen”. Tiettyjen tarkennusten ja mm. rahoitukseen liittyvien lisäselvitysten jälkeen voitiin esiselvitys aloittaa täysipainoisesti kuitenkin vasta keväällä 1998. Samalla päätettiin toteuttaa työ ensisijaisesti kirjallisuuskatsauksena, johon liittyy rajoitetusti myös selluteollisuuden, laitevalmistajien, korkeakoulujen ja tutkimuslaitosten piirissä tehtäviä kyselyjä. Vuoden 1999 alkuun mennessä päättyneen esiselvityksen tulokset on kuvattu tässä raportissa, joka ilmestyy sekä KCL selosteena että SKY:n raporttisarjan julkaisuna.

Tavoitteet. – Esiselvityksen kirjallisuus- ja haastatteluosuuksien yleisenä tavoitteena oli luoda kokonaiskuva tutkittavan aiheen nykytilasta ja keskeisistä jatkotutkimusalueista, pyrittäessä ennakoimaan mahdollisten keittoon ja valkaisuun liittyvien prosessimuutosten vaikutuksia. Tavoitteisiin ei kuitenkaan kuulunut yksittäisten tutkimussuunnitelmien laatiminen, vaan työssä keskityttiin kartoittamaan em. tutkimustarpeet sekä eri tahojen mahdollisuudet tällaisten tutkimusten tekoon. Työn laajuuteen vaikuttivat tietyt rajaukset. Päätettiin tarkastella ainoastaan kotimaisen kuusen, männyn ja koivun käyttöä sulfaattiprosessin yhteydessä, sisältäen konventionaalisen regeneroinnin, lipeän lämpökäsittelyn, ja ECF- tai TCF-valkaisun.

Kirjallisuuskatsauksessa päätettiin käsitellä sekä orgaanisia että epäorgaanisia haihtuvia ja liukoisia komponentteja ja kaikkien puun tai massan aineosien reaktioita. Haihtuvien komponenttien tarkastelussa asetettiin tavoitteiksi selvittää niiden muodostumismekanismit, muodostumiseen vaikuttavat tekijät keiton ja valkaisun aikana, mahdolliset ongelmapaikat, ja hallintaan liittyvät vaikeudet. Lisäksi tavoitteena oli käsitellä haihtuvia yhdisteitä mahdollisimman laajasti, ei ainoastaan perinteisinä hajukaasuina. Liukoisten yhdisteiden tarkastelulle puolestaan asetettiin kaksi toisiaan tukevaa tavoitetta: kartoittaa ne reaktiot, jotka vaikuttavat mustalipeän koostumukseen; ja selvittää, mitä sellaisia muutoksia on tapahtunut tai on tapahtumassa keitossa ja valkaisussa, jotka saattavat vaikuttaa tähän koostumukseen ja sitä kautta mustalipeän haihdutukseen ja polttoon.

Toteutus. – Kirjallisuuskatsaukseen tarvittava materiaali etsittiin etupäässä KCL:n tietokannoista. Tämän lisäksi etsittiin tuoreimpia opinnäytetöitä ja muita raportteja useiden korkeakoulujen kirjastotietokannoista. Erikseen tarkistettiin 1990-luvun kotimaiset opinnäytetyöt myös Kemia-Kemi-lehden vuosittaisista koosteista. Useiden kotimaisten korkeakoululaboratorioiden ja muiden tutkimuslaitosten tutkimusohjelmiin ja julkaisuihin tutustuttiin myös Internetin avulla.

Esiselvityksen teosta lähetettiin kaikille SKY:n jäsenille (yhdyshenkilöiden kautta) keväällä 1998 lyhyt yhteenvedo, missä toivottiin tutkimusaiheisiin liittyviä kommentteja tai tarkennuksia sekä ehdotettiin tarvittaessa yksityiskohtaisempien palaverien järjestämistä. SKY:n yhdyshenkilöiden lisäksi vastaava tiedote tai kysely osoitettiin suoraan useille muillekin selluteollisuuden tai laitevalmistajien edustajille, minkä lisäksi esiselvitystä esiteltiin useiden tehdasvierailujen yhteydessä. Esiselvitystä käsiteltiin lyhyesti vielä 14.10.1998 SKY:n Soodakattilapäivän aikana erään esityksen yhteydessä ja siihen liittyvässä kirjoituksessa (Niemelä 1998). Tällä tavoin saatiin koottua kentän näkemyksiä noin joka neljänneltä SKY:n jäseneltä. Lisäksi on mahdollisuuksien mukaan pyritty hyödyntämään eräissä KCL:n omissa esiselvityksissä ja läheisissä projekteissa esille tulleita tutkimustarpeita ja näissä yhteyksissä eri tahojen esittämiä näkemyksiä.

SKY:n jäsenten lisäksi esiselvitystä esiteltiin Jyväskylän yliopiston, Teknillisen korkeakoulun ja Åbo Akademin eräissä laboratorioissa, sekä mm. VTT:llä ja Envirodata Oy:llä. Useat esiselvityksen kokoamiseen keskeisesti vaikuttaneet tahot (luku 6) ovat lisäksi voineet kommentoida tutkimustarpeita käsittelevän luvun (luku 5) sisältöä sen viimeistelyvaiheessa.

Katsauksen sisältö. – Luvut 2 ja 3 muodostavat esiselvityksen kirjallisuusosuuden, joissa käsitellään liukoisten ja haihtuvien yhdisteiden muodostumista delignifioinnin eri vaiheissa (keiton, happidelignifioinnin, ja valkaisun aikana) sekä muita tavoitteiden mukaisia kysymyksiä. Lisäksi kuvataan omissa luvuissaan (2.8 ja 3.6) Suomessa viime aikoina tehtyjä tai meneillään olevia näihin aiheisiin liittyviä tutkimuksia tai tutkimusohjelmia (esim. Tekes 1998). Vastaavia tietoja ulkomaisista projekteista tai ohjelmista ei kuitenkaan etsitty järjestelmällisesti, vaikka näitä tunnetusti kuvataankin esimerkiksi useiden laitosten ja korkeakoulujen Internet-sivuilla. Erityisesti voidaan kuitenkin mainita Ruotsissa päättyvässä oleva Mistra-rahoitteinen ohjelma KAM (Kretslopsanpassad massafabrik, 1996–1999), jossa on tutkittu useita tämänkin esiselvityksen aiheisiin kuuluvia kysymyksiä (Anon. 1998, Axegård ja Stade 1998). Ohjelmaa voi seurata sen omilla Internet-sivuilla, joilta löytyy esimerkiksi ajan tasalla pidettävä laaja kirjallisuusluettelo ohjelman tuloksia esittelevistä julkaisuista (<http://www.stfi.se/mistra/kamprog.htm>). Tälle ohjelmalle suunnitellaan Ruotsissa parhaillaan jatkoa. Lukuisia meneillään olevia skandinaavisia ja pohjois-amerikkalaisia tutkimusprojekteja on lisäksi kuvattu Johnsenin (1998) kokoamassa katsauksessa.

Sekä lukuihin 2 että 3 liittyy molempiin omat kirjallisuusluettelot, joita on vielä täydennetty erillisillä luetteloilla kotimaisista 1990-luvun opinnäytetöistä. Kaikkia näitä töitä ei kuitenkaan ole referoitu itse tekstissä. Luvussa 4 on lyhyesti käsitelty eräitä aloitus- tai harkintavaiheessa olevia kansallisia tutkimus- tai teknologiaohjelmia, jotka liittyvät läheisesti tehdyn esiselvityksen piiriin. Mahdollisesti osa myöhemmin (luku 5) esiteltävistä, kyselyjen ja haastattelujen aikana tarkentuneista tutkimuksista voitaisiin toteuttaa näiden tutkimusohjelmien yhteydessä.

Yksityiskohtaisempaa tarkastelua varten on esitetyt tutkimustarpeet koottu neljän pääryhmän alle: mustalipeä ja sen koostumus (luku 5.1); mustalipeän haihdutus ja poltto (luku 5.2); mustalipeälauhteet (luku 5.3); ja haihtuvat yhdisteet (luku 5.4). Tässä yhteydessä voidaan esitellä ainoastaan tutkimustarpeet sekä näiden taustalla olevat lähtökohdat, mutta esimerkiksi yksittäisten tutkimusaiheiden esittäjiä ei eritellä. Tulosten tai aiheiden mahdollinen priorisointi tai yhdistäminen joihinkin muihin hankkeisiin jää luonnollisesti tietojen hyödyntäjän tehtäväksi, omien lähtökohtien mukaisesti.

Koottu katsaus ei luonteensa puolesta voi olla tyhjentävä esitys käsiteltävistä aiheista, eikä edes kaikkien referoitujen töiden sisältöä voida käsitellä yksityiskohtaisesti. Eräänä esimerkkinä voidaan vaikkapa arvioida, että perusteellisen katsauksen pelkästä metyylimerkaptaanista tulisi sisältää enemmän viitteitä kuin on koko tässä työssä. Toisena esimerkkinä aineiston laajuudesta voidaan mainita Liekki 2 -ohjelman loppuraportti, jossa pelkästään mustalipeäprojektien tuloksia esitellään yli 300 sivun laajuisesti (Hupa ja Matinlinna 1998). Niinpä tärkeimpienkin tulosten etsintä tällaisesta aineistosta johtaa aina tietyssä määrin subjektiivisiin valintoihin, jolloin keskeistäkin materiaalia jää väistämättä käsittelemättä. Toivottavasti tämä työ täyttää siitä huolimatta sille asetetut tavoitteet.

Anon. 1998. Forskningsprogram för MISTRA-programmet "Kretslopsanpassad massafabrik", KAM. 1998-07-01--1999-12-31. MISTRA, 88 s.

Axegård P ja Ståde Y 1998. Årsrapport för MISTRA-programmet "Kretslopsanpassad massafabrik", KAM. KAM-rapport nr A9. 23 s.

Hupa M ja Matinlinna J (toim.) 1998. LIEKKI 2. Combustion and gasification research programme. Technical review 1993–1998. Vol. 2, s. 783–1094.

Hänninen H, Pohjanne P, Laitinen A ja Saarinen P 1998. Esiselvitys soodakattilan uusista rakennemateriaaleista. Teknillinen korkeakoulu, materiaalitekniikan laboratorio, julkaisu MTR 3/98. 35 s. + liitt. 28 s.

Johnsen K 1998. Compilation of research projects of environmental problems in the pulp and paper industry in Canada, Finland, Sweden, Norway, and the United States of America. PFI, Oslo. 108 s.

Niemelä K 1998. Mustalipeähaihduttamojen saostumat. Soodakattilapäivä 14.10.1998, julk. Suomen Soodakattilayhdistys ry:n raporttisarja, raportti 6/98. 14 s.

Söderhjelm L 1997. Soodakattilatutkimus tänään ja huomenna. Suomen Soodakattilayhdistys ry:n raporttisarja, raportti 2/97. 25 s.

Tekes 1998. Tätä tutkitaan 1998. Tekesin rahoittamat soveltavan teknisen tutkimuksen hankkeet. Tekes, 116 s.

2. LIUKOISET YHDISTEET

Tässä luvussa käsitellään puun eri komponenttien reaktioita sulfaattikeiton aikana (luku 2.1) ja muodostuvan mustalipeän koostumusta (luku 2.2), sekä muodostuvien yhdisteiden ja yleensä koostumuksen vaikutusta mustalipeän viskositeettiin (luku 2.3) ja polttokäyttäytymiseen (luku 2.4). Viskositeetin käsittely tässä yhteydessä liittyy erityisesti sen huomattavaan merkitykseen haihdutuksen kannalta, kun taas luvussa 3 tullaan käsittelemään tarkemmin haihdutuksen aikana vapautuvien haihtuvien yhdisteiden muodostumista. Saostumien muodostumista haihdutuksen aikana ei kuitenkaan juuri käsitellä, sillä tältä alalta on ilmestymässä laaja, lähes 500 viitettä käsittävä erillinen katsaus (Niemelä 1999a).

Lisäksi tämän luvun alla tarkastellaan eri tekijöiden aiheuttamia viimeaikaisia muutoksia lipeän koostumuksessa (luku 2.5), sekä massan eri komponenttien reaktioita happivaiheen (luku 2.6) ja eri valkaisuvaiheiden (luku 2.7) aikana. Lopuksi tarkastellaan lyhyesti näiden alojen viimeaikaista tutkimustoimintaa kotimaassa (luku 2.8). Tämän osuuden päättää runsaat 300 työtä käsittävä kirjallisuusluettelo (luku 2.9), johon on erillisinä osina koottu luettelot viimeaikaisista kotimaisista opinnäytetöistä.

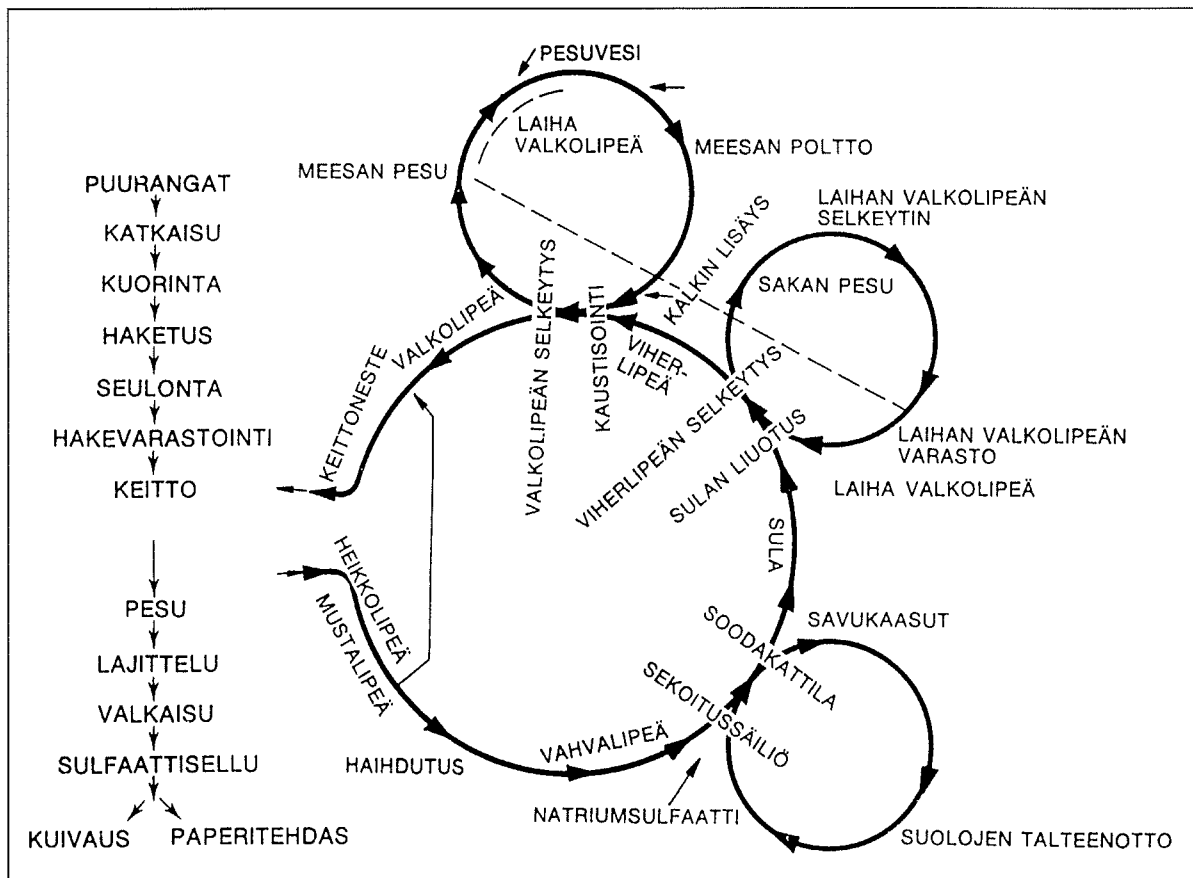
Luvussa 2.1 keskitytään tärkeimpien puun komponenttien, ligniinin ja hiilihydraattien reaktioiden kuvaamiseen ja näistä muodostuneiden pilkkoutumistuotteiden esittelyyn. Rikki- ja typpiyhdisteiden reaktioita ja vastaavien pienimolekyylisten yhdisteiden muodostumista käsitellään myöhemmin luvussa 3, sillä näiden joukosta löytyvät useat merkittävät hajukaasukomponentit tai muut haihtuvat yhdisteet. Kaikkiaan on hiilihydraattien ja ligniinin alkalisia reaktioita on käsitelty yli 2000 julkaisussa, joten näitä on luonnollisesti voitu lukuun 2.1 poimia vain rajoitettu määrä. Samoin lipeän koostumusta on käsitelty useissa muissakin töissä, joihin tässä yhteydessä ei voida viitata. Lisämateriaalista kiinnostuneet löytävät kattavat viiteluettelot kuitenkin esimerkiksi Niemelän (1990) ja Niemelä & Alénin (1999) töistä.

Kotimaisen tutkimustoiminnan kuvauksessa (luku 2.8) muodostaa pääosan LIEKKI 2 -tutkimusohjelman piiriin kuuluneet projektit, sekä eräät muut yksittäiset tai laajemmat hankkeet. Näiden piirissä on tehty esimerkiksi useita opinnäytetöitä.

2.1 Liukoisten yhdisteiden muodostuminen keiton aikana

Kemiallisen massan valmistuksessa tavoitteena on poistaa mahdollisimman suuri osa raaka-ainepuun selluloosakuituja toisiinsa sitovasta ligniinistä ilman merkittäviä hiilihydraattitappioita, jolloin kuidut vapautuvat. Tärkeimmäksi menetelmäksi on kehittynyt sulfaattimenetelmä, jonka avulla tuotetun selluloosan osuus on noin 80 % maailman kokonaistuotannosta ja joka myös on nykyään Suomessa lähes ainoa suuressa mittakaavassa käytettävä kemiallisen massan valmistusmenetelmä. Kyseisen menetelmän valta-asema erityisesti kilpailevaan sulfiittimenetelmään nähden perustuu mm. seuraaviin etuihin (Virkola et al. 1983, Alén 1988): erinomaiset tuoteselluloosan lujuusominaisuudet, tehokas keittokemikaalien ja keittoliemeen liukenevaan orgaaniseen ainekseen sitoutuneen energian talteenotto, sopivuus erilaisille puu- ja kuituraaka-aineille, rinnakkaistuotteiden (tärpätti sekä mänty- ja koivuöljy) hyvä erottuminen sekä ympäristöystävällisyys. Haittatekijöinä voidaan mainita suurten investointikustannusten ja hajuongelmien ohella suhteellisen pieni keittosaanto.

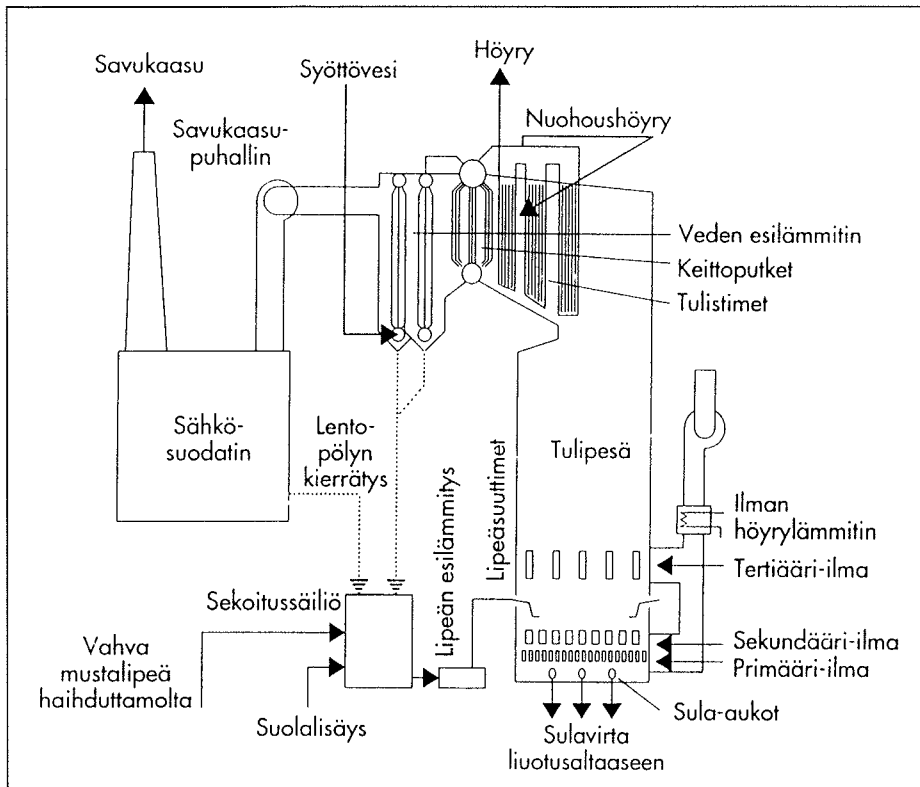
Delignifioitumistapahtuman jälkeinen keittoliemi (mustalipeä) poltetaan haihdutuksen jälkeen soodakattilassa, jolloin epäorgaaniset keittokemikaalit saadaan regeneroitua sopiviksi yhdisteiksi viherlipeään niiden jatkokäsittelyä varten ja edelleen käytettäväksi valkolipeän muodossa uudessa kuidutustapahtumassa (kuva 2.3). Toisaalta soodakattila toimii höyrykattilana, jolloin lipeän orgaanisesta osasta vapautuva lämpöenergia käytetään höyryn tuottamiseen (kuva 2.4). Viime aikoina on kehitteillä ollut myös soodakattilapolttoa energiataloudellisesti houkuttelevimpia talteenottoprosesseja, jotka useimmiten perustuvat lipeän kaasutukseen (Durai-Swamy et al. 1991, McKeough ja Saviharju 1991, Stigsson ja Hesseborn 1995, Lorson et al. 1997, Berglin ja Berntson 1998, Kreutz et al. 1998, Stigsson 1998). Soodakattilaprosessi näyttää kuitenkin pystyvän säilyttämään asemansa vielä pitkään tärkeimpänä keittokemikaalien ja energian talteenottoprosessina.



Kuva 2.3. Sulfaattiselluloosavalmistuksen osaprosessit (Anon. 1991).

Fig. 2.3. The main parts of kraft pulping process (Anon. 1991).

Sulfaattimenetelmä on ollut koko olemassaolonsa ajan voimakkaan kehityksen kohteena ja tällaisena tilanne näyttää jatkuvan myös tulevaisuudessa. Muutokset delignifiointiprosessissa, investointikustannukset sekä energiataloudelliset ja ympäristönsuojelulliset vaatimukset ovat tekijöitä, joiden takia keittokemikaalien talteenottoprosessia tällä hetkellä kehitetään (Vakkilainen 1994). Lisäksi kehityspaineita soodakattilan suhteen aiheuttaa sellutehtaiden kasvava tuotantokapasiteetti. Esimerkiksi 1980-luvun alkupuolella tyypillinen kuormitus suomalaisen sellutehtaan soodakattilassa oli 1700 tonnia kuiva-ainetta, jonka ajateltiin tällöin edustavan maksimitasoa. Nykyään useissa Suomen sellutehtaiden soodakattiloissa pystytään käsittelemään vuorokaudessa 2500–3000 tonnia kuiva-ainetta.



Kuva 2.4. Soodakattila ja sen tärkeimmät osat (Hupa ja Hyöty 1995).

Fig. 2.4. Kraft recovery boiler (Hupa and Hyöty 1995).

Polttoa on viime aikoina tehostettu mm. nostamalla mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta ennen sen ruiskuttamista soodakattilaan. Soodakattilassa poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on nostettu tasolle 70–75 % sen oltua 1980-luvulla 65–70 % (Vakkilainen 1994). Korkeampi kuiva-ainepitoisuus ilmenee poltossa mm. höyryntuotannon hyötysuhteen parantumisenä, jolloin esim. soodakattilassa täytyy polttaa 6,9 % enemmän 65-prosenttista mustalipeää kehittääkseen saman määrän höyryä kuin 80-prosenttinen lipeä. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden nostolla ennen polttoa saavutetaan aikaisempaan tilanteeseen nähden edellä mainitun hyötysuhteen parantumisen ohella huomattavaa rikkidioksidipäästöjen vähenemistä, stabiilimpi palaminen soodakattilassa, pienemmät investointikustannukset ja sularäjähdyksen riskin pieneneminen. Poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta nostettaessa tulee raja väistämättä tiettyssä vaiheessa vastaan. Viime aikoina on kuitenkin keskusteltu jo 85–90 % kuiva-ainepitoisuuksista eli yleistavoitteena on päästä niin korkeisiin kuiva-ainepitoisuuksiin kuin suinkin mahdollista.

Poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden nosto aiheuttaa prosessin kannalta ei-toivottua mustalipeän viskositeetin kasvamista. Lipeän viskositeetti on huomattava tekijä mustalipeän käsittelyprosessissa, sillä se määrittelee pumppujen vaatiman tehon, lämmön siirtymisen haihduttimilla sekä lipeän ruiskutettavuuden ja pisarakokojakauman ruiskutettaessa lipeää soodakattilaan (Ramamurthy et al. 1993). Erityisesti lipeän pumpattavuus on tekijä, joka asettaa tehtäessä lipeän viskositeetille käytännön raja-arvot. Tämän takia mustalipeälle on pyritty kehittämään viskositeettia pienentäviä käsittelytapoja (mm. lipeän haihdutusta edeltävä lämpökäsittely), jotta viskositeetti pysyisi sallituissa rajoissa lipeän kasvavasta kuiva-ainepitoisuudesta huolimatta. Käsittelyjen täytyy kuitenkin olla sovellettavissa tehdasoloihin, eivätkä ne saa aiheuttaa häiriöitä muihin prosessivaiheisiin.

Kemikaalien regeneroinnin ja energiatuotannon optimoinnin kannalta on tärkeää tuntea soodakattilassa tapahtuvia reaktioita ja mustalipeän polttokäyttämiseen vaikuttavia tekijöitä. Merkittävää on myös tuntea delignifioinnin kuluessa raaka-aineesta vapautuvien aineosien kemiallinen käyttäytyminen alkalisissa keitto-olosuhteissa sekä kulloinkin muodostuvan mustalipeän kemiallisen koostumuksen ja lipeän polttokäyttämisen välisiä yhteyksiä. Tämän selvityksen tarkoitus on tarkastella yleisesti puuhakkeen kemiallisten aineosien reaktioita sulfaattikeitossa sekä muodostuvan ruskeanmassan käyttäytymistä happivaiheessa ja sitä seuraavassa valkaisuissa, erityisesti kloorittomassa TCF-valkaisuissa. Lisäksi tarkastellaan lyhyesti mustalipeän käytännön kannalta tärkeimpään ominaisuuteen, viskositeettiin, vaikuttavia tekijöitä. Selvityksen päähuomio asetetaan syntyvien jätelienten koostumuksiin, jolloin ensisijaisesti ajatellaan kyseisten jätelienten polttokäyttämistä. Perusajatuksena pidetään nykyistä suljetumpaa tehdasta, jossa valkaisuajätevedet yhdistetään mustalipeään ennen soodakattilapolttua.

2.1.1 Prosessin kemialliset yleispiirteet

Konventionaalinen keitto. – Sulfaattikeitossa käytetään alkalista, aktiivikemikaaleina natriumhydroksidia ja natriumsulfidia sisältävää valkolipeää puun kuituja sitovan ligniinin liuottamiseen (Fengel ja Wegener 1989, Sjöström 1993). Delignifioituminen ei kuitenkaan tapahdu selektiivisesti, vaan ligniinin lisäksi osa hiilihydraateista (erityisesti hemiselluloosat) purkautuu tietyssä määrin keittolipeään. On erityisesti korostettava, että alkalisissa olosuhteissa puun aineosat reagoivat aina tyypillisellä tavalla, johon voidaan vaikuttaa ainoastaan vähäisessä määrin esim. erilaisten keittomodifikaatioiden avulla. Jokaisessa tapauksessa keittoon annosteltavat kemikaalit ja liukeneva puuainekes muodostavat siten mustalipeän kuiva-aikeen. Mustalipeä erotetaan massasta ja lipeään johdetaan vielä ennen sen haihduttamista massan pesun yhteydessä muodostuvat pesuvedet.

Ligniinin liukeneminen alkaliseen keittoliuokseen johtuu sekä sen keskimääräisen molekyyli-massan pienenemisestä että rakenteen hydrofiilisyyden lisääntymisestä (Fengel ja Wegener 1989, Sjöström 1993). Liukenemisen ensisijainen edellytys on rakenteen lukuisten eetterisidosten purkautuminen, jota keittolipeän vetysulfidi-ionit huomattavasti tehostavat. Depolymeroituminen tapahtuu helpoiten tiettyjen β -aryylieetterisidosten katketessa, kun taas vastaavien α -aryylieetterisidosten katkeaminen johtaa depolymeroitumiseen ainoastaan kyseisen fenyylipropaaniyksikön fenolisen hydroksyyli-ryhmän ollessa eetteröitymätön. Lisäksi ligniinistä lohkeaa metoksyyliryhmiä vetysulfidi-ionien vaikutuksesta synnyttäen reaktiotuotteena hajukaasuna aistittavaa metyyli-merkaptania ja edelleen dimetyylisulfidia. Keiton aikana jäännösligniiniin muodostuu myös tyydyttymättömistä rakenteista koostuvia kromoforeja, jotka aiheuttavat tuotemassan tumman värin. Jäännösligniini ja lipeään liukeneva ligniiniainekes saattavat myös kondensoitua tietyssä määrin erityisesti keiton delignifioinnin jäännösvaiheessa, jolloin ligniiniyksiköiden välille syntyy kemiallisesti suhteellisen pysyviä hiili-hiilisidoksia. Ilmiö voi johtaa liukoisten ligniini-iraktioiden uudelleen saostumiseen, mikä osaltaan vaikeuttaa delignifiointia ja asettaa jo sellaisenaan keiton jatkamiselle tietyn rajan.

Hiilihydraattien tärkeimmät reaktiot sulfaattikeitossa ovat hemiselluloosien asetyyli-ryhmien lohkeamisen ohella pelkistävän pääte-ryhmän (hemiasetaalimuodossa esiintyvä aldehydi-ryhmä) sisältävien hiilihydraattiketjujen pääte-pilkkoutuminen, ns. primaarinen pilkkoutuminen. Tämän reaktion kanssa kilpailevat niinsanotut pysäytysreaktiot, jotka muuttavat polysakkari-

diketjut alkalistabiileiksi (Fengel ja Wegener 1989, Sjöström 1993). Lisäksi keiton edetessä tapahtuu tietyssä määrin hiilihydraattiketjujen monosakkaridiyksiköiden toisiinsa liittävien glykosidisten sidosten alkalista hydrolyysiä, joka johtaa uusien pelkistävien pääteryhmien kautta ketjun sekundaarisiin päätepilkkoutumisreaktioihin. Päätepilkkoutumisreaktiot johtavat alifaattisten mono- ja dikarboksyylihappojen muodostumiseen ja kyseisten happojen neutralointi kuluttaa suurimman osan (noin 70 %) keittoon annosteltavasta alkalista. Kokonaishiilihydraattihäviö on normaalissa sulfaattikeitossa 20–25 % puusta. Selluloosan pilkkoutuminen on vähäisempää kuin hemiselluloosien, mikä johtuu selluloosan amorfisiin hemisellulooseihin nähden korkeammasta polymeraatioasteesta ja suuresta kiteisyydestä (60–70 %).

Puun uuteaineisiin kuuluvat rasvahappojen esterit hydrolysoituvat lähes täydellisesti sulfaattikeiton aikana, jolloin vapautuvat rasva- ja hartsihapot liukenevat lipeään natriumsuoloinaan (Sjöström 1993). Erityisesti hartsihappojen suolat parantavat neutraaliaineiden liukenemistä. Tietyt rasva- ja hartsihapot isomeroituvat osittain keitto-olosuhteissa (Holmbom 1978, Holmbom ja Eckerman 1983).

Modifioidut keitot. – Perinteiseen sulfaattikeittoon on kehitetty monia parannuksia pääasiallisesti prosessin taloudellisuuden ja massan laadun parantamiseksi (Clayton et al. 1989, Biermann 1996). Koska sulfaattimassa on laadultaan suhteellisen hyvää, pääpaino on ollut prosessin taloudellisuudessa. Tällöin muutoksia on tehty selluloosan saannon lisäämiseksi ja pääomatarpeen pienentämiseksi. Ympäristönsuojelulliset näkökohdat ovat myös asettaneet monia olennaisia vaatimuksia.

Tuoteselluloosan saannon lisääminen tarkoittaa käytännössä pyrkimyksiä hidastaa hiilihydraattien purkautumista (Clayton et al. 1989). Saannon lisääminen pelkästään keittoa lyhentämällä eli keittämällä suurempaan kappalukuun heikentää kuitenkin massan laatua jäänne ligniinimäärän lisääntyessä. Ligniinin poistamiseen tarvittava alkalikonsentraatio keittoliuoksessa on riittävän suuri liuottamaan aina osan hemisellulooseista, eikä hiilihydraattien liukenemista voida sellaisenaan vähentää. Tämän takia hiilihydraattisaantoa pyritään parantamaan vähentämällä ensisijaisesti hiilihydraatteihin kohdistuvaa pilkkoutumista. Tämä on toimivissa teollisuusmitan prosessimuunnoksissa toteutettu siten, että hiilihydraattiketjujen alkalien vaihtoketusta tapahtuva päätemonosakkaridien lohkeaminen estetään hapettamalla kyseisten monosakkaridiyksiköiden sisältämä pääteryhmä karboksyylihapoksi tai pelkistämällä se joko tioaliditoli- tai alditoliryhmäksi (Clayton et al. 1989, Sjöström 1993).

Pelkistävän pääteryhmän polysulfidihapetus aldonihapporyhmäksi on tunnettu jo pitkään, joskin kaupallinen sovellus edellytti tehokkaan menetelmän polysulfidin valmistamiseksi käyttöpaikalla (Johnson 1946, Clayton et al. 1989). Polysulfidi voidaan valmistaa valkolipeän sulfidista katalyyttisellä hapetuksella tai lisäämällä alkuainerikkiä keittolipeään (Sjöström 1993, Tikka 1994). Alkuainerikin lisäämisen haittapuoli on kuitenkin suuri sulfiditeetin kasvu, joka johtaa ongelmiin soodakattilassa, ellei rikkiylimäärää pystytä regeneroimaan takaisin alkuainerikiksi. Polysulfidi hapettaa hiilihydraattien aldehydiryhmit karboksyyliyhmiiksi jo keiton alkuvaiheessa (Tikka 1994, Li et al. 1998). Näin saatava saannon lisäys on noin 6 %.

Antrakiniini ja sen johdannaiset vähentävät hiilihydraattien purkautumista hapettamalla polysakkaridien pääteryhmät aldonihapporyhmiksi, jolloin antrakiniini pelkistyy antrahydrokinoniksi (Sjöström 1993). Kyseinen yhdiste tehostaa puolestaan ligniinin liukenemista pilkko-

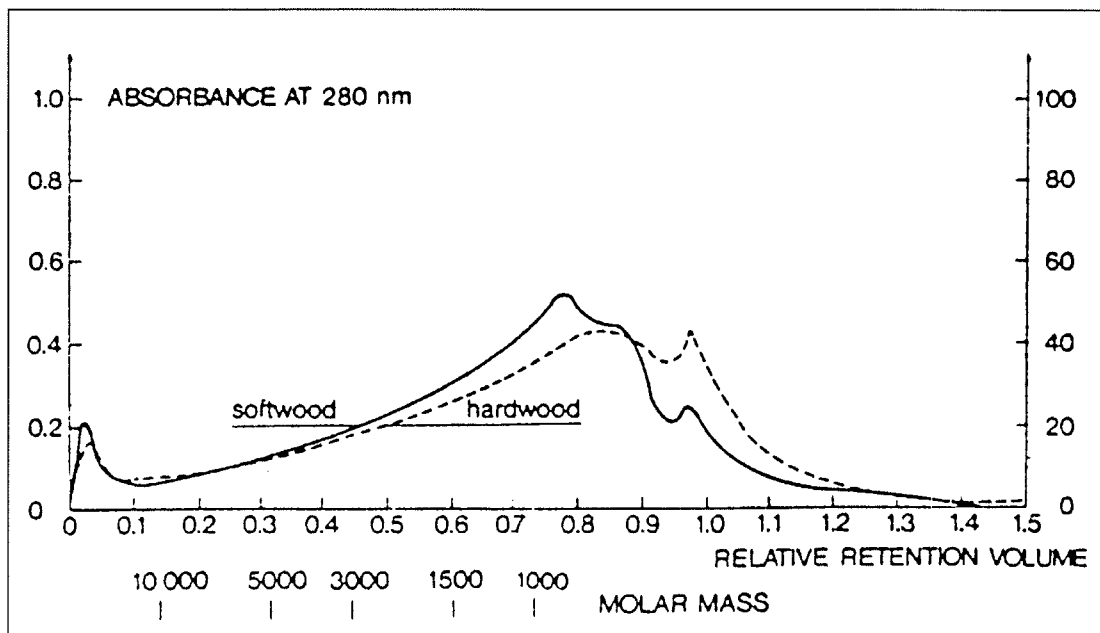
malla ligniinin β -aryylieetterisidoksia hapettuen samalla takaisin antrakinoniksi. Katalyytin etu on sen helppokäyttöisyys, joskin se on kokonaishyödyn kannalta saatava reagoimaan heti keiton alussa (Tikka 1994). Pienikin antrakinonilisäys (esim. 0,01 % puun kuiva-aineesta) parantaa delignifioitumista selvästi ja johtaa normaalia hieman suurempaan saantoon. Vastaavia alkalisen keiton lisäaineita on testattu useita satoja ja niistä tietyt ovat vaikutukseltaan antrakinonia tehokkaampia (Donnini et al. 1983). Niiden käyttö ei kuitenkaan ole taloudellisesti mielekäästä.

Hakkeen vetysulfidikäsittelyllä saadaan pelkistävät pääteryhmät pelkistettyä tioalditoleiksi, samalla kun vetysulfidi nopeuttaa ligniinin nukleoofiilistä pilkkoutumista (Sjöström 1993, Tikka 1994). Saannon kasvu voi olla jopa noin 8 % puun kuiva-aineesta, mutta normaali saantolisäys on noin 5 % puun kuiva-aineesta. Pääteryhmien pelkistäminen natriumboorihydridillä alditoleiksi on myös mahdollista, joskaan ei taloudellisesti yhtä houkuttelevaa.

Eräs delignifointiprosessin modifiointimahdollisuus on esikäsittelä haketta mustalipeällä ennen varsinaista sulfaattikeittovaihetta, jolloin tarkoituksena on tehostaa keiton imeytymisvaihetta ja lisätä keiton selektiivisyyttä mustalipeän jäännössulfidin avulla (Kovasin ja Tikka 1993, Olm et al. 1994, Tikka ja Kovasin 1994, Weckroth ja Hiljanen 1996). Mustalipeäkäsittely voidaan tehdä kaksivaiheisena (lämmin mustalipeäkäsittely 80 °C:ssa ja sitä seuraava kuuma mustalipeäkäsittely 155 °C:ssa), jolloin jälkimmäisen syrjäytyksen jälkeen tapahtuu jo merkittävää delignifioitumista (klooriluku 30) sekä saannon alentumista (saanto 77,5 % puun kuiva-aineesta; Tikka et al. 1996). Kyseisissä syrjäytyseräkeittomenetelmissä saavutetaan energiataloudellisten etujen lisäksi tasainen tuotelaatu ja se johtaa konventionaaliseen keittoon nähden alhaisempaan tuotteen jäännösligniinipitoisuuteen. Jatkuvatoimisissa keittoprosesseissa voidaan keiton modifiointi tehdä kuitutuotteen laadun parantamiseksi jakamalla tehostetun imeytymisvaiheen jälkeen keittokemikaalit edullisesti keiton kuluessa. Modifioidusta keitoista saatavat mustalipeät eivät kuitenkaan poikkea koostumuksiltaan olennaisesti konventionaalisesta kuidutuksesta saatavasta mustalipeästä.

2.1.2 Ligniinin reaktiot

Sulfaattimustalipeässä esiintyvä ligniini koostuu hyvin erikokoisista fragmenteista. Liuenneena on suuren molekyylipainon omaavia jakeita, mutta toisaalta myös mono- ja dimeerisiä yhdisteitä. Havupuusulfaattiligniinin keskimääräinen molekyylipaino on yleensä suurempi kuin lehtipuusulfaattiligniinin vastaava molekyylipaino. Marton (1971) on määrittänyt mäntysulfaattiligniinin painokeskimääräiseksi molekyyli­massaksi 3500 Da ja vastaavaksi arvoksi koivusulfaattiligniinille 2900 Da. Mustalipeäligniinin molekyyli­painojakaumaa tutkitaan ensisijaisesti käyttämällä geelipermeaatiokromatografiaa (Gellerstedt 1992, Brunow et al. 1999). Kuvassa 2.5 on esitetty esimerkki havu- ja lehtipuusulfaattilipeiden molekyyli­painojakaumien kromatogrammeista. Yleisesti voidaan kuitenkin todeta, että ligniini liukenee keittoliemeen suhteellisen suurina fragmentteina, eikä se keiton kuluessa pilkkoudu yhtä voimakkaasti kuin raaka-ainepuun hemiselluloosat. Sulfaattiligniinin voidaan katsoa olevan alkali- ja tioligniinin seos, joka esiintyy mustalipeässä kolloidisessa tilassa. Mäntysulfaattiligniinin orgaanisen aineen prosentuaalinen alkuainekoostumus (C:H:O) on likipitään 67,5:6,0:26,5 (Marton 1971) ja metoksyyliryhmien määrä on 13–14 % orgaanisesta aineksesta. Lisäksi läsnä on kemiallisesti sitoutunutta rikkiä (noin 2 % kokonaismäärästä) ja natriumia (noin 10 % kokonaismäärästä).



Kuva 2.5. Esimerkki GPC:n avulla määritetyistä havu- ja lehtipuusulfaattimustalipeiden ligniinin molekyylipainojakaumista (Söderhjelm et al. 1989).

Fig. 2.5. Example of molecular weight distribution curves of kraft lignins (Söderhjelm et al. 1989).

Martonin (1964) tekemät vertailut mäntysulfaattiligniinin ja kuusen natiivin MWL-ligniinin välillä osoittavat, että vaikka kokonaishydroksyylimäärät (fenoliset ja alifaattiset hydroksyyli-ryhmät) ovat kummassakin tapauksessa lähes samat (120 ryhmää/100 fenyylipropaaniyksikköä kohti), MWL-ligniini sisältää ainoastaan noin puolet sulfaattiligniinin sisältämästä määrästä (noin 70 funktionaalista ryhmää/100 C₆C₃-yksikköä). Lisäksi keitossa muodostuu ligniiniainekseen vähäisessä määrin lisää karboksyylihapporyhmiä. Sen sijaan aldehdyiryhmät vähenevät tietyssä määrin keiton vaikutuksesta.

Alkalikatalysoidut reaktiot. – Ligniinille alkalisissa olosuhteissa tapahtuvat reaktiot voidaan jakaa hajoamisreaktioihin, joissa muodostuu liukoisia natiiviligniiniä selvästi pienempimolekyylisiä jakeita, sekä toisaalta kondensoitumisreaktioihin, joissa puolestaan muodostuu läh-
töosasiaan heikomman liukoisuuden omaavia fragmentteja. Kummatkin reaktiot ovat tyypil-
tään nukleofiilisiä reaktioita (Gierer 1982a, 1982b). Ligniinirakenteen perusyksiköiden välis-
ten sidosten käyttäytyminen sekä stabiilisuus alkalisissa olosuhteissa vaihtelevat sidostyyppin
mukaan (Rydholm 1965, Gierer 1970, Marton 1971, Gierer 1980, Gierer 1981, Gierer ja No-
rén 1981, Gierer 1982a, 1982b). Rakenneyksiköiden väliset aryyli-alkyylietterisidokset loh-
keavat tyypillisesti, mutta myös hiiliatomien väliset aryyli-alkyyli- ja alkyyli-alkyyლისidokset
katkeilevat tietyssä määrin. Sen sijaan diaryylieetteri- ja diaryლისidokset ovat suhteellisen sta-
biileja samoissa olosuhteissa.

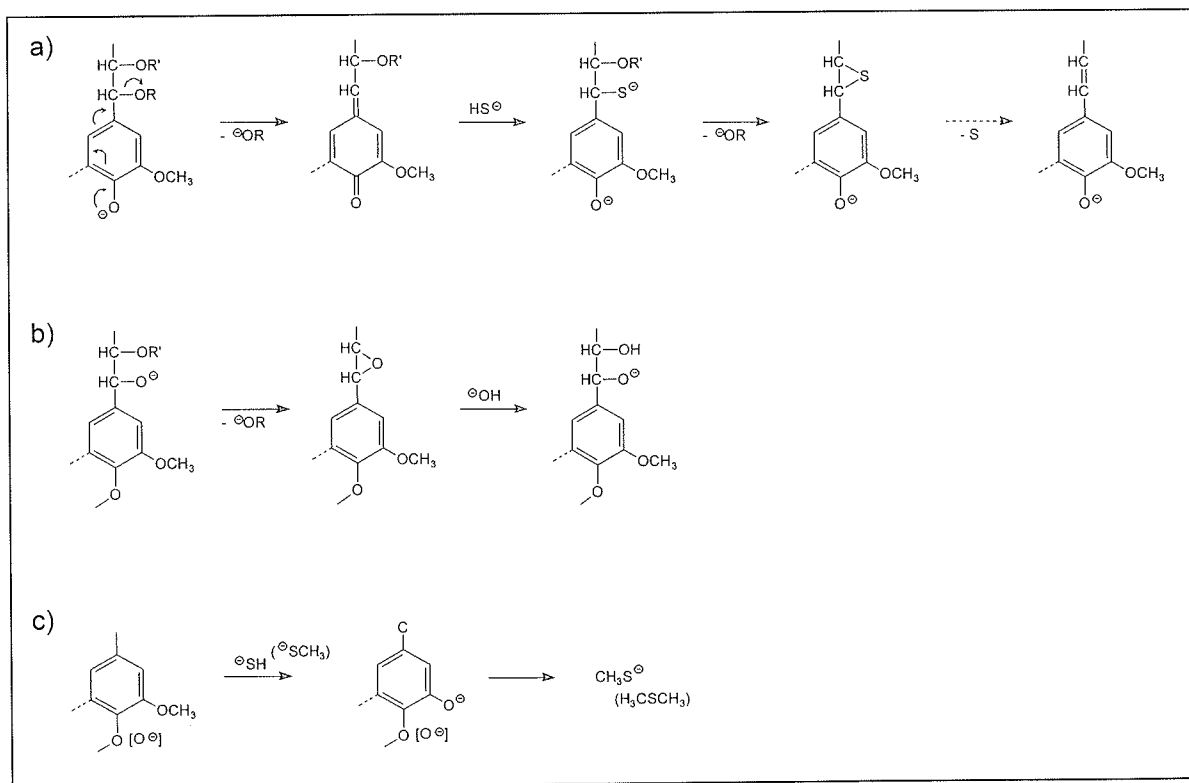
Havu- ja lehtipuuligniinin fenyylipropaaniyksiköiden (propaanisivuketjun hiiliatomit nimitään aromaattisesta renkaasta lähtien α -, β - ja γ -hiiliksi) välisistä sidoksista yleisimpiä (50–70 %) ovat α - ja β -aryylieetterisidokset (Fengel ja Wegener 1989, Sjöström 1993), joten niiden katkeaminen edesauttaa merkittävästi ligniinin liukenemista. Delignifioitumismekanismeja on selvitetty laajasti malliainekokein, jolloin erityisen suuri merkitys on havaittu olevan sillä, esiintyykö tarkasteltavan fenyylipropaaniyksikön fenolinen hydroksyyli-ryhmä vapaana (alkalissa fenolaattina) vai eetteröityneenä.

Gierer (1970) on esittänyt pilkkoutumisen pääreaktioiksi seuraavat:

1. α -aryylieetterisidoksen katkeaminen vapaan fenolihydroksyylin läsnäollessa.
2. β -aryylieetterisidoksen katkeaminen vapaan fenolihydroksyylin läsnäollessa.
3. β -aryylieetterisidoksen katkeaminen alkyloidun fenolihydroksyylin (eetteröitynyt) läsnäollessa, mikäli α - ja γ -hiilessä on vapaa hydroksyyli ryhmä.

Reaktiot 1 ja 2 edellyttävät siten vapaan fenolihydroksyyli ryhmän *para*-asemaan propaanisivuketjuun nähden. Pilkkoutumisessa vapautuu ryhmiä, jotka fragmentoituvat edelleen, kunnes muodostuu rakenteita, jotka eivät enää reagoi keittoliuoksen nukleofiilien kanssa.

Ligniinin sidoksista helpoimmin katkeavia ovat fenolisten fenyylipropaaniyksiköiden α -aryylieetterisidokset (Gierer ja Norén 1962). Katkeaminen johtaa kinonimetidirakenteen muodostumiseen ja α -substituentin lohkeamiseen (kuva 2.6). Täydellinen fragmentoituminen kahdeksi erilliseksi osaksi on kuitenkin mahdollista ainoastaan tapauksessa, jolloin rakenteessa ei lisäksi esiinny β -aryylieetterisidosta. Perusehto reaktion tapahtumiselle on vapaan fenolisen ryhmän ionisoituminen alkalisten olosuhteiden vaikutuksesta. Fenolisten ligniiniyksiköiden β -aryylieetterisidokset katkeavat myös reaktiossa, mikäli läsnä on riittävästi nukleofiilisiä vetysulfidi-ioneja. Kyseinen β -aryylieetterisidosten sulfidolyyttinen katkeaminen on esitetty kuvan 2.6 a)-osassa. Reaktiossa β -aryylieetterisidoksen lohkeamisen jälkeen rakenteeseen kemiallisesti liittynyt rikki vapautuu vähitellen tiiraniväli tuotteen (episulfidi) ja muodostuvan 1,4-ditiaanijohdannaisen kautta (Gierer ja Smedman 1965, Gierer et al. 1973, Gierer ja Ljunggren 1979a). Tavallisessa keittolämpötilassa (170 °C) rikkipitoiset väli tuotteet menettävät noin 70 % sisältämästään rikistä epäorgaaniseksi rikiksi (Gierer 1970).



Kuva 2.6. Ligniinin reaktioita sulfaattikeitossa. a- ja b-aryylieetterisidosten katkeaminen vapaan (a) ja eetteröityneen (b) fenolihydroksyylin läsnäollessa. Lisäksi on esitetty ligniinin demetyloitumisen seurauksena syntyvän metyylimerkaptaanin muodostuminen (c).

Fig. 2.6. Principal degradation reactions of lignin during kraft pulping.

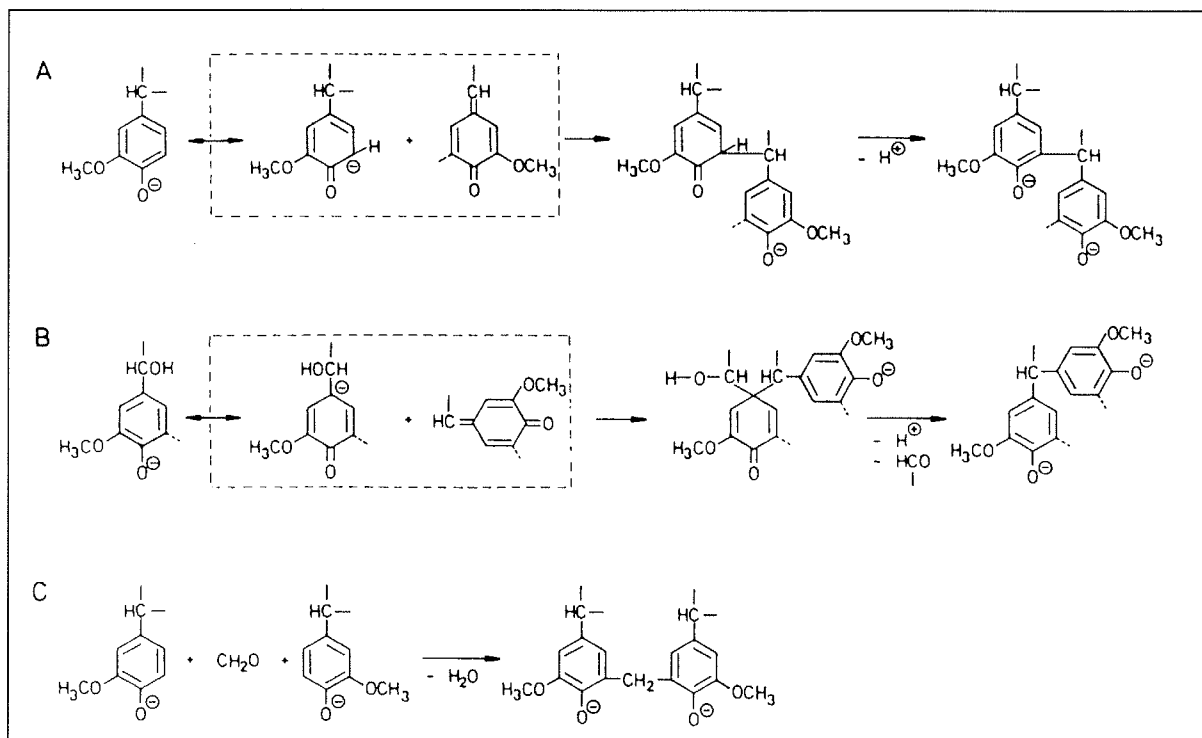
Sulfaattikeittoliemessä esiintyvät vetysulfidi-ionit ja näitä selvästi vähäisemmissä pitoisuuksissa esiintyvät sulfidi-ionit ovat voimakkaampia nukleoofiilejä kuin hydroksyyli-ionit, minkä takia soodakeitossa alkalistabiileja rakenteita muodostuu ilman β -aryylieetterisidoksen katkeamista. Yleisesti katsoen voidaan todeta, että α - ja β -aryylieetterisidokset katkeavat kuitenkin vapaiden fenolisten hydroksyyli-ryhmien läsnäollessa suhteellisen helposti ja nopeasti emäsväkevyydestä riippumatta, jolloin kyseisten sidosten purkautumiset ovat alkalisten keittojen alkuvaiheen pääreaktioita (Gierer ja Norén 1980, Ljunggren 1980).

Eetteröityneitä fenolihydroksyyliä sisältävien yksiköiden β -aryylieetterisidokset lohkeavat merkittävästi hitaammin kuin vapaita fenolisia hydroksyyliä sisältävien yksiköiden vastaavat eetterisidokset. Reaktion nopeus riippuu hydroksidi-ioniväkevyydestä, eikä vaadi sellaisenaan vetysulfidi-ionien läsnäoloa (kuva 2.6). Tällöin β -aryylieetterisidoksen katkeaminen tapahtuu oksiraanivälimuodon kautta, joka purkautuu viereisten hiiliatomien anionien vaikutuksesta (Gierer ja Norén 1962, Gierer ja Ljunggren 1979b). Pieniä määriä ligniiniä hajoaa myös harvinaisempien sidosten, kuten hiili-hiilisidosten, lohjetessa johtaen sivuketjujen pelkistymiseen tai eliminoitumiseen (Gierer 1970). Esimerkiksi γ -hiili voi lohjeta kinonivälimuodosta vapauttaen formaldehydiä. Tässä tapauksessa ligniinin pilkkoutumista ei kuitenkaan tapahdu.

Vetysulfidi-ionien hydroksyyli-ioniin nähden nukleoofiilisempi luonne tulee myös hyvin esille ligniinin demetyloitumisessa (kuva 2.6), sillä metyylimerkaptaanin osuus on huomattavasti suurempi kuin ligniinistä peräisin olevan metanolin (Gierer 1970, Fengel ja Wegener 1989). Reaktio ei myöskään johda ligniinin rakenneyksiköiden välisten sidosten purkautumiseen. Metyylimerkaptaanin voi vähitellen muuntua dimetyylisulfidiksi tai dimetyylidisulfidiksi. Koirun sulfaattimustalipeästä on identifioitu myös dimetyylitri-, dimetyylitetra- ja dimetyylipentasulfidia (Niemelä 1990).

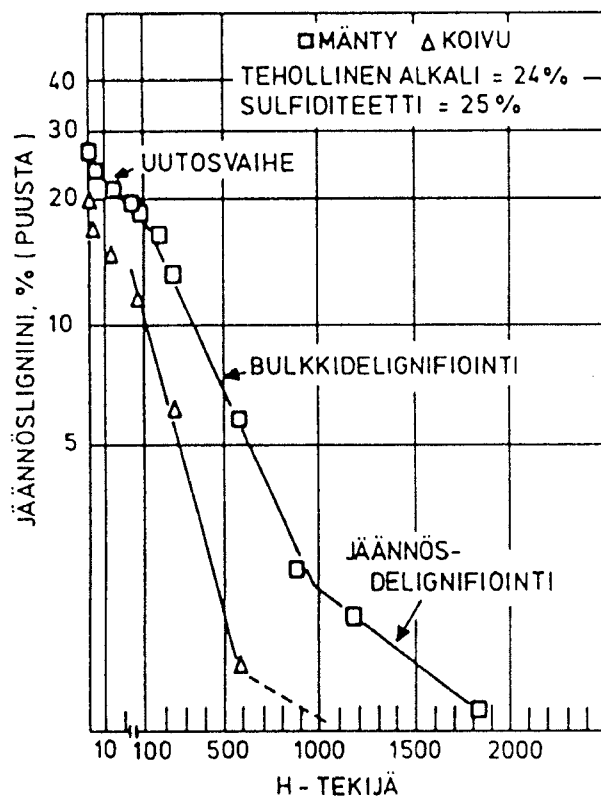
Ligniinin fragmentoituminen on kuitenkin keitossa vähäisempää, mitä edellä mainittujen reaktioiden perusteella saattaisi olettaa. Tämä johtuu erilaisista kondensoitumisreaktioista, joita tapahtuu ensisijaisesti jo osittain pilkkoutuneessa ligniinissä. Tällöin eri ligniiniperäiset karbanionit kilpailevat muiden nukleoofiilien tavoin erityisesti konjugoituneiden karbonyyli-rakenteiden, kuten kinonimetidin, reaktiivisista kohdista (kuva 2.7; Gierer 1970, 1980, 1982a, 1982b, Marton 1971). Fenolaattiyksikön liittyessä kinonimetidivälituotteeseen syntyy uusi α -5-sidos irreversiibelin protonin vapautumisen seurauksena (primaarinen kondensoituminen, kuvan 2.7 A-osa). Periaatteeltaan sama mekanismi on kuvattu kuvan 2.7 B-osassa, kun konjugoituneen sivuketjun sisältävät rakenteet kondensoituvat vapauttaen protonin ja formaldehydimolekyylin (sekundaarinen kondensoituminen). Fenolisten yksiköiden kondensoituessa formaldehydin kanssa muodostuu diaryylimetaanirakenne (kuvan 2.7 C-osa; Ekman 1965, Gierer 1970, Marton 1971). Myös muita kondensoitumisreaktioita, jotka johtavat mm. diaryylietaanirakenteeseen on tutkittu (Johansson ja Miksche 1969).

Päädেলignifiointivaiheet. – Ligniinin liukeneminen sulfaattikeiton aikana voidaan jakaa kolmeen selvästi toisistaan eroavaan vaiheeseen (Kleppe 1970), joita ovat alku-, pää- ja jäännösdেলignifiointi (kuva 2.8).



Kuva 2.7. Ligniinin kondensoitumisreaktioita alkalisisissa olosuhteissa; A) primaarinen kondensoituminen, B) sekundaarinen kondensoituminen, ja C) kondensoituminen formaldehydin kanssa (Gierer 1980, Sjöström 1993).

Fig. 2.7. Examples of condensation reactions of lignin during kraft pulping.



Kuva 2.8. Ligniinin liukeneminen männyn (—) ja koivun (---) sulfaattikeiton aikana H-tekijän funktiona (Kleppe 1970).

Fig. 2.8. Dissolution of lignin during kraft pulping as a function of H factor (Kleppe 1970).

Keiton alkuvaiheessa delignifioituminen on epäselektiivistä ja hiilihydraattien liukeneminen on ligniinin liukenemista nopeampaa. Alkudelignifiointivaiheessa ligniiniä poistuu 15–25 % ligniinin kokonaismäärästä (Wilder ja Daleski 1965, Kleppe 1970, Gierer 1980, Sarkanen ja Kondo 1983), ja siinä voidaan erottaa kaksi reaktionopeudeltaan erilaista vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa katkeavat pääasiassa vapaiden fenolihydroksyylien sisältämien fenyylipropaaniyksiköiden α -aryylieetterisidokset ja toisessa vaiheessa β -aryylieetterisidokset (Sarkanen ja Kondo 1983, 1984). Alkuvaiheessa keittokemikaalien diffuusio määrää pääasiassa delignifioitumisnopeuden (Gierer 1980, Sjöström 1993).

Päadelignifioitumisvaihe (bulkkivaihe) alkaa, kun lämpötila ylittää 140 °C (Kleppe 1970, Sjöström 1993). Bulkkivaiheessa kemialliset reaktiot kontrolloivat delignifioitumisnopeutta ja delignifioituminen kiihtyy lämpötilan noustessa. Ligniinin poistuminen jatkuu nopeana, kunnes noin 90 % ligniinistä on poistunut. Bulkkivaiheessa on ratkaisevaa eetteröityneiden fenyylipropaaniyksiköiden β -aryylieetterisidosten katkeamisnopeus (Gierer 1980). Tässä vaiheessa hydroksyyli- ja vetysulfidi-ioniväkevyydet vaikuttavat lämpötilan ohella delignifioitumisnopeuteen.

Jäännösdelignifioitumisvaiheessa ligniinin liukeneminen hidastuu (Kleppe 1970, Gierer ja Ljunggren 1979b, Gierer 1980, Sjöström 1993). Tämän vaiheen aikana tapahtuu hiili-hiilisiidosten ja aryylieetterisidosten katkeamista viereisen ryhmän osallistumatta reaktioon, minkä lisäksi kondensoitumisreaktiot voimistuvat. Jäännösdelignifioitumisnopeuteen vaikuttavat alkaliannostus ja lämpötila.

Ligniininimonomeerien muodostuminen. – Ligniinin purkautumisreaktioiden seurauksena sulfaattikeitossa muodostuu erilaisia aromaattisia monomeerejä, ligniininimonomeerejä. Muodostuvien monomeeristen yhdisteiden pääkomponentit vaihtelevat puulajin ja keitto-olosuhteiden mukaan. Koska ligniinin liukeneminen on nopeinta bulkkidelignifioitumisvaiheessa ja monomeeristen yhdisteiden muodostuminen voidaan ajatella olevan sidoksissa ligniinin liukenemiseen, yksittäisten monomeerien määrissä keiton eri vaiheissa on myös havaittu eroavuutta (Alén ja Vikkula 1989a, 1989b). Havu- ja lehtipuiden ligniinit eroavat perusrakenteeltaan toisistaan, sillä havupuuligniini on koniferyylialkoholiprekursorien entsymaattisen polymeroitumisen seurauksena syntyvää guajasyyliligniiniä, kun taas lehtipuuligniini on koniferyylialkoholi- ja sinapyylialkoholiprekursorien (suhteessa 1:1) vastaavassa polymeroitumisessa syntyvää guajasyyli-syringyyliligniiniä (Sjöström 1993).

Mäntysulfaattimustalipeän on todettu sisältävän keiton loppuvaiheessa huomattavimmin guajakolia, vanilliinia ja asetovanillonia sekä sulfaatti- että sooda-antrakinonikeitossa (Samuelson ja Sjöberg 1978, Alén ja Vikkula 1989a). Lisäksi on seurattu (Alén ja Vikkula 1989b) männyn sulfaattikeiton aikana 12 ja sooda-antrakinonikeiton aikana 8 ligniininimonomeerin muodostumista. Ligniininimonomeerien kokonaismäärän havaittiin kasvavan keittoliemessä keiton loppua kohti mentäessä kummassakin tapauksessa. Kyseisten yhdisteiden yhteenlaskettu määrä oli molempien keittojen loppuvaiheessa noin 4,5 g/l (neste/puusuhte 4,0 l/kg), joka vastasi 6,5 % liuenneen ligniinin kokonaismäärästä (69,2 g/l). Lisäksi Niemelä (1988) on identifioinut männyn sulfaattimustalipeästä 7 katekoli- ja 14 guajasyyli johdannaisia sekä 17 muuta aromaattista yhdistettä.

Koivun tärkeimmät ligniinimonomeerit ovat syringyyl johdannaisia. Alén ja Vikkula (1989b) ovat seuranneet ensisijaisesti syringolin, asetosyringonin, syringaldehydin ja guajakolin muodostumista koivusulfaattikeiton aikana ja todenneet niiden pitoisuuden kasvavan delignifioitumisen edetessä. Samassa yhteydessä identifioituista 15 monomeeristä kyseisen neljän yhdisteen osuus keiton lopussa oli noin 60 % kokonaismonomeerimäärästä. Identifioitujen monomeerien yhteenlaskettu määrä oli keiton lopussa 2,8 g/l (neste/puusuhte 4,0 l/kg), joka vastasi 4,7 % liuenneen ligniinin kokonaismäärästä (59,6 g/l). Lisäksi Niemelä (1990) on identifioinut koivun sulfaattimustalipeästä 38 guajasyyli- ja 41 syringyyl johdannaista, jotka sisälsivät alkyyli-, alkoholi-, aldehydi-, ketoni-, karboksyylihapo- ja metyylioryhmiä. Tässä yhteydessä runsaimmin todettiin olevan edellä mainittujen monomeerien lisäksi dihydrosinapyylialkoholia, vanilliinia, syringyyl happoa, homosyringyyl happoa ja 2-hydroksi-3-syringyylipropaanihappoa.

Mäntykeitossa koniferyylialkoholin ja koivukeitossa sinapyylialkoholin on havaittu olevan keiton alkuvaiheessa tärkeimpiä monomeerejä, mutta niiden pitoisuuksien on todettu vähenevän lähes olemattomiin keiton loppuvaiheessa (Alén ja Vikkula 1989a, 1989b). Kyseisten monomeerien väheneminen keiton aikana voidaan selittää niiden hajoamisella pienemmän molekyyli massan omaaviksi monomeereiksi (Mortimer 1982, Hise et al. 1983). Kondo ja Sarkanen (1984) ovat tehneet edellisen kaltaisia havaintoja koniferyylialkoholin määrästä keiton eri vaiheissa ja havainneet lisäksi pienimolekyylisten ligniinin pilkkoutumistuotteiden läsnäolon edistävän koniferyylialkoholin hajoamista. Toisaalta keiton kuluessa koniferyylialkoholin kondensoitumisreaktiot ovat myös mahdollisia (Aminoff et al. 1974, Gierer ja Lindeberg 1978).

Monomeerien analysoinnin yhteydessä kyseinen jae on eristetty yleensä orgaanisen liuotinuuton avulla. Osa fenolisista monomeereistä ei kuitenkaan erotu orgaaniseen liuottimeen mustalipeästä ilman lipeä-pH:n alentamista arvoon < 3 . Tämän takia ligniinimonomeerejä on analysoitu alentamalla mustalipeän pH-arvo rikkihapolla fenolien ja karboksyylihapojen vapauttamiseksi, minkä jälkeen liuosta on uutettu kloroformilla (Alén ja Vikkula 1989a, 1989b). Ryhmäerotuksessa saadut monomeerit on trimetyylisilyloitu, erotettu kaasukromatografisesti ja identifioitu massaspektrometrisesti. Monomeerejä tutkittaessa on pH:n säätöön käytetty myös fosforihappoa tai suolahappoa ja etikkahappoa rikkihapon sijaan sekä asetylointia silyloinnin sijaan (Gierer ja Lindeberg 1978). Tietämystä sekä ligniinimonomeerien systemaattisesta muuttumisesta delignifioinnin kuluessa että niiden analysoinnista on hyödynnetty mm. kehitettäessä menetelmiä sulfaattikeiton ohjaamiseksi (Alén et al. 1990).

2.1.3 Hiilihydraattien reaktiot

Sulfaattikeitossa tapahtuu ligniinin liukenemisen ohella huomattavia hiilihydraattihäviöitä puun polysakkaridien pilkkoutumisreaktioissa, jolloin muodostuu alifaattisia mono- ja dikarboksyylihappoja (Sjöström 1977). Varsinaisten ja koko keiton ajan jatkuvien pilkkoutumisreaktioiden lisäksi hemiselluloosien asetyyliryhmät lohkeavat pääosin jo lämpötilassa 80 °C, jolloin muodostuu etikkahappoa (Malinen ja Sjöström 1975, Olm ja Tistad 1979). Pilkkoutumisreaktiot kohdistuvat pääosin hemisellulooseihin, mutta myös selluloosassa tapahtuu vähäisessä määrin pilkkoutumista. Huomattava osa hemisellulooseista liukenee keittoliemeen poly- ja oligosakkarideina, jotka pilkkoutuvat edelleen jo liukoisina fragmentteina lopputuotteiksi.

Hemiselluloosien suuremmat häviöt selluloosaan verrattuna johtuvat niiden amorfisesta olotilasta sekä alhaisemmasta polymeraatioasteesta (Malinen ja Sjöström 1975, Sjöström 1993). Koivun sulfaattikeitossa selluloosaa pilkkoutuu 10–15 % alkuperäisestä määrästä ja glukuroniksylyaania eli ksylyaania 40–50 % alkuperäisestä määrästä. Muut koivupuussa vähemmässä määrin tavattavat hemiselluloosakomponentit (mm. glukomannaani) pilkkoutuvat käytännössä lähes täysin keiton aikana (Aurell 1964, Sjöström 1993). Lehtipuiden hemiselluloosien pääkomponentti ksyylaani on sulfaattikeitossa havupuiden hemiselluloosien pääkomponenttia, (galakto)glukomannaania kemiallisesti stabiilimpi (Sjöström 1977), mistä myös osaltaan johtuu lehtipuukeittojen suurempi saanto. Lisäksi keiton aikana ksylaanin asetyyliryhmät lohkeavat ja sen uronihappopitoisuus laskee. Samalla tapahtuu osittain liukoisen ksylaanin fraktioitumista, jolloin merkittävästi uronihappoja sisältävät jakeet jäävät liukoisiksi, vähemmän happamien rikastuessa suhteellisen järjestäytyneinä jakeina takaisin massaan. Konventionaalisen mäntysulfaattikeiton lajittelua edeltävä massasaanto on noin 47 % alkuperäisestä puuraaka-aineesta, vastaavan luvun ollessa koivumassalle 53 % (taulukko 2.1; Sjöström 1977, 1993).

Taulukko 2.1. Männyn ja koivupuun kemialliset koostumukset ja niiden pääkomponenttien käyttäytyminen konventionaalisessa sulfaattikeitossa (Sjöström 1977). Saannot on laskettu %:na puusta ja suluissa esitetään alkuperäisen puun koostumus.

Table 2.1. Yield values for pulp components after sulfite and kraft cooking of spruce, pine and birch wood (Sjöström 1977).

	<i>Spruce sulfite</i>		<i>Birch sulfite</i>		<i>Pine kraft</i>		<i>Birch kraft</i>	
Cellulose	41	(41)	40	(40)	35	(39)	34	(40)
Glucomannan	5	(18)	1	(3)	4	(17)	1	(3)
Xylan	4	(8)	5	(30)	5	(8)	16	(30)
Other carbohydrates and various components	—	(4)	—	(4)	—	(5)	—	(4)
Sum of carbohydrates	50	(69)	46	(74)	44	(67)	51	(74)
Lignin	2	(27)	2	(20)	3	(27)	2	(20)
Pitch	0.5	(2)	1	(3)	0.5	(4)	0.5	(3)
Sum of components (yield)	52	(100)	49	(100)	47	(100)	53	(100)

Alkalikatalysoidut reaktiot. – Hakkeen joutuessa keittoliemen kanssa kosketuksiin tapahtuu alkalien vaikutuksesta aksessibiliteettiä lisäävää rakenteen turpoamista. Sulfaattikeiton aikana tapahtuu polysakkarideille ensisijaisesti seuraavia ilmiöitä ja reaktioita (Rydholm 1965, Sjöström 1977, Samuelson 1981):

1. Hiilihydraattiketjujen ja hiilihydraattiketjufragmenttien liukeneminen,
2. asetyyliryhmien lohkeaminen,
3. hiilihydraattiketjujen päätepilkkoutuminen (peeling-reaktio), ns. primaarinen päätepilkkoutuminen,
4. alkalistabiilien pääteryhmien muodostuminen hiilihydraattiketjuihin pysäytysreaktiossa,
5. glykosidisten sidosten alkalinen hydrolyysi sekä ns. sekundaarisen pilkkoutumisreaktion alkaminen syntyvistä uusista pelkistävistä pääteryhmistä, sekä
6. liuenneiden hiilihydraattien mahdollinen uudelleensaostuminen.

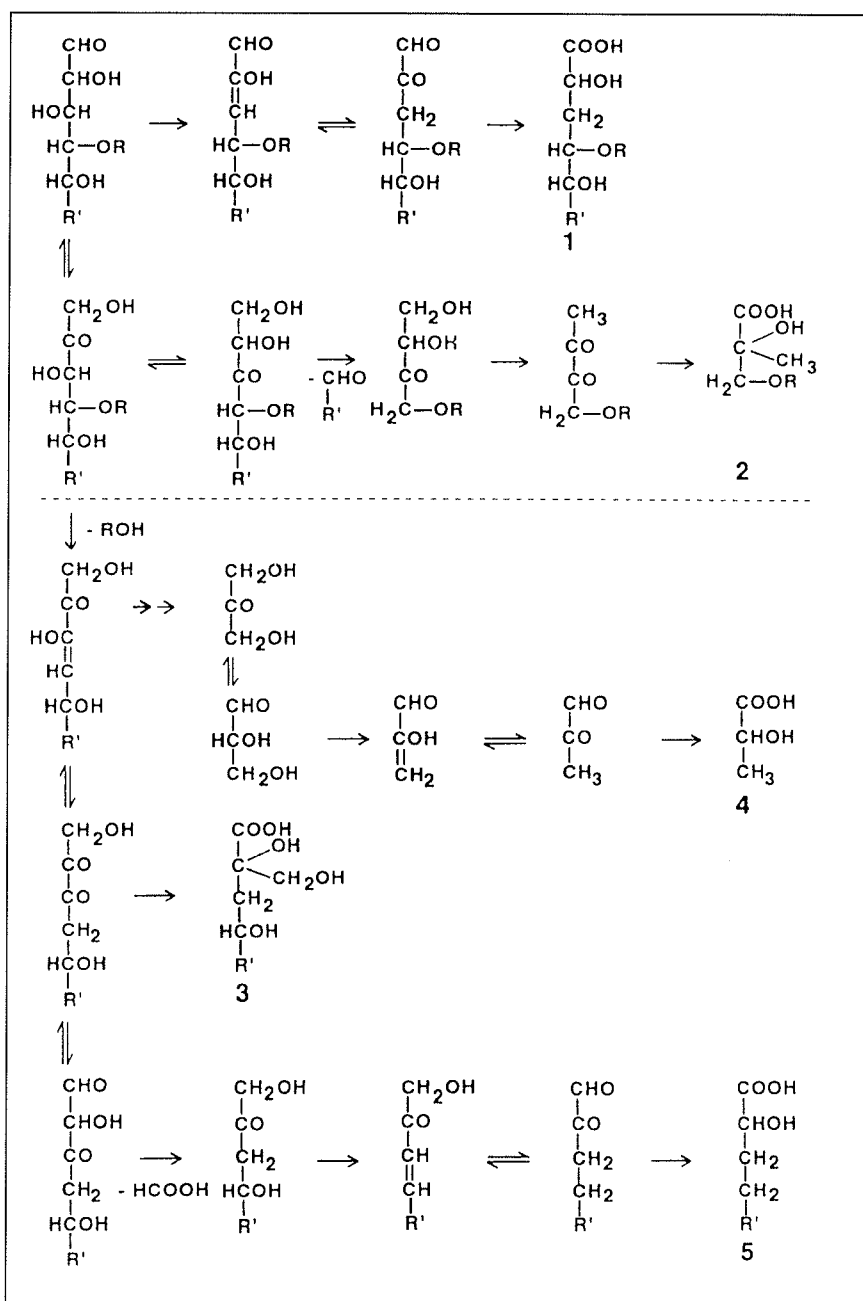
Keiton lämpötilan nostovaiheen aikana pilkkoutumisreaktio alkaa pelkistävän pääteryhmän sisältävien polysakkaridiketjujen päätepilkkoutumisena (Lindberg 1956, Mutton 1964, Green et al. 1977, Sjöström 1977). Yli 150 °C:n lämpötilassa saattavat polysakkaridiketjut katketa alkalisen hydrolyysin vaikutuksesta, minkä seurauksena syntyy uusia pelkistäviä pääteryhmiä ja uusien päätepilkkoutumisreaktioiden alkaminen tulee mahdolliseksi. Kaikki kyseiset reaktiot aiheuttavat osaltaan merkittäviä sulfaattikeiton saantohäviöitä.

Polysakkaridien pilkkoutumisreaktiot edellyttävät polysakkaridiketjuissa pelkistävää pääteryhmää, josta reaktio pystyy alkamaan johtaen alifaattisten karboksyylihappojen muodostumiseen. Tällöin fruktoosiryhmiksi (glukomannaani ja selluloosa) tai ksyluloosiryhmiksi (ksylaani) epimeroituneet pääteryhmät lohkeavat yksi kerrallaan β -alkoksieliminaation mukaisesti. Lohjenneet monosakkaridit muuttuvat tautomeroitumisen ja bentsiilihappotyypin toisiintumisen kautta ensisijaisesti isosakkariinihapoiksi, mutta lukuisten muiden happojen muodostuminen on myös mahdollista.

Hiilihydraattien päätepilkkoutumis- ja pysäytysreaktiot on esitetty pääpiirteissään kuvassa 2.9. Reaktioketjun ensimmäinen vaihe on pelkistävän pääteryhmän isomeroituminen ketoosiksi, josta β -alkoksieliminaation kautta päästään hiilihydraattiketjusta lohjenneeseen yhdisteeseen (3,4-äänidioli, kuvan 2.9 alaosa), josta puolestaan muodostuu käänteisen aldolikondensaation kautta mm. maitohappoa ja glykolihappoa (Malinen 1975), mutta joka myös on tasapainossa vastaavan 2,3-diuloosin kanssa. Kyseisestä diuloosirakenteesta syntyy bentsiilihappotoisiintumisen kautta isosakkariinihappoa, jolloin 6-hiiliatomisista monosakkaridisyksiköistä koostuvasta glukomannaanista ja selluloosasta saadaan glukoisosakkariinihappoa (3-deoksi-2-C-hydroksimetyylipentoni-happo) sekä 5-hiiliatomisista monosakkaridisyksiköistä koostuvasta ksylaanista ksyloisosakkariinihappoa (3-deoksi-2-C-hydroksimetyylitetroni-happo). Lisäksi merkittävä reaktio on 2,3-diuloosista muurahaishapon lohkeamisen jälkeen syntyvän 3,4-dideoksipentoni-hapon eli 2,5-dihydroksipentaanihapon (glukomannaani ja selluloosa) ja 2-hydroksibutaanihapon (ksylaani) muodostuminen.

Glukoisosakkariinihappo on suhteellisen pysyvä alkalia vastaan, eikä sen pilkkoutumista tai epimeroitumista ole keiton aikana suuressa määrin oletettavissa (Feast et al. 1965, Kleinert 1969). Alfredsson et al. (1961) ovat käsitelleet glukoisosakkariinihapon α -isomeeriä (*erythro*-muoto, β -isomeeri vastaa *treo*-muotoa) 6-prosenttisessa NaOH-liuoksessa 170 °C:ssa, jolloin 24 ja 96 tunnin lämmityksen jälkeen lähtöainetta oli jäljellä vielä vastaavasti 87 ja 68 % alkuperäisestä määrästä.

Selluloosan tapauksessa keskimäärin 50–65 glukoosiyksikköä lohkeaa ketjusta, ennenkuin peeling-reaktion kanssa kilpaileva stopping-reaktio kykenee päättämään pilkkoutumisen (Franzon ja Samuelson 1957, Samuelson 1958, Alfredsson et al. 1961). Kyseinen reaktio aiheutuu β -hydroksieliminaatiosta C4-asemassa (kuvan 2.9 yläosa), ja se muuttaa hiilihydraattiketjun pääteyksikön alkalistabiiliksi metasakkariinihappo- (3-deoksialdoni-happo) tai 2-C-metyyliglyseriinihappopääteryhmäksi. Myös tässä tapauksessa on pilkkoutumisreaktioiden tavoin havaittavissa tiettyjen hapettavien reaktioiden olemassaolo (Johansson ja Samuelson 1974).



Kuva 2.9. Hiilihydraattien alkalissa tapahtuvat päätepilkkoutumis- ja pysäytysreaktiot (Sjöström 1993). R on polysakkaridiketju ja R' joko CH₂OH (glukomannaani ja selluloosa) tai H (ksylaani). Muodostuvien yhdisteiden ja alkalistabiilien pääteyhmien nimeäminen on esitetty tekstissä.

Fig. 2.9. Degradation reactions of polysaccharides during kraft pulping (Sjöström 1993).

Pilkkoutumis- ja pysäytysreaktioiden lisäksi muodostuu yleensä 160–170 °C:ssa polysakkariidien pilkkoutumista edistävä alkalinen hydrolyysi (depolymerisaatio) tärkeäksi reaktioksi; ksylaanilla tätä havaitaan jo 120 °C:ssa (Hansson ja Hartler 1968). Alkalisessa hydrolyysissä glykosidinen sidos lohkeaa C2-hydroksyyli ryhmän ionisoitumisen ja 1,2-epoksidin muodostumisen jälkeisen alkoksiryhmän eliminoitumisen (β-hydroksieliminaatio) seurauksena (Matthews 1974). Lohkeaminen johtaa uuden pelkistävän pääteyhmän tai vaihtoehtoisesti 1,6-anhydropääteyhmän muodostumiseen (Aurell ja Hartler 1965, Fengel ja Wegener 1989).

Yleisesti voidaan todeta, että havupuiden galaktoglukomannaanin ja lehtipuiden ksylaanin asetyyliryhmät hydrolysoituvat jo keiton alussa johtaen etikkahapon muodostumiseen (Aurell 1963). Tämän jälkeen galaktoglukomannaanin päätepilkkoutuminen on nopeaa, vaikka galaktosisivuryhmät lisäävät tietyssä määrin kyseisen hemiselluloosakomponenttien alkalikestävyyttä. Glukomannaanit kestävät kuitenkin alkalista hydrolyysiä melko hyvin (Adams 1964). Ksylaanin C2-asemassa sijaitsevat glukuronihappohappoyksiköt suojaavat sitä pilkkoutumisreaktioita vastaan, joskin hydrolysoituvat korkeammassa lämpötiloissa alkalin vaikutuksesta (Axelsson et al. 1962, Aurell ja Hartler 1963). Tämä tapahtuu uronihappoyksiköissä C4-asemaan substituotuneen metoksyyliryhmän eliminaation (muodostuu heksenuronihappoa) kautta (Johansson ja Samuelson 1977, Anon. 1996). Samoin havupuukksylaanissa tavattava arabinoosisubstituentti lisää ksylaanin kestävyyttä pilkkoutumisreaktioissa (Sjöström 1993). Lisäksi on raportoitu (Dryselius et al. 1958), että alkalisessa olosuhteissa β -ksylosidiset sidokset hydrolysoituvat hieman β -mannosidisia ja β -galaktosidisia helpommin, mutta selvästi nopeammin kuin β -glukosidiset sidokset.

Alifaattisten happojen muodostuminen. – Sulfaattikeitossa tapahtuvien polysakkaridien pilkkoutumisreaktioiden seurauksena mustalipeään muodostuu lukuisia hydroksimonokarboksyylihappoja, mutta myös jonkin verran ns. haihtuvia happoja (muurahais- ja etikkahappo) sekä dikarboksyylihappoja. Happojen määrasuhteet vaihtelevat selvästi puulajin mukaan (taulukko 2.2). Erilaisten happojen lukumäärää kuvaa se, että parhaimmillaan on koivumustalipeästä identifioitu 27 rasva-, 53 hydroksimonokarboksyyli-, 37 dikarboksyyli- ja 3 trikarboksyylihappoa (Niemelä 1990). Kaikkien happojen muodostumismekanismeja ja alkuperää ei kuitenkaan vielä tunneta yksityiskohtaisesti.

Sulfaattimustalipeässä dikarboksyylihappojen määrän on havaittu olevan noin 10 % hydroksihappojen määrästä sekä mänty- että koivupuulla (Alén et al. 1985b, Niemelä et al. 1985). Koivun sulfaattimustalipeän happojen kokonaismäärästä on muurahais- ja etikkahapon osuus 12–15 % ja etikkahapon osuus 24–32 % (Alén et al. 1989, Sjöström 1993). Männyn sulfaattimustalipeässä vastaavat osuudet ovat 15–16 % ja 8–11 % (Alén et al. 1989, Sjöström 1993). Haihtuvien happojen (muurahais- ja etikkahappo) kokonaismäärä on koivulla suurempi glukuronikksylaanin deasetyloituimisessa syntyvän etikkahapon suuresta määrästä johtuen (Malinen ja Sjöström 1975).

Hydroksihapoista männyn sulfaattikeitossa muodostuu eniten edellämainittua glukoisosakkariinihappoa, jota on havaittu olevan keiton alussa (60–80 min, 130–150 °C) yli 45 % hydroksihappojen määrästä ja keiton lopussa noin 35 % (Alén et al. 1985b). Seuraavaksi eniten on havaittu muodostuvan glykoli-, maito- ja 3,4-dideoksipentonihappoa (Alén et al. 1985b, 1989). Dikarboksyylihappojen pääkomponentteja ovat oksaali-, meripihka-, omena-, 2,3-dideoksipentaari-, 2,3,4-trideoksiheksaari-, 3,4-dideoksiheksaari- ja 3-deoksi-2-C-hydroksimetyylipentaarihappo (Alén et al. 1985b).

Koivumustalipeän sisältämistä hydroksihapoista määrältään huomattavin on 2-hydroksibutaanihappo, jonka osuus hydroksihappojen määrästä on havaittu keiton lopussa olevan noin 25 % (Niemelä et al. 1985). Muita tärkeimpiä hydroksihappoja koivumustalipeässä ovat ksyloisosakkariini-, maito-, glukoisosakkariini- ja glykolihappo. Koivumustalipeän dikarboksyylihapoista huomattavimpia ovat 2,3-dideoksipentaari-, 3-deoksi-2-C-hydroksimetyylipentaari-, omena-, 2,3,4-trideoksiheksaari-, 3,4-dideoksiheksaari- ja meripihkahappo.

Taulukko 2.2. Tärkeimmät hiilihydraattiperäiset haihtumattomat karboksyylihapot eräissä pusku-
lipeissä (Niemelä ja Alén 1999). Pitoisuudet g/l.

Table 2.2. Principal nonvolatile carbohydrate-derived carboxylic acids in selected black liquors (Nie-
melä and Alén 1999).

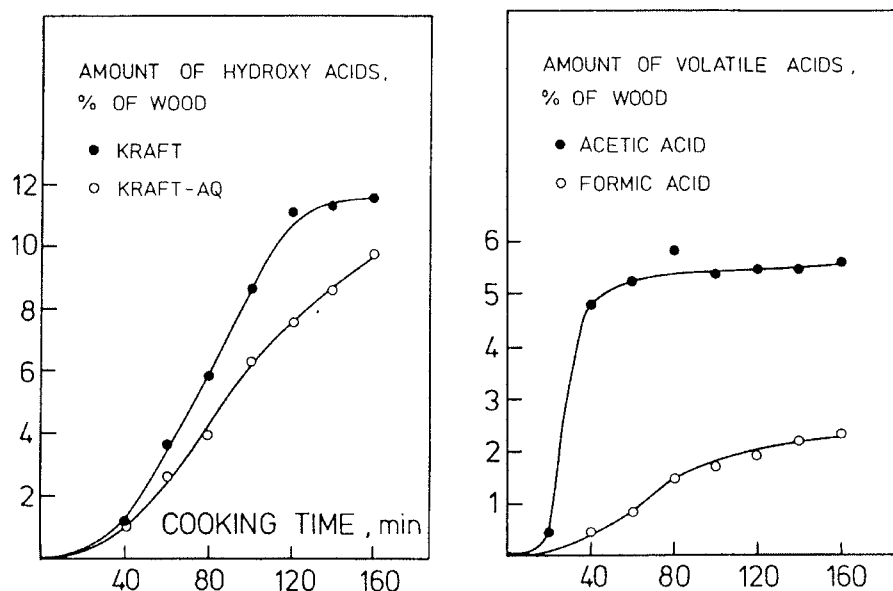
Carboxylic acid	Pine	Birch	Eucalypt
<i>Monocarboxylic acids</i>			
Glycolic	2.54	2.31	1.99
Lactic	4.20	3.83	2.65
3-Hydroxypropanoic	0.02	0.19	0.04
Glyceric	0.13	0.11	0.08
2-C-Methylglyceric	0.10	0.12	0.13
2-Hydroxybutanoic	1.04	6.82	2.95
4-Hydroxybutanoic	0.19	0.10	0.08
2-Deoxytetronic	0.09	0.10	0.05
3-Deoxytetronic	0.26	0.59	0.36
2-Hydroxy-2-methylbutanoic	+ ^d	+ ^d	0.40
2-Hydroxypentenoic	0.30	0.15	0.16
3,4-Dideoxypentonic	2.25	1.18	1.21
3-Deoxypentonic ^a	1.46	0.88	0.81
Xyloisosaccharinic	0.48	3.76	1.90
Anhydroisosaccharinic ^a	0.34	0.18	0.13
3,6-Dideoxyhexonic ^b	0.16	0.56	0.29
3-Deoxyhexonic ^c	0.30	0.30	0.18
Glucoisosaccharinic ^a	8.97	4.11	3.48
<i>Dicarboxylic acids</i>			
Oxalic	0.13	0.17	0.42
Succinic	0.22	0.22	0.33
Methylsuccinic	0.18	0.04	0.16
Malic	0.16	0.27	0.19
2-Hydroxyglutaric	0.39	0.50	0.66
3-Deoxypentadic ^a	0.05	0.07	0.02
2-Hydroxyadipic	0.43	0.24	0.12
2,5-Dihydroxyadipic ^a	0.42	0.22	0.28
Glucoisosaccharinaric ^a	0.47	0.69	0.59

^a *erythro* and *threo* isomers. ^c *ribo*, *arabino*, *xylo*, and *lyxo* isomers.

^b *ribo* and *arabino* isomers. ^d + indicates concentrations below 0.02 g/l.

Mustalipeän sisältämiä happoja on analysoitu pääasiassa kaasukromatografisesti joko trime-
tyylisilyylijohtannaisinaan (hydroksimono- ja dikarboksyylihapot; Alén et al. 1984, Niemelä
ja Sjöström 1986, Niemelä 1990) tai bentsyyliestereinään (ns. haihtuvat hapot; Alén et al.
1985a).

Konventionaalisessa sulfaattikeitossa suurin osa hapoista syntyy lämpötilan nostovaiheen
aikana, vaikka päätepilkkoutuminen tulee merkittäväksi vasta lämpötilan noustua 100 °C:een
(Alén et al. 1985b, Niemelä et al. 1985, Alén et al. 1989). Happojen muodostumista pääte-
pilkkoutumisen seurauksena tapahtuu kuitenkin koko keiton ajan, joskin se hidastuu maksimi-
lämpötilan saavuttamisen jälkeen (kuvat 2.10–2.11 ja taulukko 2.3).



Kuvat 2.10 ja 2.11. Hydroksihappojen (vas.) ja haihtuvien happojen (oik.) muodostuminen koivun sulfaatti- ja sulfaattiantrakininkeittojen aikana (Niemelä et al. 1985). Keittolämpötila 168 °C saavutettu 100 minuutissa.

Figs. 2.10 and 2.11. Formation of carbohydrate-derived carboxylic acids during kraft and kraft-anthraquinone pulping of birch wood (Niemelä et al. 1985).

Taulukko 2.3. Hydroksimonokarboksyylihappojen muodostuminen (g/l) männyn (I) ja kuusen (II) sulfaattikeiton aikana (Alén et al. 1985). Keittolämpötila 170 °C saavutettu 90 minuutissa.

Table 2.3. Formation of hydroxy monocarboxylic acids (g/l in black liquor) during kraft pulping of pine (I) and spruce (II) wood (Alén et al. 1985).

Hydroxy acid	Cooking time, min														
	40		60		80		100		120		140		160 ^c		180
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	II
Glycolic	0.24	0.19	0.89	0.41	1.49	0.73	1.97	1.07	2.07	1.28	2.23	1.64	2.54	2.27	2.27
Lactic	0.26	0.60	1.02	1.34	2.32	2.72	3.15	3.34	3.58	3.65	3.60	4.28	4.20	4.92	5.06
3-Hydroxypropanoic	0.01	+	0.01	+	0.01	0.02	0.02	+	0.09	0.03	0.13	0.08	0.02	0.04	0.03
Glyceric	0.09	0.01	0.14	0.03	0.18	0.04	0.16	0.06	0.15	0.06	0.12	0.08	0.13	0.06	0.08
2-C-Methylglyceric	—	0.02	0.06	0.08	0.10	0.11	0.11	0.12	0.10	0.11	0.10	0.13	0.10	0.14	0.14
2-Hydroxybutanoic	+	0.13	0.10	0.21	0.34	0.33	0.55	0.63	0.68	1.18	0.78	1.30	1.04	1.44	1.59
4-Hydroxybutanoic	—	0.04	0.06	0.06	0.10	0.09	0.15	0.12	0.29	0.13	0.16	0.18	0.19	0.21	0.24
2-Deoxytetronic	0.03	0.02	0.17	0.12	0.25	0.12	0.21	0.13	0.15	0.11	0.11	0.10	0.09	0.10	0.12
3-Deoxytetronic	0.04	0.08	0.14	0.14	0.23	0.19	0.28	0.25	0.25	0.23	0.25	0.24	0.26	0.33	0.34
2-Hydroxypentenoic	+	0.08	0.06	0.11	0.16	0.12	0.22	0.22	0.24	0.21	0.25	0.26	0.30	0.33	0.34
2-Hydroxypentanoic	+	0.05	0.06	0.10	+	0.11	+	0.14	0.07	0.14	0.05	0.20	0.07	0.16	0.19
3,4-Dideoxypentonic	0.02	0.39	0.54	1.13	1.61	1.58	1.98	2.25	2.06	2.17	2.16	2.32	2.25	2.87	2.96
3-Deoxy- <i>erythro</i> -pentonic	0.05	0.05	0.26	0.05	0.29	0.15	0.32	0.16	0.34	0.14	0.35	0.15	0.36	0.19	0.26
3-Deoxy- <i>threo</i> -pentonic	0.19	0.12	0.94	0.14	1.08	0.27	1.18	0.29	1.14	0.33	1.07	0.38	1.10	0.47	0.52
Xyloisosaccharinic	0.09	0.13	0.27	0.18	0.34	0.36	0.39	0.40	0.43	0.44	0.41	0.49	0.48	0.72	0.81
Anhydroisosaccharinic	0.03	0.13	0.22	0.17	0.32	0.21	0.33	0.26	0.35	0.27	0.32	0.29	0.34	0.36	0.38
α -Glucosaccharinic	0.24	0.37	1.64	1.45	2.63	1.80	2.41	2.03	2.57	2.16	2.55	2.42	2.76	3.04	3.17
β -Glucosaccharinic ^b	0.52	0.51	3.58	3.09	5.70	3.52	6.23	4.69	5.90	5.11	5.89	5.70	6.21	6.41	6.93
3,4-Dideoxyhexonic	0.10	0.06	0.23	0.14	0.26	0.16	0.27	0.20	0.30	0.21	0.24	0.24	0.29	0.31	0.30
3,6-Dideoxyhexonic ^d	0.01	0.07	0.14	0.10	0.26	0.14	0.21	0.14	0.20	0.16	0.27	0.20	0.16	0.23	0.22
Galactometasaccharinic	0.08	+	0.24	0.10	0.29	0.10	0.42	0.15	0.35	0.19	0.32	0.22	0.35	0.21	0.19
Total amount, g/L	2.0	3.1	10.8	9.2	18.0	13.0	20.6	16.7	21.3	18.3	21.4	20.9	23.2	24.8	26.1
% of wood	0.8	1.3	4.4	3.7	7.5	5.4	8.6	6.9	8.9	7.6	9.0	8.8	9.9	10.5	11.1
Total yield, %	90.7	95.0	78.2	84.0	70.7	74.0	58.9	60.7	51.4	54.1	48.4	51.0	45.9	48.4	46.8

^a The figures are given as g/L in the cooking liquor.

^b Including glucometasaccharinic acids.

^c The total amounts of formic and acetic acids were 2.3–2.5 and 1.9–2.0% of wood, respectively.

^d *arabino*- and *ribo*-forms.

Tarkkoja johtopäätöksiä on vaikea tehdä eri puulajien ja keittomenetelmien vaikutuksesta happojen muodostumiseen, vaikka tiettyjä systemaattisia eroja voidaankin havaita keiton kuluessa eri happojen muodostumisessa. Tätä seikkaa on mm. hyödynnetty kehitettäessä keiton seurantaan liittyviä menetelmiä (Alén et al. 1991). Erityisesti voidaan todeta, että mäntykeitossa on havaittu muista happokomponenteista poiketen 2-hydroksibutaanin hapon muodostumisen lisääntyvän maksimilämpötilassa (Alén et al. 1985b). Pääsääntöisesti happojen muodostumisen on havaittu muuttuvan keiton loppua kohden pienimolekyylisempään suuntaan (Alén et al. 1985b, Niemelä et al. 1985, Alén et al. 1989). Tyypillinen hiilihydraattien purkautumista spesifisesti kuvaava happomuodostus on myös todettu laboratoriomitan syrjäytyskeiton varsinaisessa delignifiointivaiheessa (Tikka et al. 1996).

Oligo- ja polysakkaridit. – Osa puun hiilihydraateista liukenee keittoliuokseen polysakkariideina (Engström et al. 1995), jotka pilkkoutuvat keiton kuluessa vähitellen hydroksihappojohdannaisiksi. Keittoliuoksessa lienneena tavattavien oligo- ja polysakkaridien määrän on havaittu olevan suurimmillaan juuri ennen keiton maksimilämpötilan saavuttamista (Simonson 1963, 1966). Mäntymustalipeässä on arvioitu olevan hiilihydraatteja lienneena 1,5 % ja koivumustalipeässä 3,8 % annostellusta puun kuiva-aineesta. Ero puulajien välillä johtuu siitä, että liukenevat heksoosipohjaiset hiilihydraatit (glukomannaanit) pilkkoutuvat keiton edetessä nopeammin kuin pentoosipohjaiset hiilihydraatit (ksylaanit).

Dimeerisiä hiilihydraateista peräisin olevia yhdisteitä edustavat mäntymustalipeästä identifioidut erityiset galaktopyranosyyilisakkariinihapot (Niemelä 1989). Nämä vain havupuumustalipeästä tavattavat yhdisteet ovat muodostuneet galaktoglukomannaanista tavanomaisten sakkarinihapojen tapaan, mutta galaktoosisivuketjua sitova (1→6)-glykosidinen sidos on säilynyt katkeamattomana.

2.1.4 Uuteaineiden reaktiot

Puun sisältämät uuteaineet liukenevat melko nopeasti puun jouduttua kosketukseen keittoliuoksen kanssa. Havupuun uuteaineiden on todettu liukenevan lähes täydellisesti jo alkudelignifioitumisvaiheen aikana (Kleppe 1970). Uuteaineiden määrää mustalipeässä vähentää helposti haihtuvien terpeenien ja terpenoidien poistuminen keitosta kaasutusten ja puskun aikana (Sjöström 1993). Lehtipuun uuteaineet liukenevat havupuun uuteaineita hitaammin, mikä johtuu niiden erilaisesta kemiallisesta rakenteesta ja morfologisista seikoista. Uuteaineet muodostavat varsin usein erilaisina niukkaliukoisina suoloina prosessin kannalta häiritseviä saostumia.

Havupuussa esiintyvät rasva- ja hartsihappojen sekä lehtipuiden rasvahappojen esterit hydrolysoituvat lähes täydellisesti jo keiton alkuvaiheessa ja vapautuvat hapot liukenevat keittoliuokseen natriumsuoloinaan (Fengel ja Wegener 1989, Sjöström 1993). Erityisesti hartsihappojen natriumsuolat ovat tehokkaita niukkaliukoisten neutraalien yhdisteiden liukoisuutta edistäviä yhdisteitä. Niukkaliukoisia yhdisteitä ovat esimerkiksi triterpenoideihin kuuluvat männyn sitosteroli sekä koivun betulinoli ja betulaprenolit. Tietyt tyydyttymättömät rasva- ja hartsihapot isomeroituvat osittain sulfaattikeiton aikana (Holmbom 1978, Holmbom ja Eckerman 1983).

Haihdutettaessa mustalipeä 25–30 % kuiva-ainepitoisuuteen saippuoituneet uuteaineet erottuvat mustalipeän pinnalle raakasuopana (Kauppi ja Ismael 1984, Fengel ja Wegener 1989, Sjöström 1993, Bierman 1996). Suopasaanto vaihtelee 20 ja 90 kilon välillä selluloosatonnia kohti (Pikka 1979, Stenlund ja Ranua 1983), mihin vaikuttaa puulajin ja puun kasvuolosuhteiden lisäksi pöllin maavarastointi ja hakkeen varastointiaika. Hakkeen 1–2 kuukauden varastointi vähentää hakkeen uuteainepitoisuutta jopa 50 % (Kauppi ja Ismael 1984, Vuorikari 1990). Lehtipuun uuteaineet sisältävät enemmän neutraaleja yhdisteitä kuin havupuun uuteaineet, minkä takia lehtipuiden keitosta saatava suopa on teknisen käytön kannalta huonolaatuisempaa (Pikka 1979, Stenlund ja Ranua 1983). Mäntyöljyn uuteaineet voidaan jakaa karkeasti kolmeen pääkomponenttiin: harts- ja rasvahapot sekä neutraalit yhdisteet.

2.2 Mustalipeän kemiallinen koostumus

Sulfaattikeiton mustalipeän kuiva-aine voidaan jakaa kemiallisen koostumuksensa mukaan kahteen pääryhmään: puusta liuenneeseen ainekseen (orgaaninen aines) sekä keittokemikaaleihin ja niiden jäänteisiin (epäorgaaninen aines). Kuten aikaisemmissa luvuissa on osoitettu, orgaaninen aines koostuu uuteaineista peräisin olevan raakasuovan erotuksen jälkeen pääosin ligniinin hajoamistuotteista ja hiilihydraateista peräisin olevista alifaattisista karboksyylihapoista. Epäorgaaninen aines sisältää natriumhydroksidin ja natriumsulfidin ohella myös muita epäorgaanisia yhdisteitä, kuten natriumkarbonaattia, natriumsulfaattia, natriumtiosulfaattia, natriumsulfiittia sekä kaliumsuoloja ja klorideja (taulukko 2.4; vrt. myös Söderhjelm ja Hausalo 1996). Mustalipeän koostumukseen vaikuttavat olennaisesti käytetty puulaji ja tietyssä määrin keitto-olosuhteet. Mänty- ja koivusulfaattikeitossa muodostuneiden tyyppillisten mustalipeiden koostumukset on esitetty taulukossa 2.5.

Taulukko 2.4. Esimerkki mäntysulfaattimustalipeän kuiva-aineen epäorgaanisen aineen koostumuksesta (Niemelä ja Alén 1999).

Table 2.4. Example of analysis data for inorganic compounds in pine kraft black liquor (Niemelä and Alén 1999).

Compound, % of the total inorganics		Element, % of the dry solids	
Na ₂ S	17	Sodium ^a	19.1
Na ₂ SO ₄	12	Sulfur	4.8
Na ₂ S ₂ O ₃	14	Potassium	0.9
Na ₂ SO ₃	7	Chlorine	0.2
NaOH	6	Carbon	38.0
Na ₂ CO ₃	32	Oxygen	33.1
Others ^b	12	Hydrogen	3.6
		Nitrogen	0.1
		Others ^c	0.2

^a About 65% of sodium is bound to organic material.

^b Including mainly potassium salts and chlorides. The sodium and sulfur bound to organics are not included.

^c Small amounts of Si, Ca, Fe, Al, Mg, Mn, and P are also present.

Taulukko 2.5. Tyypillisten mänty- ja koivumustalipeiden kuiva-aineiden koostumukset, % mustalipeen kuiva-aineesta (Niemelä ja Alén 1999).

Table 2.5. Typical composition for pine and birch kraft black liquors (Niemelä and Alén 1999). Figures refer to % of dry solids.

Component	Pine	Birch
Lignin ^a	31	25
HMW (>500 Da) fraction	28	22
LMW (<500 Da) fraction	3	3
Aliphatic carboxylic acids	29	31
Formic acid	6	4
Acetic acid	4	8
Hydroxy monoacids	16	17
Hydroxy diacids	3	2
Other organics	7	11
Extractives	4	3
Polysaccharides	2	7
Miscellaneous	1	1
Inorganics	33	33
Sodium bound to organics	11	11
Inorganic compounds	22	22

^aHMW and LMW refer to high-molecular weight and low-molecular weight, respectively.

2.3 Mustalipeen viskositeetti

Mustalipeen viskositeetillä on keskeinen asema lipeen haihdutuksen ja polton kannalta. Viskositeetti ilmaisee nesteen sisäisen kitkan ja se lasketaan yleisesti jakamalla leikkausjännitys leikkausnopeudella. Yksikkönä käytetään usein suuretta mPa·s (cP). Tarkasteltaessa mustalipeen viskositeettia on otettava erityisesti huomioon lipeen reologiset ominaisuudet, sillä lipeä käyttäytyy mm. lämpötilasta ja kuiva-ainepitoisuudesta riippuen eri tavalla.

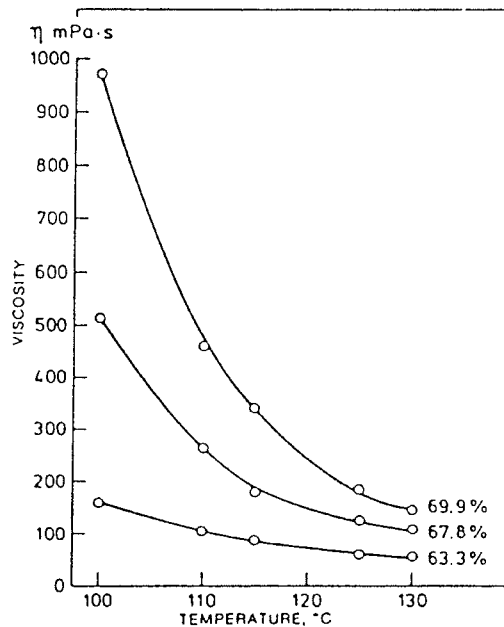
Reologiset ominaisuudet kuvaavat materiaalin käyttäytymistä mekaanisen rasituksen alaisuudessa (Wilkinson 1960, Söderhjelm 1986, Salin 1988). Mikäli nesteen viskositeetti on riippumaton leikkausnopeudesta, nesteen sanotaan olevan Newtonmainen ja vastakkaisessa tapauksessa ei-Newtonmainen. Jälkimmäisen tyyppiset nesteet jaetaan vielä leikkausnopeuden vaikutuksen perusteella kolmeen eri tyyppiin: plastiset, pseudoplastiset eli leikkausohenevat ja dilatantit eli leikkauspaksunevat nesteet. Kyseisten nestetyyppien virtauskäyrät ovat ajasta riippumattomia, mutta tiksotrooppisten nesteiden viskositeetti riippuu sen sijaan sekä leikkausajasta että leikkausnopeudesta. Sekoitettaessa tiksotrooppista nestettä vakionopeudella sen rakenne hajoaa ja viskositeetti pienenee jonkin ajan kuluttua. Polymeeriset liuokset eivät yleensä ole Newtonmaisista, vaan niiden viskositeetti riippuu leikkausnopeudesta.

Mustalipeä käyttäytyy joko Newtonmaisena tai ei-Newtonmaisena nesteen tavoin lämpötilasta, kuiva-ainepitoisuudesta ja kemiallisesta koostumuksesta riippuen. Polttolipeen kuiva-ainepitoisuuden kasvun seurauksena reologisten ominaisuuksien vaikutus lipeen viskositeettiin tehdasolosuhteissa on kasvamassa. Kirjallisuudesta voidaan esimerkkeinä koota seuraavat kohteelliseen työskentelyyn pohjautuvat tutkimukset:

Co et al. (1982) ovat havainneet havupuumustalipeiden käyttäytyvän Newtonmaisesta nesteen tavoin pienillä leikkausnopeuksilla ja puolestaan ei-Newtonmaisesta nesteen tavoin suurilla leikkausnopeuksilla. Tutkittujen lipoiden kuiva-ainepitoisuudet olivat 58–77 % ja niitä tarkasteltiin 40–120 °C:n lämpötiloissa leikkausnopeuksilla 10^{-1} – 10^4 s⁻¹. Lipeät olivat noin 100 °C:ssa Newtonmaisia 77 %:n kuiva-ainepitoisuudessa ja leikkausnopeudella 10^2 – 10^3 s⁻¹, mutta ei-Newtonmaisia alle 80 °C:n lämpötilassa.

Sandquist (1981, 1983) on tutkinut kolmea tehdasmustalipeää ja havainnut lipoiden käyttäytyvän Newtonmaisesta nesteen tavoin 70 %:n kuiva-ainepitoisuuteen asti. Lipeitä tutkittiin 110 ja 115 °C:ssa ja 65–75 %:n kuiva-ainepitoisuuksissa. Lipojen todettiin käyttäytyvän yli 70 %:n kuiva-ainepitoisuuksissa tiksotrooppisesti. Myös lievää pseudoplastisuutta oli havaittavissa 70–75 %:n kuiva-ainepitoisuuksissa.

Söderhjelm (1988b) on todennut havupuulipeän olevan Newtonmainen tai lähes Newtonmainen kuiva-ainepitoisuuksissa 63,3 ja 69,9 %, mutta yllättäen tiksotrooppinen kuiva-ainepitoisuudessa 67,8 % (kuva 2.12). Lehtipuulipeän havaittiin olevan kuiva-ainepitoisuuksissa 66,4 ja 73,8 % ei-Newtonmainen, ja sen pseudoplastisuus ja tiksotrooppisuus lisääntyivät lämpötilan kasvaessa. Lipeitä tutkittiin lämpötiloissa 90–130 °C ja leikkausnopeuksilla 100–900 s⁻¹.



Kuva 2.12. Havupuumustalipeän viskositeetti lämpötilan funktiona kolmessa eri kuiva-ainepitoisuudessa (Söderhjelm 1988b). Leikkausnopeus $D = 100$ s⁻¹.
Fig. 2.12. Effect of temperature and dry solids content on viscosity of softwood kraft black liquor (Söderhjelm 1988b).

*Söderhjelm*in (1988a) mukaan mustalipeän reologiset ominaisuudet vaihtelevat selvästi puulajin mukaan korkeassa kuiva-ainepitoisuudessa. Tutkimukseen sisällytetyt kaikki 12 mänty- ja kuusimustalipeät olivat Newtonmaisia kuiva-ainepitoisuuksissa 65 ja 70 %; eräät koivumustalipeät olivat erittäin viskooseja ja tiksotrooppisia, osa vähemmän tiksotrooppisia. Lipeät olivat peräisin suomalaisista valkaistua selluloosaa tuottavista tehtaista. Tiksotrooppisten koivumustalipojen viskositeetit olivat suurempia kuin Newtonmaisten lipojen koko mitatulla kuiva-ainepitoisuusalueella (60–75 %). Viskositeetit määritettiin 110 °C:n lämpötilassa ja

leikkausnopeudella $98,4 \text{ s}^{-1}$. Samassa yhteydessä mitattiin lipeiden viskositeetit, kun lipeät laimennettiin ja haihdutettiin uudelleen alkuperäiseen kuiva-ainepitoisuuteen ennen mitauksia. Havupuumustalipeän viskositeetti pysyi ennallaan, mutta koivumustalipeän viskositeetti pieneni alle 70 %:n kuiva-ainepitoisuuksissa ja kasvoi suuremmissa kuiva-ainepitoisuuksissa. Sama testi tehtiin toiselle koivumustalipeälle ja havaittiin samanlainen muutos, kuitenkin sillä erotuksella että viskositeetti kasvoi yli 78 %:n kuiva-ainepitoisuudessa ja pieneni sitä alemmissa kuiva-ainepitoisuuksissa.

Wennberg (1989) ei havainnut leikkausnopeuden vaikuttavan merkittävästi viskositeettiin mänty-kuusi-koivusekalipeällä (vastaavat prosenttiosuudet noin 70, 30, 2) 68–88 %:n kuiva-ainepitoisuuksissa ja 70–170 °C:n lämpötiloissa.

Zaman ja Fricke (1991) ovat tutkineet tehdashavupuumustalipeän ja mallimustalipeän viskositeettiä korkeimmillaan 130 °C:n lämpötilassa ja 85 %:n kuiva-ainepitoisuudessa. Yli 50 %:n kuiva-ainepitoisuudessa lipeät käyttäytyivät yleensä pseudoplastisen nesteen tavoin. Poikkeaminen Newtonmaisesta käyttäytymisestä kasvoi kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa ja pieneni lämpötilan kasvaessa.

Tiu et al. (1993) ovat tutkineet erityyppisistä keitoista saatujen ja niistä sekoittamalla valmistetun mustalipeän (9 % NSSC, 47 % mäntysulfaatti, ja 44 % eukalyptussulfaatti) reologisia ominaisuuksia 15–95 °C:n lämpötilassa 47, 66 ja 75 %:n kuiva-ainepitoisuuksissa ja leikkausnopeuksilla $0,00232\text{--}1448 \text{ s}^{-1}$. Ei-Newtonmaista käyttäytymistä havaittiin kaikissa tutkituissa kuiva-ainepitoisuuksissa. Poikkeaminen Newtonmaisesta käyttäytymisestä kasvoi kuitenkin kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa ja se pieneni lämpötilan kasvaessa.

2.3.1 Lämpötilan ja kuiva-ainepitoisuuden vaikutus

Mustalipeän viskositeetti riippuu huomattavasti sekä lipeän lämpötilasta että kuiva-ainepitoisuudesta. Sulfaattiselluloosatehtaassa mustalipeän polttoa edeltävä lämpötila on yleensä 120–125 °C ja kuiva-ainepitoisuus välillä 70–75 %. Kyseisissä olosuhteissa mustalipeän keskimääräisen viskositeetin täytyy olla alle 400 mPa·s, jotta sen pumppaus olisi yleensä mahdollista.

Lämpötilasta riippuen mustalipeän viskositeetti voi vaihdella jopa $10^2\text{--}10^8$ -kertaisesti kuiva-ainepitoisuuden vaihdellessa välillä 20–80 % (*Wennberg* 1989, *Zaman ja Fricke* 1991, *Zaman* 1993). Vastaavasti viskositeetti voi pienentyä $10^2\text{--}10^6$ -kertaiseksi lämpötilan noustessa 40 °C:sta 140 °C:een. Koostumukseltaan mustalipeää voidaan pitää kiinteää, kolloidista orgaanista materiaalia ja liukoisia suoloja sisältävänä vesiliuoksena. Pienissä kuiva-ainepitoisuuksissa vesiliuos muodostaa jatkuvan faasin, mutta noin 50 %:n kuiva-ainepitoisuudessa orgaaninen materiaali muuttuu lämpötilasta riippuen kyseiseksi faasiksi (*Masse et al.* 1986). Tämä aiheuttaa muutoksen lipeän viskositeetin käyttäytymisessä siten, että arviolta 50 %:n kuiva-ainepitoisuuden jälkeen viskositeetti kasvaa selvästi nopeammin kuiva-ainepitoisuuden funktiona.

2.3.2 Lipeän kemiallisen koostumuksen vaikutus

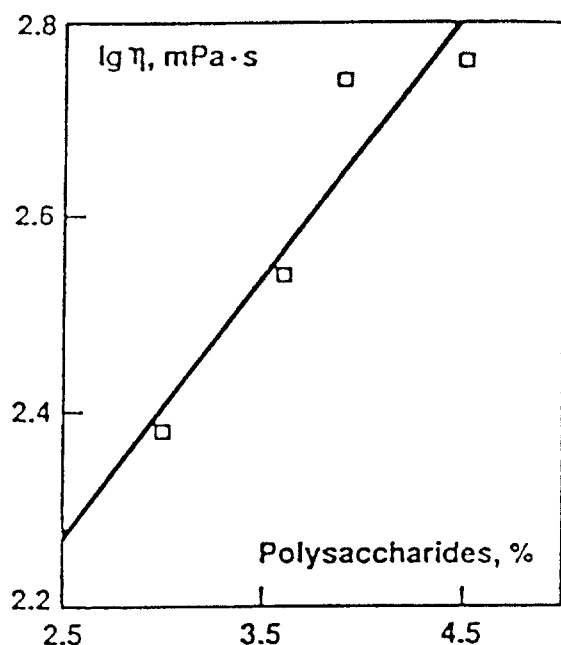
Mustalipeän eri aineosien viskositeettiin kohdistuvien vaikutusten ymmärtäminen on välttämätöntä, jotta pystytään ennakoimaan lipeän koostumuksen aiheuttamat vaihtelut viskositeettiin ja siten välttämään hankaluudet talteenotto-prosessissa sekä kehittämään menetelmiä, jotka pienentävät lipeän viskositeettiä.

Ligniini. – Mustalipeässä rakenteeltaan monimutkaisen ja heterogeenisen ligniinin on monessa yhteydessä arvioitu olevan huomattavin viskositeettiin vaikuttava aineosa. Tästä syystä mustalipeälle voidaan soveltaa polymeeriliuoksille ja polymeereille kehitettyjä teorioita etsittäessä yleistettäviä korrelaatioita mustalipeän viskositeetille kuiva-ainepitoisuuden, lämpötilan ja leikkausnopeuden funktiona (Zaman ja Fricke 1991, 1994, 1995). Ligniinin suurimolekyyllisen fraktion on havaittu vaikuttavan huomattavasti mustalipeän viskositeettiin (Söderhjelm 1986). Kyseisen suurimolekyyllisen aineksen poisto ultrasuodatuksella (käytetty kalvo 50 000 Da) on todettu pienentävän merkittävästi lipeän viskositeettiä (Söderhjelm 1986, Hill et al. 1988). Toisaalta kirjallisuudessa on myös esitetty tuloksia, joiden mukaan suurimolekyylinen ligniini ei korreloi selkeästi viskositeetin kanssa (Söderhjelm 1988a, 1989, Söderhjelm ja Sågfors 1992).

Polysakkaridit. – Koivumustalipeässä esiintyvien polysakkaridien (lähinnä ksylaani) on havaittu vaikuttavan merkittävästi vahvan sulfaattimustalipeän viskositeettiin (Söderhjelm et al. 1992). Tällöin polysakkaridien vaikutusta viskositeettiin on tutkittu sekä poistamalla saostuksella koivusulfaattilipeästä ksylaania huoneenlämpötilassa tai 5 °C:ssa että lisäämällä mäntymustalipeään ksylaania, jolloin todettiin vastaavasti selkeä viskositeetin aleneminen ja kasvu. Mustalipeän sisältämä ksylaani esiintyy pääasiassa vapaana polysakkaridina, mutta osittain myös ligniiniin kiinnittyneenä (Söderhjelm 1988a, Sjöström 1993). Pienetkin erot polysakkaridin rakenteessa voivat vaikuttaa huomattavasti lipeän viskositeettiin, joten vähäiset erot tehtaiden keitto-, pesu- ja haihdutusprosessissa saattavat olla tässä suhteessa merkittäviä. Logaritmisien viskositeetin ja polysakkaridipitoisuuden välillä on havaittu lineaarinen korrelaatio (kuva 2.13). Kyseisessä tutkimuksessa (Söderhjelm ja Sågfors 1994) ei kuitenkaan pystytty havaitsemaan polysakkaridien keskeisen vaikutusroolin takia vastaavan tyyppistä korrelaatiota suurimolekyyllisen ligniinin (yli 10 000 Da) ja viskositeetin välillä.

Polysakkaridit esiintyvät mustalipeässä suhteellisen pieninä (yleensä 3–5 % kuiva-aineesta) pitoisuuksina (Simonson 1963, 1965). Niiden huomattavan vaikutuksen viskositeettiin on ensisijaisesti esitetty johtuvan lineaarisista polymeerirakenteista, jotka muodostavat liuoksessa satunnaisia kimppuja. Sen sijaan liukoisten ligniinimolekyylien katsotaan esiintyvän lipeässä tiiveinä, pallomaisina ja vähän kitkaa aiheuttavina rakenteina (Morris et al. 1981), jotka poikkeavat tässä suhteessa niitä yleensä vähemmän taipuisista ja enemmän laajenneista hiilihydraattirakenteista.

Uuteaineet. – Mustalipeän uuteainepitoisuudella ei ole havaittu olevan merkityksellistä vaikutusta kotimaisten puulajien lipeän viskositeettiin (Söderhjelm ja Sågfors 1994). Tätä on tutkittu sekä poistamalla ennen keittoa uuteaineet puuhakkeesta että lisäämällä mäntyöljysaippuaa keittoliemeen.



Kuva 2.13. Polysakkaridipitoisuuden vaikutus havupuumustalipeän viskositeettiin lämpötilassa 115 °C (Söderhjelm ja Sågfors 1994).

Fig. 2.13. Effect of polysaccharide content on viscosity of kraft black liquor at temperature of 115 °C (Söderhjelm and Sågfors 1994).

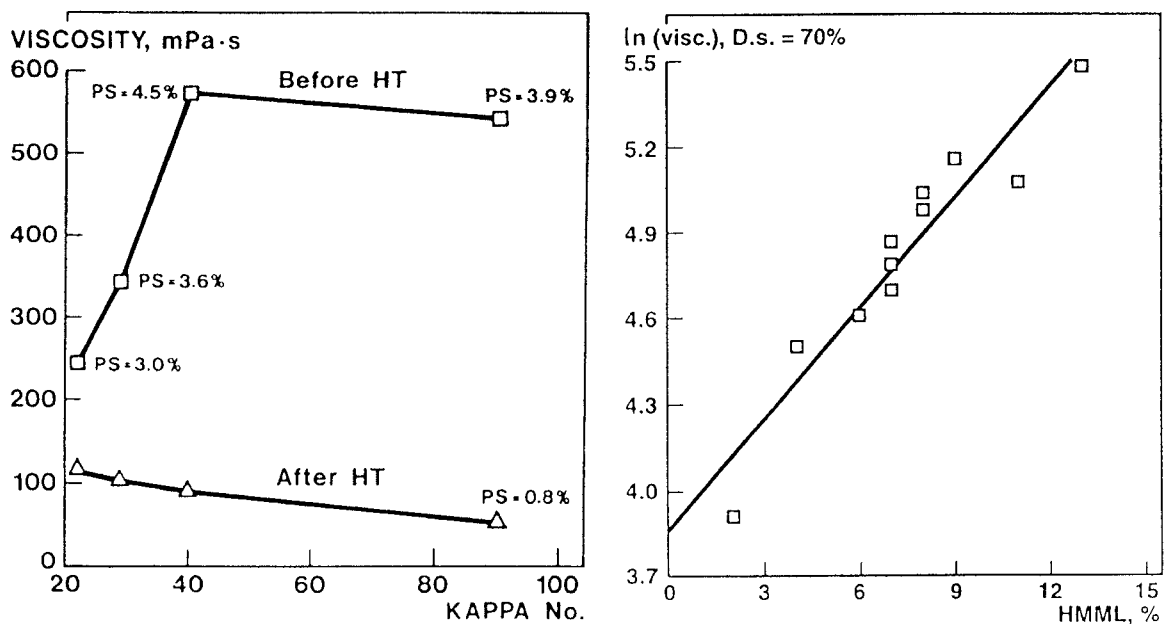
Epäorgaaninen aines. – Mustalipeässä jäljellä olevan tehollisen alkalin on havaittu korreloivan lipeän viskositeetin kanssa (Milanova ja Dorris 1990). Alkaliväkevyyden vaikutuksen viskositeettiin on havaittu riippuvan voimakkaasti ligniinin fenolisten hydroksyyliyhmiä dissosioitumisasteesta ja pH:n muutoksista johtuvasta ligniinin makromolekulaarisesta käyttäytymisestä (Lindström 1979, Woerner ja McCarthy 1988). Lisättäessä alkalia mustalipeään viskositeetti pienenee ainakin siihen pisteeseen asti, kunnes kaikki ioniryhmät ovat dissosioituneet (Milanova ja Dorris 1990). Lipeässä täytyy kuitenkin esiintyä tietyssä määrin vapaita hydroksyyliyhmiä viskositeetin minimoimiseksi. Tehollisen alkalin pitoisuuden 3 % kuiva-aineesta (Na_2O :na) on havaittu olevan riittävä estämään epätavalliset vaihtelut lipeän viskositeetissa (Söderhjelm 1988, Milanova ja Dorris 1990). Tehollisen alkalin ylittäessä arvon 5 % viskositeetti näyttäisi kasvavan lievästi alkalipitoisuutta edelleen lisättäessä. Eri tutkimuksissa saatujen tulosten tarkkaa vertailua kuitenkin vaikeuttaa tehollisen alkalin titrimetrisessä määrityksessä menetelmästä riippuvan ekvivalenttipisteen vaihtelu (pH-alueella 11,5–10,5; Wilson 1968, Milanova ja Dorris 1990).

Keiton delignifioitumisastetta kuvaavan massan kappaluvun on myös havaittu korreloivan mustalipeän viskositeetin kanssa (Söderhjelm 1986, Söderhjelm et al. 1992, Fricke 1996). Tällöin lipeän viskositeetin maksimiarvo on saavutettu kappalukuarvolla noin 50 (Söderhjelm 1986), jolloin ligniinin molekyylipainon on arveltu vaikuttavan viskositeettiin, koska bulkidelignifioitumisvaiheessa lipeään liukenevan ligniinin molekyylipaino on yleensä suurimmillaan. Lisäksi Zaman ja Fricke (1996) ovat havainneet kappaluvusta riippuvan viskositeettimaksimin, jonka arvo vaihtelee keiton tehollisen alkalin ja sulfiditeetin funktiona.

2.3.3 Viskositeettiä alentavat menetelmät

Mustalipeän viskositeetin alentamiseksi on erityisesti viimeisten vuosien aikana kehitetty useita toteutukseltaan toisistaan poikkeavia käsittelymenetelmiä. Yhteistä kyseisille menetelmille on kuitenkin niiden avulla tehostuva mustalipeän polton lämpötalous, soodakattilan kasvava kapasiteetti, merkittävästi vähenevät soodakattilan rikkidioksidipäästöt sekä korkeampi reduktioaste (Eneberg ja Tikka 1997). Nämä parannukset ovat seurausta mahdollisuudesta haihduttaa lämpökäsitellyt lipeät käsittelemättömiä lipeitä korkeampaan kuiva-ainepitoisuuteen. Viskositeettiä alentavista menetelmistä lämpökäsittely on jo käytössä eräissä sulfaattiselluloosatehtaissa, mutta muut mainituista menetelmistä ovat vasta teolliseen toteutukseen tähtäävällä kehittyasteella.

Lämpökäsittely. – Mustalipeän erityisesti yli keittolämpötilassa tapahtuvan käsittelyn tarkoituksena on aiheuttaa lipeän orgaanisten makromolekyylien pilkkoutumisen myötä lipeän viskositeetin pienenemistä. Havaintoja keiton jälkeisen lämpökäsittelyn lipeän viskositeettiä alentavasta vaikutuksesta on jo suhteellisen pitkältä aikajaksolta (Small ja Fricke 1985, Söderhjelm 1986, Kiiskilä ja Virkola 1987, Milanova 1988, Söderhjelm 1988, Söderhjelm et al. 1998). Lisäksi lämpötilan ja käsittelyajan vaikutuksen ohella on tutkittu NaOH- ja Na₂S-lisäysten vaikutusta lipeän viskositeettiin. Yleisesti on kuitenkin todettavissa, että käsittelyn kannalta edullinen tulos saavutetaan yleensä 180–190 °C:ssa reaktioajalla 15–30 min. Vaikutukset voidaan esittää yhteenvetomaisesti kuvien 2.14 ja 2.15 avulla, jolloin olosuhteet ovat olleet 190 °C ja 15 min. Viskositeetin alentuminen johtuu ensisijaisesti polysakkaridien purkautumisesta, mutta tässä tapauksessa pystytään myös havaitsemaan selkeä viskositeetin ja suurimolekyyllisen ligniiniaineksen välinen korrelaatio.



Kuvat 2.14 ja 2.15. Mäntysulfaattimustalipeän (115 °C, 70 % kuiva-aine) viskositeetin muutos kapalu-
paluvun funktiona (vas.) ja mäntysulfaattimustalipeän viskositeetin ja suurimolekyyllisen ligniini-
aineksen (HMML) välinen korrelaatio lipeän lämpökäsittelyn (190 °C, 15 min) jälkeen (oik.), Söder-
hjelm et al. (1998) mukaan. HT, lämpökäsittely; PS, polysakkaridipitoisuus (%) kuiva-aineessa.

Figs. 2.14 and 2.15. Effect of kappa number on viscosity of pine kraft black liquor (left), and corre-
lation between pine kraft black liquor (after heat treatment) with lignin content (Söderhj. et al. 1998).

Lämpökäsittelyn avulla voidaan kontrolloidusti pienentää mustalipeän viskositeettiä ilman suuria investointeja ja käsittely voidaan soveltaa sekä erä- että jatkuvatoimista keitintä käyttäviin selluloosatehtaisiin, mutta myös eri vaiheisiin haihdutusprosessissa (Eneberg ja Tikka 1997). Tapauksesta riippuen valitaan käsittelyyn taloudellisin lämmitysmenetelmä, joka voi olla esimerkiksi suora tai epäsuora höyrylämmitys tai sähkölämmitys.

Lipeän hapetus. – Käsiteltäessä lipeää happea sisältävällä kaasulla mustalipeän komponentit hapettuvat, jolloin samalla kyseisten eksotermisten reaktioiden seurauksena lipeän lämpötila nousee (Mullen 1994, Porter et al. 1998). Käsittelyssä käytettävä kaasu voi olla ilmaa, rikastettua ilmaa tai puhdasta happea ja hapettumisastetta säädetään mustalipeään sekoitettavan kaasun määrän, käsittelyajan ja sekoitusnopeuden avulla. Tärkein raportoitu reaktio on mustalipeän sisältämän sulfidin hapettuminen pääasiassa tiosulfaatiksi. Tyypillinen käsittelyaika vaihtelee 1–2 minuutista viiteen minuuttiin (175–205 °C), jolloin sopivalla sekoituksella jopa 99 % sulfidista hapettuu tiosulfaatiksi. Lipeän liiallinen hapettuminen saattaa kuitenkin aiheuttaa viskositeetin kasvamista (Hermans 1984). Reaktiota täytyy myös kontrolloida siten, että lipeän pH pysyy tasolla, jolla ligniinin hydrofiiliset ryhmät ovat ionisoituneessa tilassa. Lipeän viskositeetin todetaan pienenevän suurimolekyyllisen ligniinin hajoamisen seurauksena. Käsittelyajan ja lämpötilan vaikutukset vaihtelevat eri mustalipeiden välillä, mutta pitempi reaktioaika ja korkeampi lämpötila johtavat tehostuneeseen viskositeetin pienene-miseen useimmilla lipeillä. Mustalipeän hapetuksen avulla lipeän lämpötilan nostamiseen ja siten viskositeetin alentamiseen tarvittava lämpö tuotetaan tässä tapauksessa lipeän kompo-nenttien hapettamisen avulla, eikä esimerkiksi suoran tai epäsuoran höyrytyksen tai sähkö-lämmityksen avulla.

Ultrasuodatus. – Ligniinin suurimolekyyllisen fraktion poistamista mustalipeästä ultrasuoda-tuksen avulla on tutkittu lipeän viskositeetin pienentämiseksi (Hillis et al. 1988). Kyseisessä tutkimuksessa käytettiin sekamustalipeää (lehtipuu/havupuu, 70/30) sekä teollisia havupuu- ja lehtipuumustalipeitä. Kaikkien tutkittujen lipeiden ligniinin keskimääräinen molekyylipaino pieneni selvästi ultrasuodatuksessa, käytettäessä molekyylipainon 50 000 Da erottelvaa kal-voa, mikä alensi huomattavasti mustalipeiden viskositeetteja. Teollista sovellusta ajatellen ultrasuodatuksen yhteydessä mustalipeästä erottuvan suurimolekyyllisen ligniiniaineksen kä-sittely ja hyödyntäminen sekä suodatinkalvojen likaantuminen ovat kuitenkin ultrasuodatuk-seen perustuvan menetelmän keskeisiä ongelmia.

Apuaineiden käyttö. – Korkeakuiva-aineisen mustalipeän viskositeettiä voidaan pienentää sekoittamalla lipeään tarkoitukseen sopivaa kemikaalia, joita erityisesti edustavat tietyt ety-leeniglykolit, kuten mono- ja dietyleeniglykolin sekä toisaalta mono-, di- ja trietyleeniglyko-lin seokset (Berksoy ja Boluk 1996). Sulfaattiselluloosatehtaassa apuaine voidaan lisätä mus-talipeään monessa eri haihdutusprosessin vaiheessa. Lisäämällä apuaine mustalipeään mah-dollisimman aikaisessa vaiheessa viskositeetin alenemisesta saadaan kuitenkin suurin hyöty, koska lämmön siirtyminen haihduttimilla ja lipeän pumppausominaisuudet paranevat.

Korkeakuiva-aineisen mustalipeän viskositeetin pienentämiseksi voidaan lipeään lisätä myös esim. tiosyanaattisuoloja, kuten natrium-, ammonium-, kalium- ja guanidiinitiosyanaattia (Roberts et al. 1996a, 1996b). Mustalipeän kaltaisessa vesiliuoksessa esiintyy monimutkaisia vuorovaikutuksia veden, polymeeristen komponenttien, kuten ligniinin ja polysakkaridien sekä suolojen välillä. Suolan lisäys vaikuttaa polymeerien liukoisuuteen ja muuttaa siten huo-

mattavasti liuoksen viskositeettiä (Conway 1981). Kaikkien neljän tiösyaanaattisuolan todettiin aiheuttavan 1 M väkevyydessä merkittävää mustalipeän viskositeetin pienenemistä, jolloin natriumtiösyaanaatin vaikutus osoittautui alhaisimmaksi ja guanidiinitiösyaanaatin suurimmaksi. Suolojen vaikutus tehostui lipeän kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa, kun lipeitä tutkittiin 62–76 %:n kuiva-ainepitoisuuksissa.

2.4 Mustalipeän polttokäyttäytyminen

2.4.1 Yleistä

Mustalipeä ruiskutetaan haihdutuksen jälkeen noin kiehumislämpötilassaan soodakattilan tulipesään ja poltetaan mahdollisimman tehokkaasti keittokemikaalien osittaiseksi regeneroimiseksi ja lämpöenergian tuottamiseksi (Hupa ja Hyöty 1995, Adams 1997). Mustalipeän poltolla on ratkaiseva merkitys koko selluloosatehtaan toiminnalle, minkä takia soodakattilan häiriötön toiminta edellyttää lipeän ominaisuuksien hyvää tuntemista. Tämä on osaltaan edistänyt myös asiaan liittyvien määritysmenetelmien kehittymistä ja yhdenmukaistumista.

Silmiinpistävin lipeän muista perinteisistä polttoaineista poikkeava ominaisuus on lipeän sisältämän veden (10–35 %) ja epäorgaanisen aineen (30–40 % kuiva-ainesta) suuri määrä (Hupa ja Hyöty 1995, Moilanen et al. 1995). Tämän takia mustalipeän karakterisointi onkin kohdistunut perinteisesti kuiva-ainemääritysten lisäksi epäorgaanisen ainejakeen koostumus-selvityksiin ja lipeän lämpöarvon määrittämiseen (Adams 1997, Frederick 1997, Niemelä ja Alén 1999). Sen sijaan orgaanisen ainejakeen koostumusta selventäviä analyysejä ei ole pidetty orgaanisen aineen yleisen polttoaineluonteen takia kovin merkityksellisinä. Nykyisin on kuitenkin havaittu, että erityisesti lipeän sisältämällä orgaanisilla pääaineryhmillä on oma luonteenomainen vaikutuksensa moniin lipeän polttotapahtuman yhteydessä havaittaviin ilmi-öihin. Tämän takia lipeiden orgaanisen aineen karakterisointi (Sjöström 1993, Söderhjelm ja Hausalo 1996, Niemelä ja Alén 1999) on monissa yhteyksissä noussut erääksi keskeiseksi kysymykseksi. Lisäksi on todettava, että Hupa (1997) on esittänyt kattavan yleiskatsauksen soodakattilan kemiasta, jossa päähuomio kuitenkin on epäorgaanisten yhdisteiden käyttäyty-misessä.

Perinteiset lipeäanalyysit ovat varsin pitkälti standardoituja, mutta erityisesti orgaanisen aineen kemiallisen rakenteen selvittämiseen tähtäävät ja sellaisenaan varsin työläät menetelmät eivät vielä ole saavuttaneet rutiinitasoa. Yksittäisten tutkimusryhmien ohella menetelmien testausta ja kehittämistä tekevät eri puunjalostusalan järjestöt ja tutkimuslaitokset, joita ovat mm. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI), Canadian Pulp and Paper Association – Technical Section (CPPA), Scandinavian Pulp, Paper, and Board – Testing Committee (SCAN), Keskuslaboratorio (KCL) ja Skogsindustrins Tekniska Forskningsinstitut (STFI).

Mustalipeä on merkittävä kansallinen raaka-aine erityisesti niissä maissa, joilla on voimakas selluloosan tuotanto. Esimerkiksi Suomen vuotuisessa sulfaattimassatuotannossa (vuonna 1998 6,7 milj. tonnia; Anon. 1999) syntyy mustalipeän orgaanista ainetta noin 6,1 milj. tonnia. Mustalipeällä ja kuorella voidaan uudessa tehtaassa tuottaa noin 15 GJ/massatonni prosessilämpöä ja noin 3800 MJ/massatonni sähköä (Vakkilainen 1995). Tehdaskohtaiset erot

ovat kuitenkin huomattavat ja parhaimpien valkaistua sulfaattiselluloosaa valmistavien tehtaiden vuosikeskiarvot lienevät vastaavasti luokkaa 11 GJ/massatonni ja 2700 MJ/massatonni. Mustalipeää voidaan pitää myös yhtenä suuremmista teollisista tuotteista maailmassa, jolloin sitä tuotetaan ja poltetaan vuosittain vahvalipeänä noin 200 milj. tonnia (Hupa ja Hyöty 1995). Soodakattiloita lasketaan olevan maailmassa noin 700.

2.4.2 Mittausmenetelmät

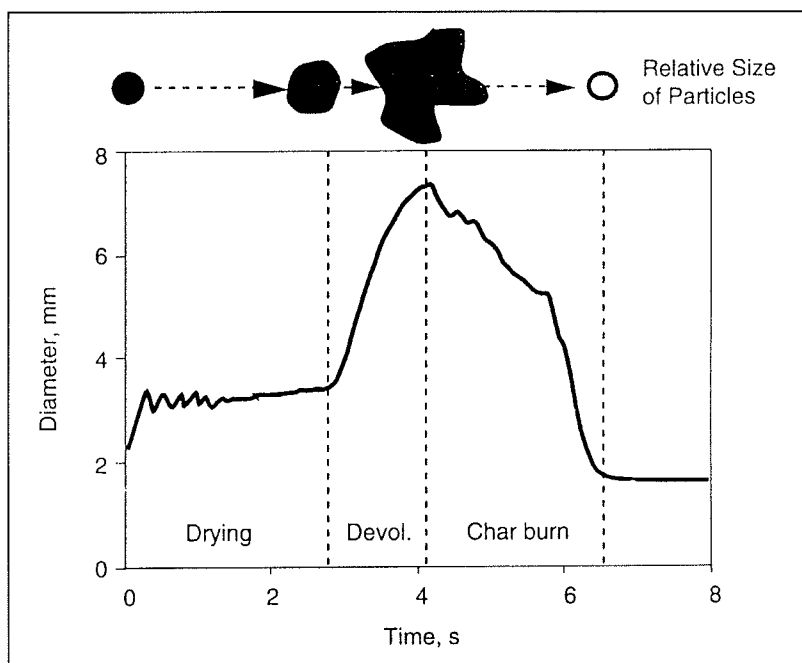
Soodakattila on keittokemikaalien talteenotto-prosessin tärkein ja kallein komponentti, minkä takia se on ollut vilkkaan tutkimuksen ja kehityksen kohteena. Tutkimuksen yhteydessä voimistui erityisesti 1980-luvun alkupuolella yksittäisten mustalipeäpisaroiden polttokäyttäytymiseen liittyvä laboratoriomitan selvitystyö. Mustalipeän polttokäyttäytymisen tutkiminen laboratoriomitan laitteilla ja menetelmillä selvittää palamisen fysiikan ja kemian perusteita sekä antaa tarpeellista lähtötietoa tulipesässä tapahtuvien prosessien ymmärtämiseksi ja mallintamiseksi (Aho ja Saastamoinen 1995). Pienissä laitteissa koeparametrit ovat helpommin hallittavissa, jolloin eri tekijöiden vaikutus mustalipeän poltto-ominaisuuksiin ja käyttäytymiseen on todennettavissa. Tällöin on kuitenkin aina muistettava, etteivät laboratoriomitan tutkimuslaitteet vastaa täysin täysimittaisten kattiloiden tulipesiä, joissa vallitsevaa lämpötilaa ja kaasukoostumusta niissä jäljitetään. Useiden laitetyyppien takia kirjallisuustulokset saattavat myös olla vaikeasti toisiinsa verrattavia.

Maailmanlaajuisesti useilla laboratorioilla on käytössä mustalipeän polttokäyttäytymiseen soveltuvia laitteita, joita voidaan käyttää myös paineistettuina ja joiden kaasuympäristöä voidaan tarvittaessa muuttaa. Kyseisiin laitteisiin kuuluvat mm. flash-pyrolysaattorit (verkkopyrolysaattorit), termovaa'at, pudotusputkiuunit sekä yksittäisten pisaroiden tarkkailuun soveltuvat uunit, joissa tapahtumaa tarkkaillaan usein videokameran avulla (Aho ja Saastamoinen 1995, Whitty et al. 1997, Saviharju et al. 1998). Erityisesti jälkimmäisen menetelmän (Björkman 1968, Hupa et al. 1987, Frederick et al. 1991, Frederick ja Hupa 1994, Whitty et al. 1997) avulla on pystytty osoittamaan monia merkittäviä havaintoja ja tässä yhteydessä esitetyt tulokset mustalipeän orgaanisen materiaalin käyttäytymisestä polttotapahtumassa pohjautuvan myös suurelta osin kyseisellä Åbo Akademin kehittämällä menetelmällä saatuihin tuloksiin.

2.4.3 Mustalipeäpisan palamisvaiheet

Mustalipeän palamisessa on havaittavissa samat vaiheet kuin monilla muilla orgaanisilla materiaaleilla, kuten puulla, kivihiilellä, turpeella, muoveilla ja jossain määrin polttoöljyllä. Mustalipeän erikoisominaisuudet (suuri veden ja epäorgaanisen aineksen määrät) aiheuttavat kuitenkin lipeän palamiskäyttäytymiseen sille ominaisia piirteitä. Edellä mainitun yksittäisten lipeäpisaroiden laboratoriopolttotutkimukset (Hupa ja Hyöty 1995, Frederick ja Hupa 1997) ovat selvittäneet merkittävästi lipeäpisan palamiskäyttäytymiseen liittyvien ilmiöiden taustaa. Kokeissa kuiva-ainepitoisuudeltaan noin 60 %:sta lipeää (pisarahalkaisija 1,5–2,5 mm) poltetaan useimmiten 800 °C:ssa normaali-ilmakehässä. Tällöin pisan käyttäytymisessä havaitaan erityyppisiä palamisvaiheita (kuva 2.16), joiden kesto aika pystytään havaitsemaan jälkeinpäin polttotapahtuman yhteydessä kuvatulta videofilmiltä. Nämä vaiheet ovat: kuivuminen, haihtuvien kaasujen muodostuminen (pyrolyysi) ja niiden palaminen, sekä kiinteän hiili-

pohjaisen jäännöksen (koxsin) palaminen. Palamisen eteneminen vaiheesta toiseen ei kuitenkaan ole täysin yksiselitteistä, vaan vaiheet menevät vähäisessä määrin päällekkäin, mikä vaikeuttaa osaltaan tulosten tulkintaa.



Kuva 2.16. Sulfaattimustalipeäpisanan (kuiva-ainepitoisuus 60 %) polttotapahtumassa (800 °C) yleisesti havaittavat vaiheet ja niiden kestot sekä pisarahalkaisijan muuttuminen kyseisissä vaiheissa (Hupa et al. 1987, Frederick ja Hupa 1997).

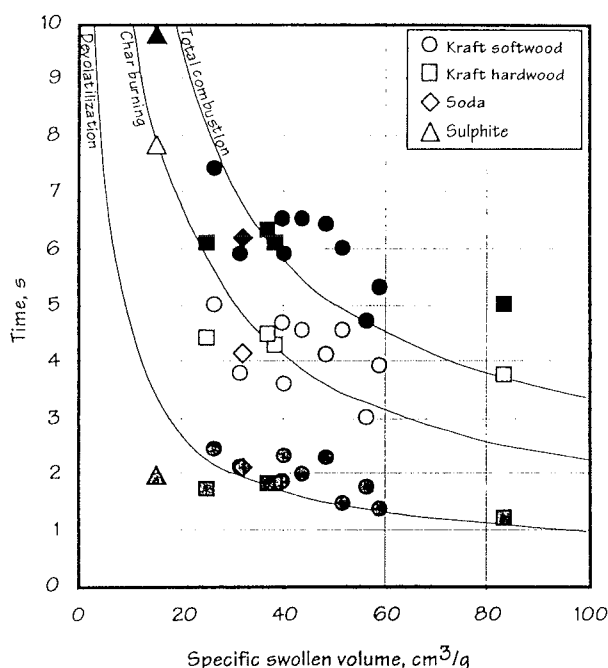
Fig. 2.16. Combustion of a black liquor droplet (Hupa et al. 1987, Frederick and Hupa 1997).

Pisara paisuu nopeasti halkaisijaltaan noin 1,5-kertaiseksi kuivumisen yhteydessä, minkä jälkeen sen koko pysyy lähes vakiona syttymiseensä saakka (Hupa ja Hyöty 1995). Pisanan lämpötila jatkaa nousuaan kuivumisvaiheen loppua kohti, jonka vaihtuminen pyrolyysivaiheeseen riippuu ensisijaisesti pisanan koosta ja polttolämpötilasta. Lämpötilan noustua yli 200 °C:n alkaa pisanan orgaaninen aines hajota, jolloin vapautuu mm. hiilen oksideja, vesihöyryä, vetyä, metaania ja muita hiilivetyjä, tervaa, rikkivetyä sekä merkaptaneja (Kubes 1984, Söderhjelm et al. 1989). Haihtuvat kaasut syttyvät palamaan keltaisella liekillä ja kyseinen pyrolyysivaihe päättyy liekin hävitessä. Vaiheen aikana pisara myös paisuu (ns. ominaispaisunta) kullekin lipeälle tyypillisellä tavalla. Viimeisenä palamisvaiheena esiintyy koxsin palaminen, jolloin ei enää havaita näkyvää liekkiä ja pisanan halkaisija pienenee nopeasti. Tämä vaihe päättyy, kun jäljellä oleva kiinteä jäännös sulaa ja hapettuu. Kuivumisvaiheen jälkeen lämpötila on noin 300 °C ja pyrolyysin jälkeen noin 800 °C (Hupa ja Hyöty 1995). Koxsin palamisen yhteydessä lämpötila saattaa nousta tasolle 1200 °C.

2.4.4 Mustalipeiden väliset erot

Eri sulfaattitehtaissa muodostuvat lipeät saattavat käyttäytyä polttotapahtumassa suhteellisen poikkeavasti, vaikka ne olisivat peräisin samasta puuraaka-aineesta (Hupa ja Hyöty 1995). Tämä on erityisesti nähtävissä laboratoriomitan kokeissa tarkastelemalla lipeiden välisiä ominaispaisuntaeroja. Koska pyrolyysipaisuminen vaikuttaa voimakkaasti paitsi pisanan palamisaikoihin myös sen lentorataan tulipesän kaasuvirrassa, kyseisillä eroilla on suuri merkitys kat-

tiloiden käytön kannalta. Eri lipeitten käyttäytyminen soodakattilan tulipesäolosuhteissa on kuitenkin usein niin erilainen, että niiden poltto edellyttää varsin erilaisia ilmansyöttö- ja lipeänruiskutusratkaisuja. Laajoja tutkimuksia eri lipeiden keskinäiseksi vertaamiseksi on tehty erityisesti viime vuosikymmenen aikana (Whitty et al. 1997, Forssén et al. 1998). Kuvassa 2.17 on esitetty esimerkkejä erilaisten tehdaslipeiden polttokäyttäytymisestä.



Kuva 2.17. Lipeiden polttovaiheiden kestot vs. ominaispaisunta 700 °C:ssa normaali-ilmanpaineessa (Whitty et al. 1997, Forssén et al. 1998). Mustat symbolit ilmaisevat kokonaispolttoaikaa, valkoiset koksien palamisaikaa ja harmaat pyrolyysiaikaa.

Fig. 2.17. Duration of combustion stages of black liquors, as a function of specific swollen volumes (Whitty et al. 1997, Forssén et al. 1998).

Soodakattilan mallitukseen tähtääviä tutkimuksia on myös tehty merkittävässä määrin (Eskola et al. 1998, Grace et al. 1998, McKeough et al. 1998, McKeough ja Vakkilainen 1998). Samoin on selvitetty savukaasujen päästöjä, kuten rikki-, pöly- ja typpipäästöjä, joille asetetaan uusien soodakattiloiden osalta entisestään kiristettyjä päästörajoja. Erityisesti on selvitetty perusteellisesti mustalipeätyypin käyttäytyminen poltossa (Kymäläinen et al. 1998).

2.4.5 Lipeäkomponenttien ja poltto-ominaisuuksien välinen korrelaatio

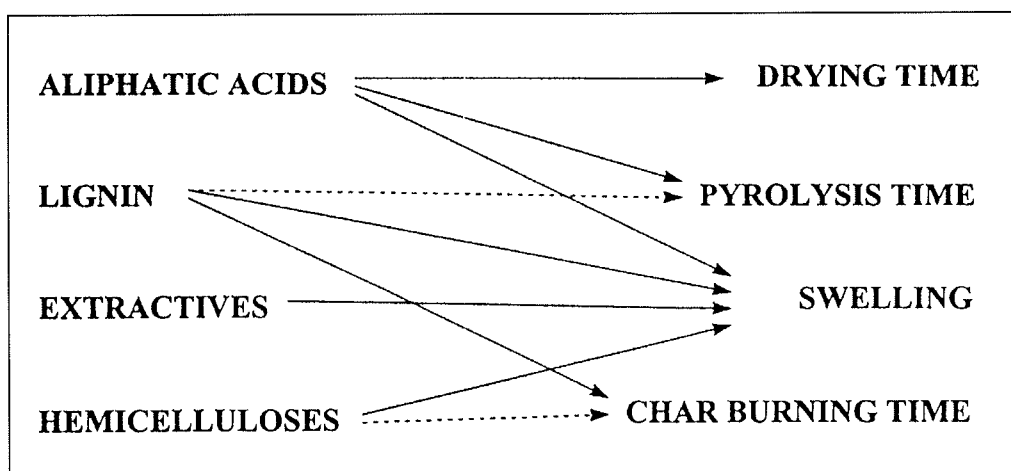
Laboratoriomittan polttokokeilla on pystytty valaisemaan lipeän orgaanisten pääkomponenttien (ligniini, alifaattiset karboksyylihapot, hemiselluloosat ja uuteaineet) ja poltto-ominaisuuksien välisiä yhteyksiä. Mielenkiinto on kohdistunut erityisesti ominaispaisuntaan (Miller et al. 1986, Milanova 1988, Frederick et al. 1991, Alén et al. 1992, Alén 1994, Frederick ja Hupa 1994, Alén 1998a), mutta on myös tutkittu lipeiden muuta polttokäyttäytymistä (Noopila et al. 1991, Alén et al. 1992, Alén 1998b, Alén et al. 1998, Alén ja Siistonen 1998). Lisäksi on selvitetty mm. polysakkaridipitoisuuden vaikutusta ominaispaisuntaan lämpökäsittelyillä mustalipeillä (Vakkilainen et al. 1998).

Tulosten perusteella voidaan todeta, että tavallisesti konventionaalisessa sulfaattikeitossa:

- Mäntylipoiden palamisaika on pitempi kuin koivulipoiden.
- Koivulipeät paisuvat mäntylipeitä enemmän.
- Uuteaineet pienentävät paisumista.
- Hemiselluloosat lisäävät paisumista.
- Suuri jäännösalkalipitoisuus indikoi voimakasta paisumista.

Samoin voidaan todeta konventionaalisen sulfaattikeiton osalta, että lipeän kokonaispalamisaika (pyrolyysiaika + koksen palamisaika) lyhenee ja toisaalta paisuminen kasvaa delignifioitumisen edetessä. Kyseistä havaintoa on käytetty mm. hyväksi testatessa laboratoriomittan lipeillä menetelmää, jonka avulla voidaan ennustaa lipeän polttokäyttäytyminen analysoimalla delignifioinnin kuluessa systemaattisesti muodostuvia liukoisia yhdisteitä (Alén 1997).

Yhteenvetona mustalipeän aineosien ja lipeän poltto-ominaisuuksien välisistä korrelaatioista esitetään kuva 2.18. Kuvaa tarkasteltaessa on ajateltava kulloinkin esillä olevan aineosan suhteellisen pitoisuuden kasvun lipeän kuiva-aineessa korostavan esitettyä ominaisuutta. Näin alifaattisten hydroksihappojen pitoisuudella on suuri merkitys kuivumisaikaan, koska ne pysyvät sitomaan vetysidosten välityksellä vesimolekyyliä. Samoin hapot vaikuttavat pyrolyysiaikaan ja paisuntaan, koska ne hajoavat termokemiallisesti helpommin kuin ligniini muodostaen helposti haihtuvia aineosia (Alén et al. 1995). Ligniini sisältää puolestaan runsaasti aromaattisia rakenneosia, jotka sen alifaattisen rakenneosan purkautumisen jälkeen muodostavat luonnollisen lähtömateriaalin koksille. Toisaalta ligniinillä (erityisesti molekyylijakeella 3500–5000 Da) näyttäisi olevan paisumisen kannalta suuri merkitys. Kyseinen aines soveltuu todennäköisesti hyvin muodostamaan hemiselluloosajakeiden kanssa pisaralle eräänlaisen kuoren, joka pyrkii hidastamaan ensisijaisesti hapoista vapautuvia yhdisteitä. Uuteaineiden paisuntaa alentava vaikutus perustuu sen lipeäpisaralle aiheuttamiin pintakemiallisiin vaikutuksiin.



Kuva 2.18. Mustalipeiden pääkomponenttien ja lipeän poltto-ominaisuuksien välisiä korrelaatioita (Alén 1998b). Täysiviiva esittää merkittävää ja katkoviiva vähäistä korrelaatiota.

Fig. 2.18. Simplified correlations between main constituents of black liquor with its combustion properties (Alén 1998b).

2.5 Mustalipeän koostumuksen viimeaikaiset muutokset

Mustalipeän koostumuksessa on viime vuosina voitu havaita eritasoisia muutoksia, joita on aiheutunut lähinnä keitossa ja happivaiheessa tapahtuneista muutoksista (vrt. luku 2.6 ja siinä kuva 2.25), keittomenetelmien muutoksista ja erilaisista lipeäkytkennöistä, pyrkimyksestä yhä korkeampaan kuiva-ainepitoisuuteen, sekä kiertojen sulkemiseen tai vedenkäytön vähentämiseen tähdänneistä prosessimuutoksista (vrt. Vakkilainen et al. 1996). Eräitä todettuja tai ennustettavissa olevia muutoksia on esitetty taulukossa 2.6.

Taulukko 2.6. Mustalipeäominaisuuksien muutoksia (Vakkilainen et al. 1996).

Table 2.6. Development of black liquor properties (Vakkilainen et al. 1996).

Property	1982	1992	2002
Liquor dry solids, kgds/tpulp	1700	1680	1780
Sulfidity, $\text{Na}_2\text{S}/(\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH})$	42	45	41
Black liquor HHV, MJ/kgds	15.0	13.9	13.0
Liquor dry solids, %	64	72	80
Elemental analysis, m-%			
C	36.4	34	31.6
H	3.75	3.5	3.4
N	0.1	0.1	0.1
Na	18	18.4	19.8
S	5.4	5.9	6
Cl	0.2	0.4	0.8
K	0.75	1.0	1.8
Cl/(Na+K), mol-%	0.70	1.37	2.49
K/(Na+K), mol-%	2.39	3.10	5.07
Net heat to furnace, kW/kgds	13600	12250	11200
Combustion air ¹⁾ required, m ³ n/kgds	4.1	3.7	3.4
Flue gas ¹⁾ produced, m ³ n/kgds	4.9	4.3	3.9

¹⁾at air ratio 1.2

Lipeän lämpöarvon lasku ja kohoavat kalium- ja klooripitoisuudet liittyvät kiinteästi vedenkäytön vähentämiseen ja lämpöarvoltaan vähäisen valkaisuodosten kuiva-aineen (konsentraatin) lisäykseen. Viime vuosina onkin julkaistu runsaasti tutkimuksia, joissa on selvitetty tällaisten valkaisuodosten konsentraattien vaikutusta mustalipeän koostumukseen (rajallisesti) sekä polttokäyttämiseen (esim. Nichols et al. 1992, Warnqvist et al. 1995, Söderhjelm 1996, Ledung 1997, Ledung ja Ulmgren 1997, Kiiskilä 1998). Näissä ja lukuisissa muissa töissä on koostumukseen liittyvissä kysymyksissä luonnollisesti kiinnitetty päähuomio eri vierasaineisiin, kuten kaliumiin, klooriin, kalsiumiin, piihin ja alumiiniin, sekä esimerkiksi orgaanisen ja epäorgaanisen kokonaismateriaalin suhteeseen. Yksityiskohtaisia selvityksiä orgaanisen materiaalin koostumuksen muutoksista ei tiettävästi ole julkaistu, eikä tätä kysymystä voida pitää merkittävänä. Kuten luvussa 2.7 kuvataan, on valkaisuodosten mukana tuleva orgaaninen materiaali pääasiassa pienimolekyylistä hiilihydraatti- ja ligniiniperäistä ainesta, jonka ei tiedetä aiheuttavan erityisiä ongelmia.

Esimerkiksi Ledung ja Ulmgren (1997) tutkivat taulukoiden 2.7 ja 2.8 mukaista mustalipeä-valkaisusuodossysteemiä (valkaisusuodosten lisäyksen jälkeen lipeät konsentroidiin 60–65 % kuiva-ainepitoisuuteen).

Taulukot 2.7 ja 2.8. Ledungin ja Ulmgrenin (1997) käyttämät mustalipeä-suodossysteemit.

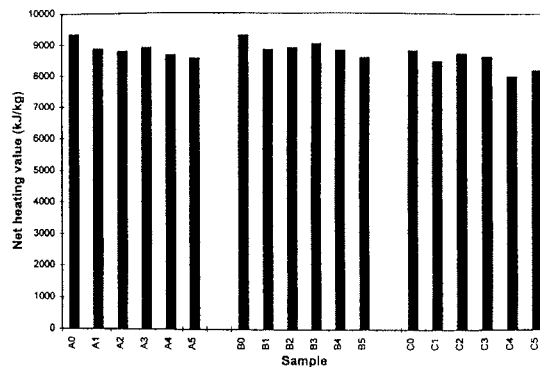
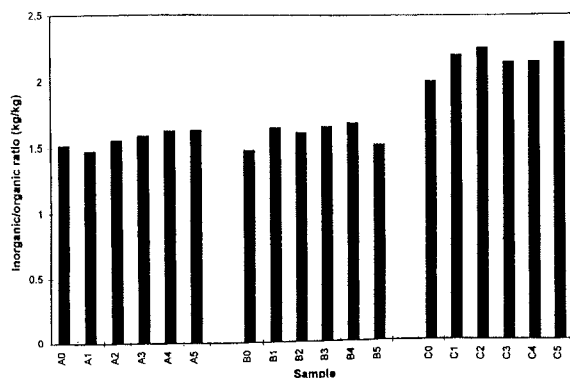
Tables 2.7 and 2.8. Black liquor systems studied by Ledung and Ulmgren (1997).

Mill	Digestion process	Wood type	Initial dry solids content
A	Kraft batch	Scandinavian spruce	17.0 (%)
B	Kraft continuous	Scandinavian pine	17.5
C	Kraft continuous	Scandinavian birch	20.9

Sample name	Black liquor proportion(%)	P-filtrate proportion (%)	Q-filtrate proportion (%)	Dry solids content after mixing (%)
A0	100	0	0	17.0
A1	97.5	2.5	0	15.2
A2	93	7	0	12.8
A3	99	0	1	15.0
A4	97	0	3	12.5
A5	90	7	3	10.1
B0	100	0	0	17.5
B1	97.5	2.5	0	15.7
B2	93	7	0	13.1
B3	99	0	1	15.5
B4	97	0	3	12.6
B5	90	7	3	10.4
C0	100	0	0	20.9
C1	98	2	0	18.7
C2	94	6	0	15.5
C3	99	0	1	18.4
C4	98	0	2	15.0
C5	92	6	2	12.2

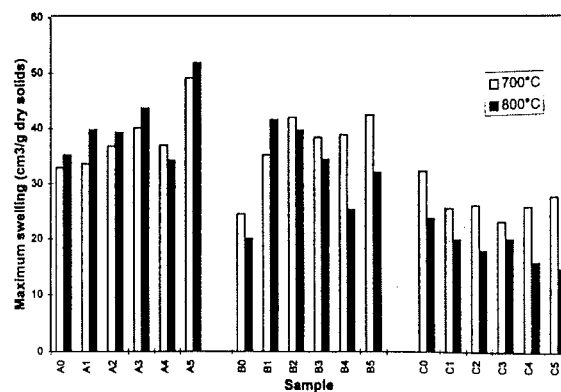
Vaikka suodoksilla olikin lipeän koostumukseen ja tiettyihin ominaisuuksiin odotusten mukaiset vaikutukset (esim. kuvat 2.19 ja 2.20), ei lisäyksillä kuitenkaan ollut merkittävää vaikutusta lipeän polttokäyttäytymiseen (esim. kuvat 2.21 ja 2.22). Vastaavia tuloksia on saatu useissa muissakin selvityksissä.

Jossain määrin yllättävää ja muista poikkeavaa oli kuitenkin Ledungin (1997) raportoima tulos, jonka mukaan valkaisusuodokset voisivat lisätä mustalipeän viskositeettia varsin huomattavastikin.



Kuvat 2.19 ja 2.20. Eri mustalipeäsystemien (taulukot 2.7 ja 2.8) epäorgaaninen/TOC-suhteet (vas.) ja lämpöarvot (oik.).

Figs. 2.19 and 2.20. The inorganic/TOC ratios (left) and net heating values (right) for the different black liquor systems (cf. Tables 2.7 and 2.8).



Figs. 2.21 and 2.22. Total combustion time (left) and maximum swelling during the devolatilization (right) for the different black liquor systems (*cf.* Tables 2.7 and 2.8).

Eräässä toisessa tutkimuksessa Nichols et al. (1992) osoittivat, ettei kohtuullinen määrä klooria runsaasti sisältävää suodosskonsentraattia vaikuta ratkaisevasti mustaliipeän poltto-ominaisuuksiin (taulukko 2.9 ja kuvat 2.23 ja 2.24), vaikka itse polttoliipeän koostumuksessa voi tapahtua eräitä merkittäviäkin muutoksia.

% Concentrate added to Black Liquor	Char burning time, s
0	8.5
5	9.0
10	8.5
25	8.0
30	12.0
35	19.0
50	42.0

A line graph with open circle markers showing the relationship between the percentage of concentrate added to black liquor and the resulting swollen volume. The x-axis represents the percentage of concentrate added, ranging from 0 to 100. The y-axis represents the swollen volume in cc/g, ranging from 0 to 70. The curve starts at approximately 52 cc/g for 0% concentrate, rises to a peak of about 70 cc/g at 20% concentrate, then drops sharply to about 26 cc/g at 35% concentrate, and finally levels off at approximately 8 cc/g for 50% and higher concentrations.

% Concentrate added to Black Liquor	Swollen volume, cc/g
0	52
5	53
10	66
15	69
20	70
25	67
30	53
35	26
40	12
45	10
50	7
75	7
100	9

% Concentrate added to Black Liquor

Lukuisista muista kirjallisuudessa kuvatuista esimerkeistä voidaan viitata Warnqvistin et al. (1995) esittämiin tapauksiin, joista taulukon 2.10 mukainen esimerkki osoittaa kiertojen sulkemisen juuri lisäävän lipeän epäorgaanista kuormaa ja täten alentavan sen lämpöarvoa.

Taulukko 2.10. Eräs tapaus vesikiertojen sulkemisen vaikutuksesta mustalipeän koostumukseen (Warnqvist et al. 1995).

Table 2.10. North American case study mill: dry solids loading on recovery boiler (Warnqvist et al. 1995).

<u>Item</u>	<u>Unit</u>	<u>Open Mill</u>	<u>Closed-Cycle</u>
Kappa No.	Cook/Oxygen	29/18	20/10
Organics	kg/ADt	1155	1180
Inorganics	kg/ADt	705	765
Total Solids	kg/ADt	1860	1945
+ BL. Organics	kg/ADt	-	20
+ BL. Inorganics	kg/ADt	-	45
Total Solids to R.B.	kg/ADt	1860	2010
Heat Value	GJ/t BLS	15.5	14.9

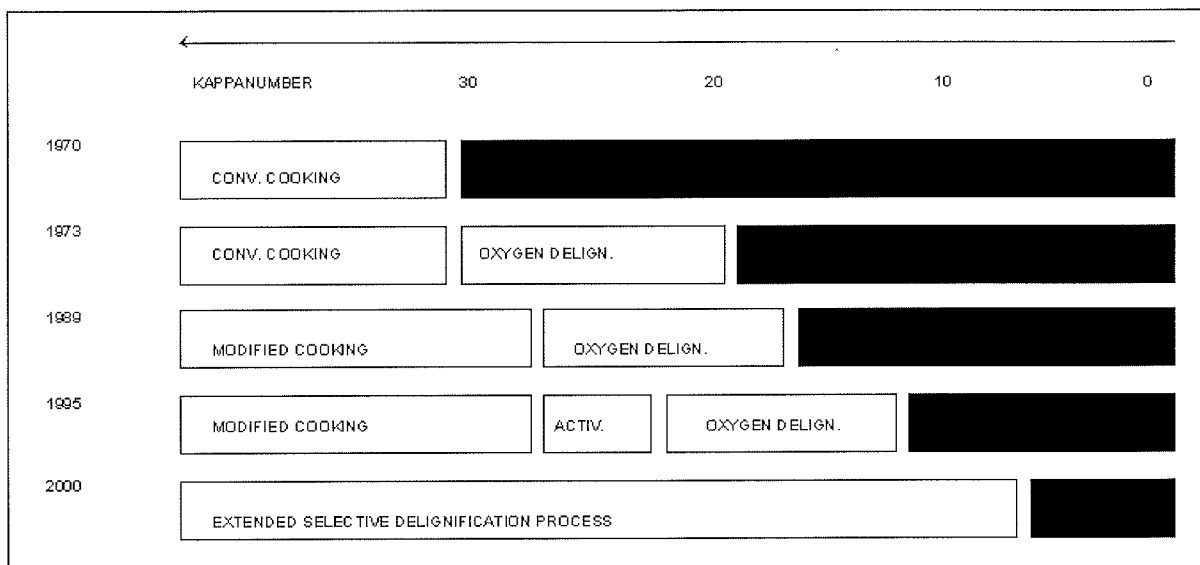
Esimerkiksi Keskuslaboratoriossa on eri yhteyksissä tutkittu lukuisia eri keittomenetelmillä tuotettuja (ja eri vaiheista otettuja) mustalipeitä. Erilaisista tehdaskohtaisista eroista aiheutuvista poikkeamista huolimatta on lipeiden orgaaninen pääkoostumus hyvin samantyyppinen (tutkituissa rajoissa), eikä pelkästään orgaanisen analyysin perusteella ole välttämättä mahdollista erottaa jatkuvalla keitolla ja eri eräkeitoilla tuotettuja lipeitä toisistaan. Tästä huolimatta saattavat nämä lipeät käyttäytyä talteenotto-prosessin eri vaiheissa eri tavalla, aiheuttaen ajoittain jopa erilaisia odottamattomia ongelmia. Ainakin eräissä tapauksissa on tällöin voitu osoittaa, että keittomenetelmistä aiheutuneet muutokset eräiden epäorgaanisten komponenttien tai metallien pitoisuuksissa saattavat korreloida esiintulleiden ongelmien kanssa. Tyypillistä esimerkkiä edustavat kalsiumkarbonaattisaostumat, joiden muodostuminen esimerkiksi haihduttamalla saattaa olla hyvinkin herkkä pienille muutoksille lipeän kalsiumpitoisuudessa ja kalsiumin esiintymismuodossa. Vastaavia muutoksia saattaa olla odotettavissa esimerkiksi yhä lisääntyvän kiertojen sulkemisen myötä, mikä puolestaan edellyttää yhä yksityiskohtaisempia analyyskejä eri vaiheista otettavista lipeänäytteistä.

2.6 Liukoisten yhdisteiden muodostuminen happidelignifioinnissa

Konventionaalisen keiton seuraava kehitysvaihe, keitto ja siihen liitetty happi-alkalivaihe, on tehnyt mahdolliseksi saavuttaa suhteellisen alhaisen jäännösligniinipitoisuuden, jota on vielä edelleen pystytty vähentämään jatkettujen jatkuvatoimisten keittojen (MCC) tai uusien syrjäytyskeittojen avulla (Tikka 1994). Happidelignifiointia voidaan pitää jo konventionaalisena tekniikkana Suomessa ja erityisesti jatkokehitystyön seurauksena syntyneet happivaiheen eri modifikaatiot, kuten esim. kaksivaihekäsittely ja tehostekemikaalien (mm. vetyperoksidi) käyttö, tekevät mahdolliseksi entistä huomattavasti pidemmälle viedyn delignifioinnin (kuva 2.25). Jäännösligniinipitoisuuden alentumisella on yleensä suuri valkaisusekvenssin valintaan ja valkaisukemikaalien kulutukseen liittyvä merkitys.

Happi on verrattain tehokas delignifiointikemikaali ja edullinen käytettäväksi sen alhaisen hinnan ja varman saatavuuden takia, joskin happi-alkalivaiheen liittäminen prosessiin edellyttää suhteellisen korkeita investointeja (McDonough 1996). Hapen tehtävä keiton jälkeisessä erillisessä vaiheessa on pitkälti sama kuin kloorin tehtävä varsinaisessa valkaisussa, eli poistaa mahdollisimman paljon ligniiniä, ennen kuin siirrytään sitä selektiivisempien mutta

samalla kalliimpien valkaisu-kemikaalien käyttöön. Koska happivaiheessa muodostuvat jätevedet eivät sisällä klooripitoisia yhdisteitä, ne pystytään johtamaan yhdessä mustalipeän kanssa haihdutuksen jälkeiseen polttoon.



Kuva 2.25. Kappaluvun kehitys keitto-valkaisu-yhdistelmillä (Vakkilainen et al. 1996). Musta osuus viittaa valkaisuun.

Fig. 2.25. Development of kappa number (Vakkilainen et al. 1996). Black areas refer to bleaching.

Happivaiheessa massan viskositeetti laskee jyrkästi hiilihydraattien purkautuessa, ellei vaiheeseen lisätä inhibiittoreiksi magnesiumsuoloja (Sjöström ja Välttilä 1972, 1978, Sjöström 1993). Yksivaiheisessa happi-alkalikäsittelyssä pystytään poistamaan noin 50 % jäännösligniinistä, mutta vastaavassa kaksivaiheisessa käsittelyssä delignifioitumisaste saattaa nousta jopa 70 %:iin. Hapen aiheuttamat ligniinin ja hiilihydraattien reaktiot alkalisissa olosuhteissa ovat myös varsin hyvin selvillä (Malinen 1975, Gierer ja Imsgard 1977, Sjöström 1981, Gratzl 1990, McDonough 1996). Yleisesti voidaan todeta, että happi-alkalidelignifioinnissa liukenevassa orgaanisessa aineessa on mustalipeän orgaaniseen aineeseen verrattuna vähemmän alifaattisia karboksyylihappoja ja toisaalta selvästi enemmän hemiselluloosa- ja uuteainepohjaista ainesta (taulukko 2.11). Lisäksi liukeneva ligniiniaine on merkittävästi vastaavaa mustalipeän ligniiniainesta pienimolekyylisempää (Ristolainen et al. 1996). Sen sijaan TCF-valkaisussa liukeneva ligniiniaine sisältää hemiselluloosajakeiden ohella merkittävästi sekä ligniinistä että hiilihydraateista peräisin olevia karboksyylihappoja.

Taulukko 2.11. Eri prosessivaiheissa liukenevan orgaanisen aineen tyypillinen suhteellinen koostumus (%).

Table 2.11. Relative amounts (%) of organic main compounds in selected process streams.

Komponentti	Sulfaattikeitto	Happivaihe	TCF-valkaisu
Ligniini	45	50	10
Alifaattiset hapot	50	25	40
Hemiselluloosat	< 5	15	50
Uuteaineet	< 5	10	+

Malinen (1975) on esittänyt happivaiheessa tapahtuvien polysakkaridien alkalikatalysoitujen pilkkoutumisreaktioiden päävaiheet. Koska tässä tapauksessa erityispiirteenä läsnä on happea, syntyvien happojen keskinäiset pitoisuudet vaihtelevat pääkomponenttien osalta sulfaattikeittossa muodostuvasta happofraktiosta (vaikka lukuisia samoja yhdisteitä muodostuukin). Merkittäviä happoja ovat muurahais- ja etikkahapon ohella glykoli-, maito-, 3-hydroksipropaani-, glyseriini-, 2-deoksitetroni-, 3-deoksipentoni- ja glukoisosakkariinihappo, mutta reaktioissa syntyy myös edellisiä yhdisteitä pienemmissä pitoisuuksissa esiintyviä monia muita happoja. Eräiden happojen muodostuminen konventionaalisen mätysulfaattimassan happi-alkalikäsittelyssä ilmenee taulukosta 2.12.

Taulukko 2.12. Alifaattisten karboksyylihappojen muodostuminen konventionaalisen mätysulfaattimassan happi-alkalivaiheessa (Alén ja Sjöström 1991). Sakeus 25 %, NaOH-lisäys 3 % massasta, MgCO₃-lisäys 5 % massasta, lämpötila 100 °C.

Table 2.12. The formation of aliphatic carboxylic acids during oxygen-alkali delignification of pine kraft pulp (Alén and Sjöström 1991).

	Reaction time, min					
	10	20	30	40	50	60
Monocarboxylic acids	74.6	75.5	82.4	80.0	82.3	80.1
Formic	16.2	35.1	33.7	34.7	31.7	31.4
Acetic	4.0	8.3	7.8	8.5	10.5	9.1
Glycolic	14.0	9.0	10.4	9.2	10.8	10.4
Lactic	3.1	1.6	1.5	1.2	1.2	1.1
3-Hydroxypropanoic	2.9	2.0	2.2	1.9	2.2	2.0
Glyceric	1.7	1.2	1.3	1.1	1.3	1.2
4-Hydroxybutanoic	0.5	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4
2-Deoxytetronic	5.6	2.7	5.3	4.8	6.0	6.0
3-Deoxytetronic	2.7	1.4	2.1	1.8	1.9	1.9
3,4-Dideoxypentonic	3.3	3.6	2.0	1.9	1.5	1.4
3-Deoxy- <i>erythro</i> -pentonic	2.5	1.0	2.1	2.0	2.1	2.1
3-Deoxy- <i>threo</i> -pentonic	8.1	3.8	6.6	5.8	6.3	6.5
Xyloisosaccharinic	1.3	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8
Anhydroglucoisosaccharinic	1.2	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8
α -Glucoisosaccharinic	2.0	1.1	1.3	1.3	1.1	1.1
β -Glucoisosaccharinic	4.9	2.3	3.7	3.4	3.4	3.6
Galactometasaccharinic	0.6	0.8	0.3	0.4	0.3	0.3
Dicarboxylic acids	13.7	14.6	11.2	10.9	11.2	12.7
Oxalic	3.7	7.2	3.3	3.9	3.7	5.4
Tartronic	1.4	1.2	1.6	1.2	1.8	1.6
C-Methyltartronic	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Succinic	0.6	0.5	0.6	0.5	0.9	0.9
Malic	1.8	1.5	1.2	1.1	0.9	0.8
3-Deoxy- <i>threo</i> -pentaric	0.8	0.9	0.7	0.5	0.8	0.8
Glucoisosaccharinaric	5.2	3.2	3.6	3.5	2.9	3.0
Miscellaneous ²⁾	11.7	9.9	6.4	9.1	6.5	7.2
Total amount, % of the pulp	0.1	0.3	0.6	0.7	0.8	0.9

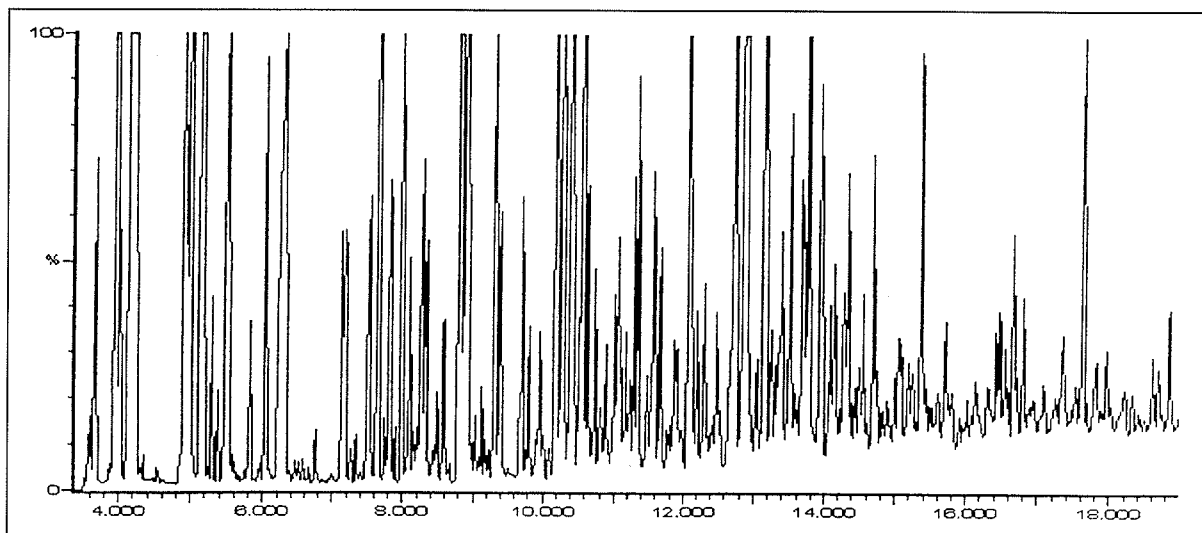
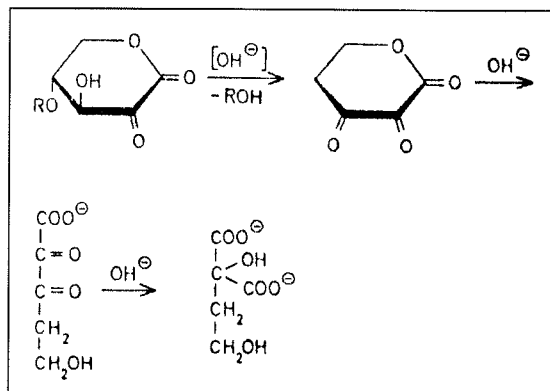
¹⁾ The figures are given as % of aliphatic carboxylic acids. The alkali charge was 3% of the pulp.

²⁾ Containing various mono- and dicarboxylic acids.

Hapettavista olosuhteista johtuen happivaiheessa muodostuu kohtalaisen runsaasti myös alifaattisia dikarboksyylihappoja (kuva 2.26), ja jonkin verran trikarboksyylihappoja. Valtaosa happivaiheen reaktioihin liityvästä tiedosta on kuitenkin peräisin lukuisten ligniinin ja hiilihydraattien malliainekokeiden tuloksista, ja varsinaisia happivaiheen suodoksia on toistaiseksi analysoitu rajoitetusti. Tällöin on tosin voitu osoittaa (esim. Niemelä 1997, Niemelä et al. 1999), miten monimutkaisesta seoksesta saattaa olla kysymys (kuva 2.27).

Kuva 2.26. Erään dikarboksyylihapon, C-(2-hydroksietyyli)tartronihapon, muodostuminen ksylaanista happivaiheen olosuhteissa. Kyseinen yhdiste on eräs merkittävimpiä ksylaanin pilkkoutumistuotteita näissä olosuhteissa. Selluloosasta muodostuu vastaavassa reaktiossa erästä 6-hiilistä dikarboksyylihappoa (Löwendahl et al. 1975).

Fig. 2.26. The formation of C-(2-hydroxyethyl)-tartronic acid from xylan during oxygen-alkali treatment (Löwendahl et al. 1975).



Kuva 2.27. Eräältä tehtaalta kerätyn happivaiheen suodoksen sisältämien polaaristen karboksyylihappojen kaasukromatografinen erotus (Niemelä 1997), joka osoittaa näytteen sisältävän yli 200 pienimolekyylistä yhdistettä. Näistä eräät ovat vielä kokonaan tunnistamatta.

Fig. 2.27. Gas chromatographic separation of polar carboxylic acids in an oxygen-alkali filtrate collected at a mill (Niemelä 1997).

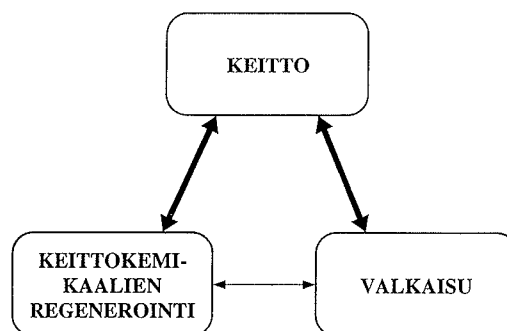
Eräissä tutkimuksissa on todettu (Malinen 1975, Ristolainen ja Alén 1998a, 1998b), että sekä mänty- että koivumassan happivaiheessa liukenevat hiilihydraatit koostuvat etupäässä ksylaanista. Vaikka tietoa happivaiheen aikana muodostuvista yhdisteistä onkin periaatteessa julkaistu varsin paljon, on jäänyt täysin vaille huomiota liukenevien yhdisteiden jakaantuminen eri vaiheisiin kaksivaiheisessa prosessissa.

2.7 Liuokoisten yhdisteiden muodostuminen valkaisuissa

Nykyaikaisessa selluloosatehtaassa valkaisua ei voida enää pitää erillisenä prosessivaiheena, vaan osana kokonaisuutta yhdessä muun massanvalmistuksen kanssa (kuva 2.28). Tällöin valkaisu riippuu ratkaisevasti sitä edeltävistä vaiheista (samoin kuin keittokemikaalien regenerointikin), mutta uutena elementtinä voimistuu tehtaassa vähitellen tapahtuvan sulkeutumisen myötä myös valkaisun ja keittokemikaalien regeneroinnin välinen yhteys. Tällöin on olennaista mm. se, kuinka valkaistava massa on delignifioitu ja missä kappaluussa varsinainen valkaisu aloitetaan. Huomattavaa on lisäksi se, että valkaisuun tarvittavien kemikaalien määrää ja valkaisuvesien aiheuttamaa jätevesikuormitusta voidaan vähentää lähes samassa suhteessa kuin valkaisemattoman selluloosan jäännösligniinipitoisuutta.

Kuva 2.28. Keiton, valkaisun ja regeneroinnin väli-
set korrelaatiot.

Fig. 2.28. Correlations between cooking, bleaching
and recovery at a modern kraft pulp mill.



Valkaisun päätavoite on lisätä massan vaaleutta ja vaaleuden pysyvyyttä. Koska valkaisemattomassa massassa tummaa väriä aiheuttavat ryhmät, ns. kromoforit, ovat pääasiassa ligniini-peräisiä, ligniiniä poistavan valkaisun tavoitteena on jatkaa massan delignifointia ja poistaa valkaisukemikaalien avulla massasta keiton jälkeen jäljellä oleva jäännösligniini. Hanka-luutena kuitenkin on mm. se, ettei tietty valkaisukemikaali välttämättä reagoi kaikkien jään-nösligniinien kanssa samalla tavoin. Eri menetelmien avulla keitettyjen massojen jäännös-ligniinit saattavat poiketa kemiallisesti huomattavasti toisistaan, jolloin myös valkaisu vaatii onnistuakseen erilaisen sekvenssin. Tämän takia toivotun tuloksen saavuttamiseksi on tun-nettava valkaisukemikaalien tehokkuus ligniinin poistamisen suhteen, mutta myös niiden hii-lihydraattikohtainen reaktiivisuus.

Valkaisussa on tapahtunut voimakas kehitysvaihe viime vuosien aikana. Tämä on kuitulinjan prosessikehityksen myötävaikutuksella johtanut tilanteeseen, jossa on mahdollista soveltaa ECF- ja TCF-valkaisua. Vesikierroltaan entistä suljetumpi selluloosatehdas saattaa aiheuttaa puolestaan kemikaalien talteenottopuolelle tiettyjä vaikutuksia, erityisesti mustalipeän poltto-käyttäytymiseen. On kuitenkin ilmeistä, ettei polttoprosessi juurikaan häiriinny soodakattilan kuiva-ainekuorman vähäisen lisääntymisen (6–7 %, lämpökuorma lisääntyy 3–4 %) takia merkittävästi (Vakkilainen 1997). Suodosten koostumuksilla saattaa esiintyä selkeitä eroa-vuuksia sovellettavasta valkaisusekvenssistä riippuen, mikä pitää ottaa huomioon myös kier-rätystä suunniteltaessa. Periaatteessa valkaisu-suodoksia voidaan kierrättää usealla tavalla (esim. Välttilä 1996, 1997, Kiiskilä et al. 1997): ruskean massan pesuun, mustalipeähaihdut-tamoon, tai suoraan soodakattilaan. Lisäksi kyseisten vaihtoehtojen osoittautuessa liian ongel-mallisiksi jäljelle jää vielä mahdollisuus käsitellä jätevedet erillisesti (esim. Kiiskilä 1998).

Koska tehtaiden tuotantolinjat ja valkaistavat sulfaattimassat ovat suurelta osin yksilöllisiä, on vaikea arvioida tai määrittää yksikäsitteisesti eri valkaisusekvensseistä tai niiden osavaiheista muodostuvien suodosten kemiallista koostumusta. Niinpä tässä tarkastelussa käsitellään vain varsin yleisesti etupäässä klooritonta valkaisua, sekä pyritään antamaan yleiskuva suodosten koostumuksesta. Lukuisista valkaisureaktioista ja reaktiotuotteista käsittelevistä katsauksista voidaan mainita kaksi tuoretta työtä: LaFleur et al. (1996) ja Dahlman et al. (1999). Uuteai-neita ei tarkemmin käsitellä, mutta näiden reaktioita on tutkittu esimerkiksi Keskuslaborato-riossa (Forsskähl et al. 1997, kts. myös. Jansson et al. 1996).

TCF-valkaisu on kehittynyt nopeasti aivan viime vuosina, ja useita tehtaita onkin siirtynyt tähän valkaisuun (Malinen ja Fuhrmann 1995, Rennel 1995). Kyseiset menetelmät eivät kui-tenkaan ole kehittyneet täysin ennakoidulla nopeudella, sillä TCF-massan tuotantomäärä vastasi esim. vuonna 1997 ainoastaan 7,7 % kokonaistuotannosta, vastaavan luvun ollessa 65,8 % ECF-massalle (Anon. 1997).

2.7.1 Otsonivaihe

Pyrkimys vähentää kloorikemikaalien käyttöä tai päästä niistä kokonaan eroon on 1990-luvulla lisännyt voimakkaasti kiinnostusta otsonivalkaisua kohtaan, vaikka sen käyttöä massan valkaisussa on tutkittu jo yli sata vuotta (Campbell 1871, van Lierop et al. 1996). Massan pääkomponenttien reaktioita otsonin kanssa on myös tutkittu laajasti (Brolin et al. 1993, van Lierop et al. 1996, Lind et al. 1997) erilaisilla malliainesysteemeillä, mutta varsinaisia suodoksia tai massan otsonoinnin jälkeisiä seoksia on tutkittu kuitenkin varsin vähän.

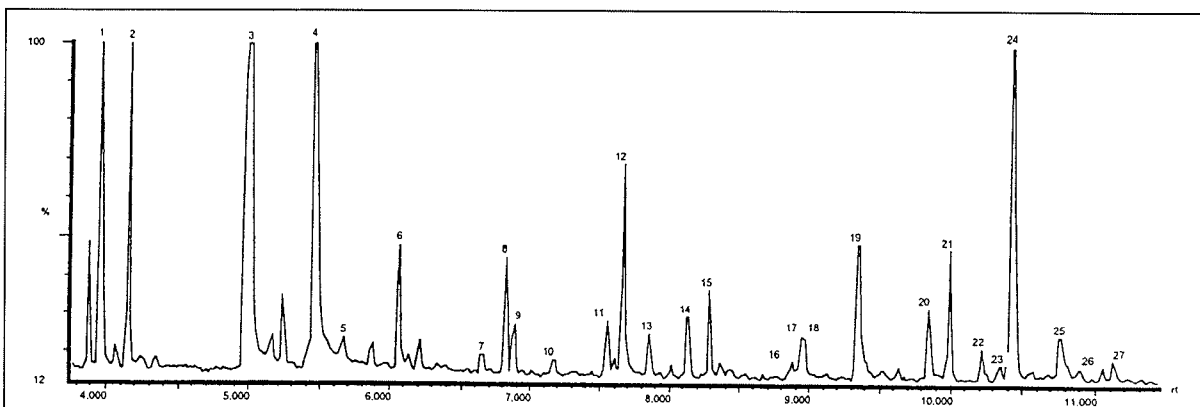
Otsonivaiheen sisältämiä orgaanisia komponentteja ovat selvittelleet Sonnenberg et al. (1992), Cates et al. (1995), Dahlman et al. (1995a, 1995b), Lövgren et al. (1995), Ristolainen et al. (1996), Niemelä (1997), ja Ristolainen ja Alén (1998a, 1998b, 1998c). Tutkimusten erilaisista tavoitteista ja eri analyysimenetelmistä johtuen on raportoitu koostumustieto kuitenkin hyvin heterogeenista, eikä sen yksityiskohtaisempi käsittely ole tarpeen. On kuitenkin selvää, että tällaisten suodosten koostumus on hyvin monimutkainen, sisältäen itse otsonoinnissa muodostuneita pienimolekyyllisiä yhdisteitä, ligniiniä ja hiilihydraatteja, sekä tavalla tai toisella muistakin vaiheista peräisin olevaa materiaalia (ja näiden reaktiotuotteita). Kuvassa 2.29 on esitetty eräiden puhtaan mäntymassan otsonoinnissa muodostuneiden poolittomien yhdisteiden kaasukromatografinen erotus (Niemelä 1997).

Erittäin vähäiselle huomiolle on jäänyt systemaattinen selvittäminen otsonivaiheen olosuhteiden vaikutuksesta liukenevan aineen tai minkään aineosien määrään tai koostumukseen. Selvän poikkeuksen muodostaa ainoastaan oksaalihapo, jonka muodostumista ovat selvittäneet mm. Pöllänen ja Välttilä (1995), Nilvebrant ja Reimann (1996), sekä Elsander et al. (1997).

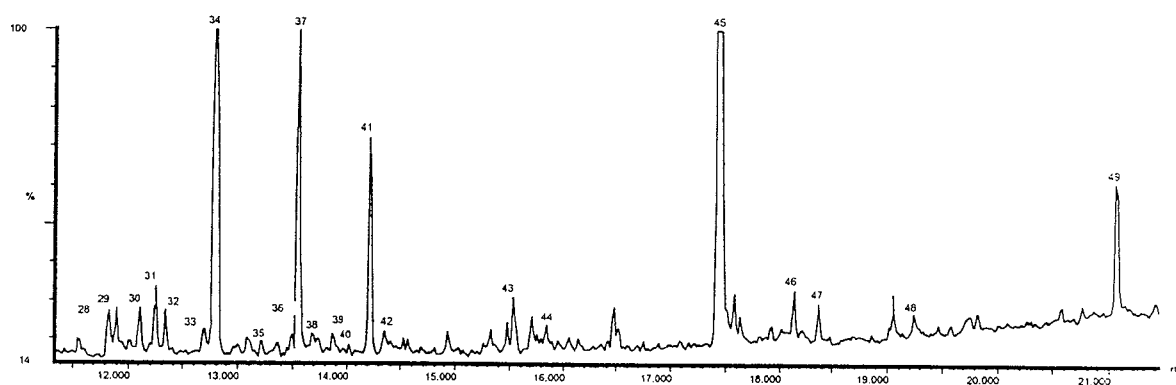
Otsonivaiheen jälkeisten suodosten epäorgaanista koostumusta on selvitetty mm. eräissä Keskuslaboratorion projekteissa.

2.7.2 Peroksidivaihe

Vetyperoksidin käyttö kemiallisten massojen valkaisussa alkoi yleistyä 1980-luvulla, jolloin ensimmäisissä sovelluksissa sitä käytettiin korvaamaan hypokloriittia ja klooridioksidia, mutta myöhemmin myös klooria. Yhdisteen käyttö on kasvanut nopeasti viime vuosina ja nykyisin se on edullisten ominaisuuksiensa takia avainasemassa sekä kloorikemikaalittomassa valkaisussa että ECF-valkaisussa (Anderson ja Amini 1996). Vetyperoksidia ei kuitenkaan voida pitää erityisen tehokkaana ligniinin poistajana, vaan erityisesti vaaleuden parantaja. Tämän vuoksi vetyperoksidia yksinomaan käytettäessä massaan saattaa jäädä jäännösligniiniä, mikä heijastuu esim. huonona vaaleuden pysyvyytenä. Lisäksi tehokas peroksidivalkaisu näyttää vaativan edeltävän happopesun kompleksimuodostajien kanssa raskasmetallien poistamiseksi (Sillanpää 1997, Virtapohja 1998). Raskasmetalliprofiilien hallinta onkin luonut perustan nykyaikaiselle peroksidivalkaisulle ja tehnyt siten mahdolliseksi valkaisun täyteen vaaleuteen kohtuullisin kemikaaliannoksien. Viime aikoina on myös tutkittu yhä enemmän peretikkahapon käyttöä valkaisussa, samoin kuin molybdaattiaktivoidun vetyperoksidin mahdollisuuksia (esim. Pakkanen 1997, Li et al. 1997, Jäkärä et al. 1998, Yuan et al. 1998).



Kuva 6a-b. Keskuslaboratorion kautta saadun mäntysulfaattimassan otsonoinnissa muodostuneiden eetteriliukoisten yhdisteiden kaasukromatogrammi. 1, glykolihappo; 2, maitohappo; 3, oksaalihappo; 4, sulfaatti; 5, siloksaani; 6, malonihappo; 7, bentsoehappo; 8, glyksaali-happo; 9, oktaanihappo; 10, fosfaatti; 11, maleiinihappo; 12, meripihkahappo; 13, metyyli-meripihkahappo; 14, fumaarihappo; 15, nonaanihappo; 16, tartronihappo; 17, resorsinoli; 18, glutaarihappo; 19, diglykolihappo; 20 ja 21, tuntemattomia aromaattisia; 22, omenahappo; 23, adipiinihappo; 24, eetterin lisäaine; 25, vanilliini; 26, oksomeripihkahappo; 27, 3-hyd-roksibentsoehappo.



Kuva 6b. 28, 3,4-dihydroksibentsaldehydi; 29, 4-hydroksibentsoehappo; 30, 1,1,2-etaanitri-karboksyyliahappo; 31, 2,5-furaanidikarboksyyliahappo; 32, tuntematon aromaattinen; 33, 2-hydroksiokso-glutaarihappo (alustava tunnistus); 34, eetterin lisäaine; 35, trikarballyylihappo; 36, 3-(4-hydroksifenyyl)propanihappo; 37, vanilliinihappo; 38, 1-guajasyylietanoli; 39, atselaiinihappo; 40, pentakloorifenoli; 41, 3,4-dihydroksibentsoehappo; 42, 3,5-dihydroksi-bentsoehappo; 43, tuntematon guajasyyliyhdiste; 44, guajasyyliglyoksyyliahappo; 45, heptade-kaanihappo (sisäinen standardi); 46, öljyhappo; 47, steariinihappo; 48, dehydroabietiini-happo; 49, ftalaatti (eetterin epäpuhtaus).

Kuva 2.29. Eräiden mäntymassan otsonoinnissa muodostuneiden poolittomien yhdisteiden analysointi (Niemelä 1997).

Fig. 2.29. Analytical determination of lipophilic compounds formed during ozone bleaching of pine kraft pulp (Niemelä 1997).

Ligniinin ja hiilihydraattien reaktiot peroksidivaiheen aikana ovat erittäin monimutkaiset, ja muistuttavat huomattavasti happivaiheen aikaisia reaktioita. Näitä reaktioita on tutkittu lukuisilla malliaineilla (esim. taulukko 2.13), mutta varsinaisia suodosanalyysyjä on raportoitu varsin niukasti (vrt. Lento 1996, Pakkanen 1997, Pakkanen et al. 1998, Ristolainen ja Alén 1998a, 1998b, 1998c).

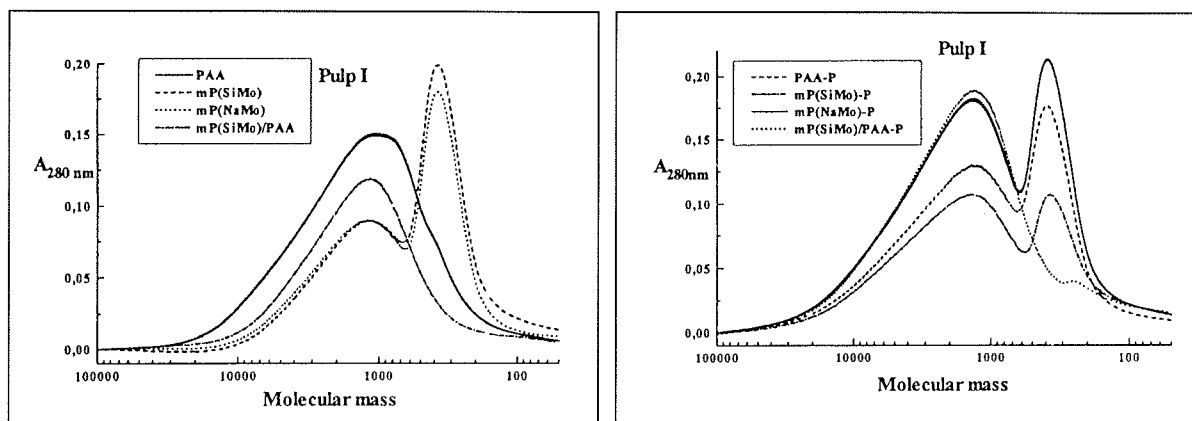
Taulukko 2.13. Selluloosasta alkalisessa peroksidivaiheessa muodostuvat karboksyylihapot (Löwendahl 1985).

Table 2.13. Carboxylic acids identified after alkaline peroxide treatment of hydrocellulose (Löwendahl 1985).

Acid	μmol
3-Deoxy-2-C-hydroxymethyl-erythro-pentonic	622 ^a
3-Deoxy-2-C-hydroxymethyl-threo-pentonic	1639
3-Deoxy-erythro-pentonic	460
3-Deoxy-threo-pentonic	693
2-Deoxytetronic	6758
Glyceric	1094
Glycolic	8420
Formic	17130
C-(2,3-Dihydroxypropyl)tartronic	1620
Oxalic	1760
Total	40196

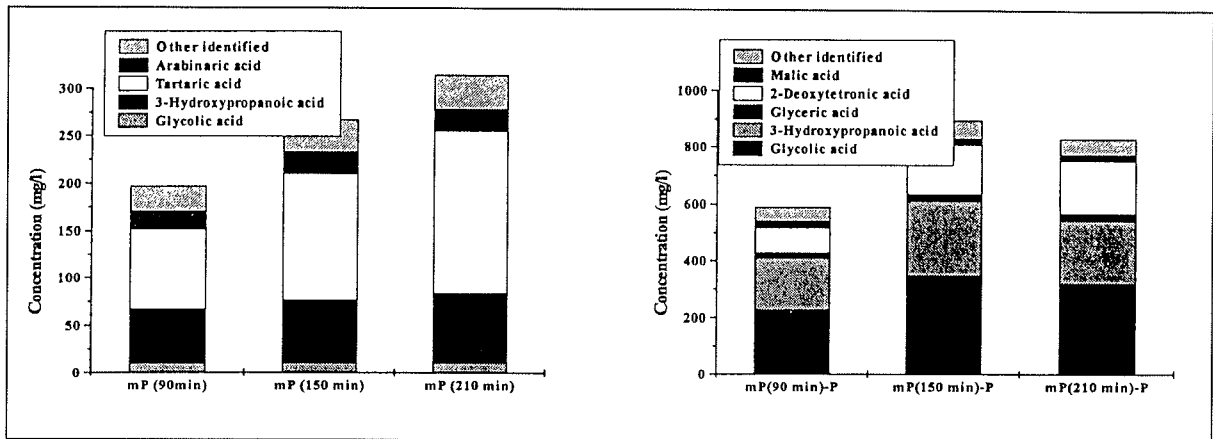
^aFrom 100 g of hydrocellulose.

Hapan peroksidivaihe. – Molybdaattiaktivoidun peroksidivaiheen (happamen peroksidivaiheen, mP) aikana liuennutta materiaalia on erityisesti Pakkanen (1997) selvittänyt lisensiaatintyössään (vrt. Pakkanen et al. 1998), ja verrannut tuloksia tavanomaisen peroksidivaiheen ja peroksietikkahappovaiheen suodosten koostumukseen. Kyseisessä työssä on sekä tehdas- että laboratoriomitan suodoksista analysoitu hiilihydraattipitoisuus ja -koostumus, ligniinipitoisuus, ligniinin molekyylikokojakauma, sekä alifaattisten karboksyylihapojen määrät (kuvat 2.30–2.32). Tulosten mukaan suodosten ligniini- ja hiilihydraattipitoisuudet ja molekyylikokojakauma vaihtelivat suuresti, eikä täten voitu päätellä esimerkiksi molybdaattiaktivoidun peroksidivaiheen (pii- tai natriummolybdaatti, SiMo tai NaMo) vaikuttavan kaikkiin massoihin tietyllä systemaattisella tavalla. Voitiin kuitenkin todeta liuenneen ligniinin kondensoituvan mP-vaiheen jatkuessa; suurimmat liuenneen ligniinin molekyylikoot todettiin peroksietikkahappovaiheen jälkeen. – Peroksietikkahappovaiheen suodoksen koostumusta ovat lisäksi selvittäneet mm. Liukko ja Poppius-Levlin Keskuslaboratoriossa.



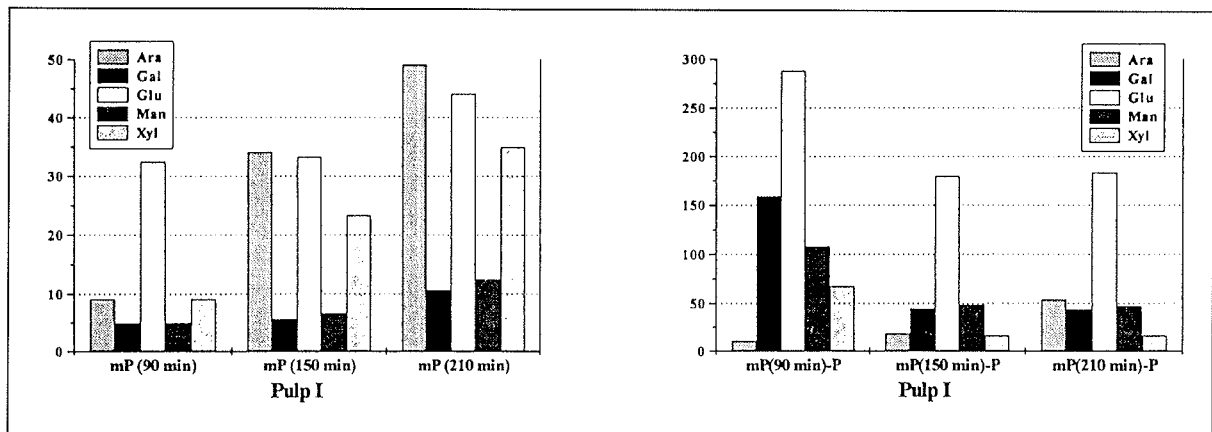
Kuva 2.30. Ligniinin molekyylikokojakaumat happamissa (vas.) ja alkalisisissa (oik.) peroksidisuodoksissa (Pakkanen et al. 1998).

Fig. 2.30. Molecular mass distribution of lignin in acidic (left) and alkaline (right) peroxide bleaching effluents (Pakkanen et. al. 1998).



Kuva 2.31. Alifaattiset hapot mP(SiMo)-vaiheen (vas.) ja sitä seuraavan alkalisen P-vaiheen (oik.) suodoksissa (Pakkanen et al. 1998).

Fig. 2.31. Aliphatic carboxylic acids in the effluents from the mP(SiMo) (left) and the subsequent alkaline (right) peroxide bleaching effluents (Pakkanen et al. 1998).



Kuva 2.32. Hiilihydraatit mP-vaiheen (vas.) ja sitä seuraavan alkalisen P-vaiheen (oik.) suodoksissa reaktioajan funktiona (Pakkanen et al. 1998).

Fig. 2.32. Carbohydrates in the effluents from the mP (left) and the subsequent alkaline (right) peroxide bleaching effluents as a function of the reaction time (Pakkanen et al. 1998).

2.7.3 TCF- ja ECF-suodokset

TCF-valkaisussa muodostuvat jäteliemet sisältävät hemiselluloosafragmenteja, alifaattisia karboksyylihappoja ja ligniiniä, joiden keskinäiset suhteet vaihtelevat käytettävästä valkaisu-sekvenssistä ja puulajista riippuen (Ristolainen ja Alén 1998a, 1998b, 1998c, Dahlman et al. 1999, vrt. taulukot 2.14 ja 2.15). Tehdasoloissa tapahtuva suodosten sekoittuminen vaikeuttaa tuntuvasti tiettyyn vaiheeseen liittyvien reaktioiden seurantaa.

Johtamalla kyseisiä jäteliemiä yhdessä mustalipeän kanssa polttoon on havaittu mäntysulfaattimassatapauksessa lievää seoslipeän ominaispaisunnan kasvua, mutta vaikutus on ollut vastakkainen koivusulfaattimassatapauksessa (Ledung 1997). Tällöin ei ole havaittu kummasakaan tapauksessa kyseisen lisäyksen vaikuttavan lipeäpisan kokonaispalamisaikaan. Alén ja Siistonen (1998) ovat puolestaan todenneet TCF-jäteliemilisyksen vähentävän seoslipeän ominaispaisuntaa ja lisäävän pisan kokonaispalamisaikaa. Muutokset olivat suhteellisen vähäisiä ja ne havaittiin sekä mänty- että koivusulfaattimassan tapauksessa (vrt. luku 2.5).

Taulukko 2.14. Lehti- ja havupuumassojen tehdasmittakaavan TCF-valkaisussa muodostuvien suodosten koostumustiedot (Ristolainen ja Alén 1998a, 1998b). Havupuuvaiheisiin liittyvien alifaattisten happojen määrät on esitetty taulukossa 2.15.

Table 2.14. Composition of effluents from TCF bleaching of hardwood and softwood pulps (Ristolainen and Alén 1998a, 1998b). See Table 2.15 for aliphatic acids in case of softwood pulp bleaching.

Valkaisu- vaihe	Hiilihydraatit		Ligniini		Alifaattiset hapot	
	Lehtipuu	Havupuu	Lehtipuu	Havupuu	Lehtipuu	Havupuu
O	2,3		5,8		3,0	
X	6,6	1,4	1,2	1,5	1,3	2,6
Z	3,3	3,8	0,7	2,8	1,9	5,7
E _{OP}	1,9	3,0	0,6	0,6	3,2	2,9
A _z	1,7	1,2	0,2	0,2	3,9	1,3
E _P	1,9	0,9	0,2	0,1	?	2,1
S	4,1	0,5	0,2	0,1	4,1	< 0,1
Yhteensä	19,5	10,7	3,1	5,1	14,4	14,5

Taulukko 2.15. Alifaattisten happojen suhteelliset osuudet (%) taulukon 2.14 havupuuvalkaisussa (Ristolainen ja Alén 1998a).

Table 2.15. Distribution (%) of aliphatic acids in the softwood bleach effluents (Ristolainen and Alén 1998a.)

Carboxylic acid	X	Z	E _{OP}	A _z	E _P	S
Monocarboxylic acids	58.0	65.9	63.0	65.9	65.7	49.7
Formic	24.3	20.1	12.3	24.0	18.7	9.1
Acetic	5.6	5.7	5.5	5.1	5.7	14.9
Glycolic	14.8	21.2	25.9	13.1	25.8	14.5
Lactic	0.8	0.4	0.4	0.7	1.0	1.6
3-Hydroxypropanoic	5.8	8.2	11.8	4.7	11.3	6.0
Glyceric	1.2	1.6	1.8	1.4	1.3	0.9
Tetronic	0.7	1.3	1.4	1.0	1.0	...
2-Hydroxypentenoic	0.3	0.8	1.2	0.3	0.6	1.1
3-Deoxy- <i>erythro</i> -pentonic	0.4	0.2	1.4	3.0	...	...
3-Deoxy- <i>threo</i> -pentonic	0.9	0.8	...	...	...	...
Anhydroisosaccharinic	1.5	0.7	0.3	6.6	...	...
Xyloisosaccharinic	1.7	4.9	1.0	6.0	0.3	1.6
Dicarboxylic acids	3.8	5.5	4.4	4.3	2.1	1.5
Malonic	0.2	0.1	0.1	...	...	...
Tartronic	0.4	0.5	0.5	...	...	...
Succinic	1.4	1.9	1.7	1.8	1.4	1.5
Malic	1.6	2.2	1.9	1.8	0.7	...
Tartaric	0.2	0.8	0.2	0.7	...	...
Miscellaneous ^b	38.2	28.6	32.6	29.8	32.2	48.8
Total amount, kg/a.d. ton of bleached pulp	4.2	9.5	5.6	2.2	4.0	0.4

^a Blank entries (...) indicate that the compounds were not detected or figures were below 0.05%.

^b Contains monosaccharides in addition to various carboxylic acids

Eri valkaisusuodosten koostumuksista ja eräistä koostumukseen vaikuttavista tekijöistä on löydettävissä lisätietoa aikaisemmin mainittujen töiden lisäksi erityisesti Dencen ja Reeven (1996) toimittamasta valkaisuteoksesta. Valkaisusuodosten epäorgaanisia koostumustietoja on puolestaan äskettäin koonnut mm. Lievo (1998) diplomityössään.

Kiinnostus erinäisiä valkaisusuodosten pienimolekyyllisiä yhdisteitä kohtaan on edelleen vakaata, vaikka suuri osa tällaisesta analyyttisestä työstä onkin aikanaan liittynyt erityisesti kloori- ja hypokloriittivaiheiden aikana muodostuneiden kloorautuneiden yhdisteiden karakterisointiin. Tiedetään kuitenkin, että tällaisia yhdisteitä muodostuu jossain määrin myös klooridioksidivaiheen aikana. Koottujen tietojen mukaan (vrt. McKague et al. 1998) valkaisusuodoksista on tunnistettu lähes 600 orgaanista yhdistettä, jotka jakautuvat taulukossa 2.16 esitetyllä tavalla. Erilaisista malliainekokeista saatujen tulosten mukaan tämä luku voisi luonnollisesti olla huomattavastikin suurempi.

Taulukko 2.16. Valkaisusuodoksista identifioitujen pienimolekyyllisten orgaanisten yhdisteiden lukumäärät (McKague et al. 1998). Kloorautuneiden yhdisteiden määrät suluissa.

Table 2.16. Numbers of low-molecular-weight organic compounds identified in bleach effluents (McKague et al. 1998). Chlorinated compounds are shown in brackets.

Type of compound	Type of bleaching		
	Chlorine-based	ECF	TCF
Acids and derivatives	120(70)	83(18)	71
Phenols and phenyl ethers	54(51)	27(22)	3
Alcohols	35(19)	11(0)	2
Aldehydes and ketones	87(64)	41(13)	19
Hydrocarbons	99(84)	38(24)	4
Dioxins and furans	24(24)	2(2)	0
Miscellaneous	23(17)	11(8)	4(1)
Total	442(329)	213(87)	103(1)

Klooridioksidivaiheen suodosten koostumuksista on toistaiseksi julkaistu tietoja yllättävän vähän (Dahlman et al. 1993, 1995b, 1999, Dence ja Reeve 1996, Vilen et al. 1996). Tyypillisiä pienimolekyyllisiä yhdisteitä ovat esimerkiksi eräät kloorifenolit ja mukonihappojohdannaiset. Tiettyjä kloorautuneita reaktiotuotteita syntyy klooridioksidivaiheen aikana myös sulfaattimassan sisältämistä heksenuronihapporakenteista (Vuorinen et al. 1997). Näiden muodostumista ja valkaisukemikaalien kulutusta voidaan rajoittaa poistamalla kyseiset happoryhmät massasta lievällä happokäsittelyllä. Vastaavasti voidaan vähentää oksaalihapon muodostumista, mikäli kyseiset ryhmät poistetaan ennen otsonivaihetta.

2.8 Tutkimus Suomessa

Vuosina 1993–1998 toteutettu Liekki 2 -tutkimusohjelma sisälsi yli 30 mustalipeäaiheista projektia (taulukko 2.17), joiden toteuttamiseen osallistui useita korkeakouluja ja tutkimuslaitoksia sekä soodakattilatoimittajat. Mustalipeäprojektien keskeisimmät tulokset on esitelty luvussa 1 siteeratussa yli 300-sivuisessa katsauksessa. Tämän lisäksi on Vakkilainen (1998) laatinut näistä selkeän yhteenvedon ohjelman loppuraporttiin (jonka sisältöä ei tässä toisteta). Kyseisestä raportista löytyvät myös yksityiskohtaiset luettelot projektien aikana tuotetuista julkaisuista ja opinnäytetöistä. Ohjelman koordinoinnista vastanneen ja toteutukseen keskeisesti osallistuneen Förbränningskemiska forskargruppenin kotisivuilta löytyy mm. laaja kirjallisuusluettelo (<http://www.abo.fi/fak/ktf/ccrg>) kyseisen tahon julkaisuista ja raporteista.

Taulukko 2.17. Liekki 2 -tutkimusohjelman mustalipeäprojektit.

Table 2.17. Black liquor projects in Finnish technology programme Liekki 2 (1993–1998).

Nitrogen Chemistry in Black Liquor Combustion, <i>ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen</i>	1993-1994	Single Particle Studies of Black Liquor Gasification under Pressurized Conditions, <i>ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen</i>	1996-1997
Pressurized Pyrolysis and Gasification Behaviour of Black Liquor and Biofuels, <i>ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen</i>	1993-1995	The Structure and Behaviour of Salts in Kraft Recovery Boilers, <i>ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen</i>	1996-1997
Mustalipeän poltto-ominaisuuksien karakterisointi kaasukromatografian avulla, <i>JY/Kemian laitos</i>	1993-1994	Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet III, <i>ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen</i>	1996-1998
Mustalipeän paineistetun kaasutuksen sumutus ja pyrolyysi, <i>VTT Energia</i>	1993	Mustalipeäpisanan vapautumismalli, <i>VTT Energia</i>	1996
Mustalipeän pisaroituminen, <i>TKK/Energiatekniikka ja ympäristönsuojelu</i>	1993-1996	Mustalipeän pisaroituminen tulipesässä, <i>TKK/Energiatekniikka ja ympäristönsuojelu</i>	1997-1998
Aerosolit mustalipeän poltossa, <i>VTT Kemiantekniikka</i>	1993-1994	Mustalipeäpisanan vapautumismallin soveltaminen, <i>VTT Energia</i>	1997
Mustalipeän pyrolyysi poltto- ja kaasutusolosuhteissa, <i>VTT Energia</i>	1994	Soodakattilan pölyn koostumuksen reaaliaikainen monitorointi, <i>TTKK/Fysiikan laitos</i>	1997-1998
Ligniini-fraktion vaikutus mustalipeän poltto-ominaisuuksiin, <i>JY/Kemian laitos</i>	1994	Soodakattilan lentotuhkan kemialla käsittelevän mallin kehittäminen, <i>VTT Energia</i>	1997-1998
Mustalipeäpisanan paisumisen ja pyrolyysin mallintaminen, <i>VTT Energia</i>	1994	Deposit formation in kraft recovery boilers, <i>VTT Aerosoliteknikan tutkimusryhmä</i>	1997-1998
Hiukkasmittausmenetelmä polttoainepyrolyysin vapautumismäärittelyyn, <i>TTKK/Fysiikan laitos</i>	1994	The Fate of Liquor Droplet Residues Carried Over from the Lower Furnace in Kraft Recovery Boilers, <i>ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen</i>	1997
Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet II, <i>ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen</i>	1995	Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden käyttäytyminen talteenotto-prosessissa, <i>ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen</i>	1998
Mustalipeän koostumuksen vaikutus lipeän poltto-ominaisuuksiin, <i>JY/Kemian laitos</i>	1995-1998	Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet, <i>Suomen Soodakattilayhdistys r.y. (ÅA/Förbränningskemiska forskargruppen; Oy Keskuslaboratorio-Centrallaboratorium Ab)</i>	1993-1994
Soodakattilan likaantuminen ja siihen vaikuttavien tekijöiden hallinta - hiukkasten muodostuminen ja depositio, <i>VTT Aerosoliteknikan tutkimusryhmä</i>	1995-1996	Mustalipeän kaasutustekniikan kehittäminen, <i>Kvaerner Pulpning Oy</i>	1993
Soodakattilan likaantuminen ja siihen vaikuttavien tekijöiden hallinta - vapautumismekanismi, <i>VTT Energia</i>	1995-1996	Mustalipeän kaasutustekniikan kehittäminen II, <i>Kvaerner Pulpning Oy</i>	1994
Soodakattilan vertikaali-ilman soveltuvuustutkimus, <i>Enso Oy (Oy Polyrec Ab)</i>	1996	Soodakattilan kehitystyö III, <i>Kvaerner Pulpning Oy</i>	1996
Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden käyttäytyminen talteenotto-prosessissa, <i>Suomen Soodakattilayhdistys r.y.</i>	1996-1998		

Yhteenveto VTT Energian mustalipeäprojekteista (vuonna 1998) on esitetty taulukossa 2.18 (McKeough 1997), joista osa liittyy edellä mainittuun Liekki 2 -ohjelmaan. VTT:n julkaisurekisteristä (<http://www.vtt.fi>) löytyi tammikuussa 1999 hakusanalla “black liquor” yhteensä 72 julkaisua, ja projektirekisteristä mm. luettelon 2.1 mukaiset äskettäin päättyneet tai käynnissä olevat hankkeet. VTT:n tutkimuksista huomattava osa liittyy soodakattilaan ja sen toiminnan mallintamiseen. Suopakysymyksiä on VTT Kemiantekniikka selvittänyt yhdessä eräiden muiden tahojen kanssa äskettäin päättyneessä (1996–1998), osittain Tekesin rahoittamassa hankkeessa “Modernin sulfaattiselutehtaan haihtuvat kaasumaiset yhdisteet”.

Taulukko 2.18. VTT Energian mustalipeäprojektit vuonna 1998 (McKeough 1997).

Table 2.18. Black liquor-related projects at VTT Energy in 1998 (McKeough 1997).

Project	Funding (kmk)			
	Tekes	Industry	VTT	Total
<i>A. Recovery Boiler</i>				
Recovery-Boiler Fume Chemistry	300	100	100	500
Particle Behaviour in Recovery Boilers	300	100	100	500
Release Models for Black-Liquor Droplets	50		50	100
Control of Superheater Corrosion in Recovery Boilers	300	200		500
Confidential Contracts		550		550
<i>B. Alternative Black-Liquor Processing</i>				
Pivotal role of Black Liquor and Tall Oil Soap	300	150	150	600
Treatment of Tall Oil Pitch		50		50
Studies Related to Kvaerner-Chemrec Process		150	50	200
Recovery Process for IDE Pulping			100	100
Total	1250	1300	550	3100

Luettelo 2.1. VTT:n mustalipeäaiheisia projekteja.

1. Soodakattilan uudet materiaalit (käynnissä 1999)
2. Soodakattilan likaantuminen (päättynyt 1998)
3. Materiaali- ja laitetekniset kysymykset puunjalostusteollisuuden suljetuissa vesikiertoissa (päättynyt 1996)
4. Kansallinen polttoainejalostuksen tutkimusohjelma JALO (päättynyt 1995)
5. Mustalipeän on-line-analyysi neutroniaktiointianalyysia käyttäen (päättynyt 1993)
6. Aerosolit mustalipeän poltossa (päättynyt 1996)
7. Aerosolit mustalipeän poltossa (päättynyt 1993)
8. Soodakattilamateriaalien valinta, esitutkimus (päättynyt 1991)
9. Kemiallisen koostumuksen vaikutus mustalipeän pyrolyysiominaisuuksiin (päättynyt 1992)
10. IEA:n nesteytys- ja pyrolyysimenetelmien arviointi (päättynyt 1991)
11. Soodakattilalaitoksella laaditun poikkeamatarkastelun ja vikapuun tulosten vertaaminen (päättynyt 1985)
12. Mustalipeän ja turpeen hydraus (päättynyt 1988)
13. Turvallisuusanalyysin laadun arviointi (päättynyt 1988)

Muista VTT-projekteista voidaan mainita vuosina 1998–2001 toteutuva hanke “Rikkiyhdisteiden aiheuttama korroosio ruostumattomille teräksille modifioiduissa sellun keitoissa”, jonka tavoitteena on rikin kemian selvittäminen modifioiduissa keitoissa ruostumattomien terästen kannalta. Erityistä huomiota kiinnitetään haitallisten rikkiyhdisteiden aiheuttamaan ruostumattomien terästen korroosioon sekä näiden rikkiyhdisteiden analyysitekniikoihin. Analyysimenetelmiä kehitetään siten, että rikkiyhdisteet voidaan analysoida keittimien todellisissa paineissa ja lämpötiloissa.

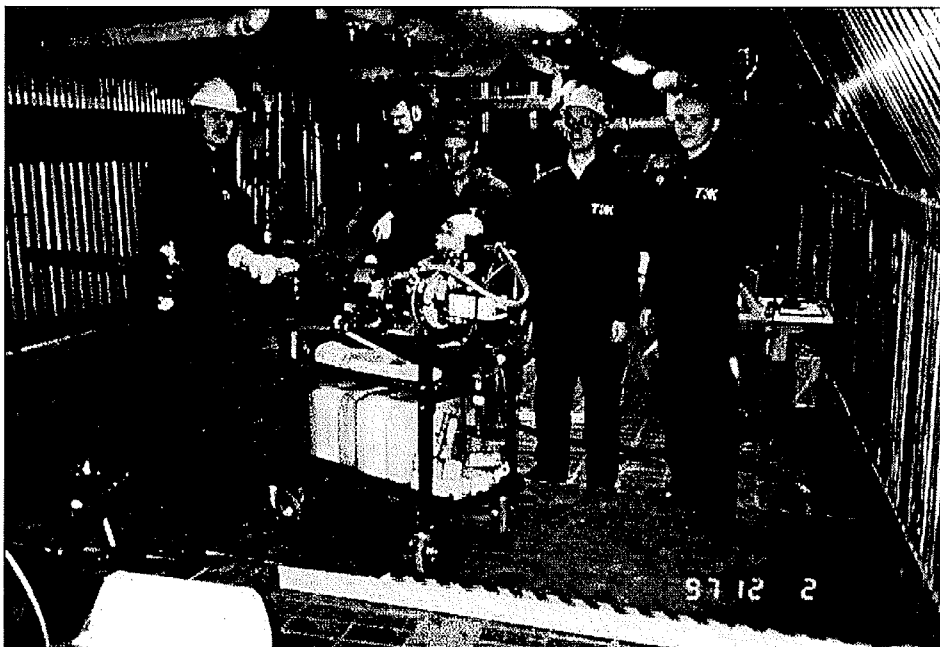
Keskuslaboratoriossa on perinteisesti tutkittu useita mustalipeää käsitteleviä kysymyksiä. Näitä ovat mm. lipeän käyttäytyminen haihdutuksen aikana ja haihduttamosaostumien muodostuminen (esim. Söderhjelm 1986, 1988a, 1988b, 1989, Söderhjelm et al. 1989, 1992, 1998, Niemelä 1999a, 1999b), sekä näihin kysymyksiin liittyvien kemiallisten ja reologisten analyysi- ja karakterisointivalmiuksien kehittäminen. Viime aikoina on lisääntyvässä määrin selvitetty lisäksi mm. sellutehtaiden vierasaineita (esim. Järvinen 1997, Heinonen 1998, Sirén 1998, Järvinen et al. 1999) ja vesikiertojen sulkemisen vaikutusta mustalipeän käyttäytymiseen ja kemikaalien talteenottoon (esim. Pöllänen 1995, Pöllänen ja Välttilä 1995, Söderhjelm 1996). Meneillään olevista hankkeista voidaan mainita EU-projekti “Separation methods for closed-loop technology in bleached kraft pulp manufacture” (1996–1999, tarkemmin <http://www.stfi.se/Research/coopnet/euproj2.htm>), sekä projekti “Mustalipeän vaikutus sulfaattikeitossa (1998–2000).

Valkaisusuodoksiin liittyvä tutkimustoiminta on edellämainittujen vierasaineselvitysten lisäksi keskittynyt KCL:ssä mm. TCF-suodosten sisältämän orgaanisen aineksen yksityiskohtaiseen karakterisointiin (Liukko ja Poppius-Levlin 1997, 1999), jolloin on tutkittu useita sekä teollisuudesta että laboratoriovalkaisuista saatuja suodoksia.

Eri korkeakouluissa on erilaisia mustalipeään ja valkaisusuodoksiin liittyviä kysymyksiä tutkittu vaihtelevassa laajuudessa. Teknillisen korkeakoulun puunjalostuksen kemian (vuoteen 1992 puukemian) laboratoriossa on 1970-luvulta alkaen kehitetty orgaanista analytiikkaa mm. mustalipeän koostumuksen (esim. Niemelä ja Sjöström 1986, Alén 1988, Niemelä 1990) ja keiton reaktioiden selvittämiseksi (esim. Vuorinen 1988, Anon. 1996). Viime aikoina laboratoriossa on tutkittu mm. mustalipeän polysakkarideja (Engström et al. 1995, Vikkula et al. 1997), sekä erityisesti TCF-valkaisun suodosten ja jätevesien koostumusta (Vuorinen et al. 1999). Näissä tutkimuksissa on paneuduttu mm. oksaalihapon muodostumiseen ja massan sisältämien heksenuronihappojen reaktioihin eri valkaisuvaiheissa.

Teknillisen korkeakoulun energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratoriossa on useiden vuosien ajan tutkittu mm. mustalipeän pisaroitumista (esim. Helpiö 1996, Nieminen 1996), mihin liittyen laboratorioon on hankittu mm. soodakattilaendoskooppi – ainutlaatuinen koko maailmassa (kuva 2.33). Laitteistolla on tehty mittauksia useilla soodakattiloilla. Laboratoriossa tehdään myös soodakattilan kemiaan liittyvää mallinnustyötä.

Oulun yliopiston mekaanisen prosessitekniikan laboratoriossa on päättynyt kaksivuotinen (1997–1998) tutkimus “Raskasmetallien poistaminen valkaisun happamista suodoksista High Gradient Magnetic Separation -menetelmällä”, minkä lisäksi viisivuotinen tutkimus “ECF- ja TCF-valkaisun happamien suodosten käsittely kierrätyskelpoiseksi jakeeksi ja konsentraattien jatkokäsittelyt” on loppusuoralla. Tulokset on koottu Dahlin (1999) väitöskirjaan.



Kuva 2.33. TKK:n energiatekniikan ja ympäristönsuojelun laboratorion tutkijat endoskoopin parissa eräällä soodakattilalla.

Fig. 2.33. Team from Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection (Helsinki University of Technology) studying black liquor droplet formation in furnace conditions with the special furnace endoscope.

Jyväskylän yliopiston soveltavan kemian osastossa on useiden vuosien ajan tutkittu mustalipeen koostumusta ja ominaisuuksia (esim. Liekki 2 -ohjelmassa), sekä erilaisten valkaisusuo-
dosten koostumusta (esim. Ristolainen ja Alén 1998a, 1998b). Laboratoriossa on lisäksi me-
nossa osittaisella Tekes-rahoituksella kaksi suopaan liittyvää lisensiaatintyötä. Näissä töissä
pyritään mm. selvittämään uuteainekomponenttien fysikaalisia ominaisuuksia, sekä kehittä-
mään tähän tietoon pohjautuva puulajikohtainen menetelmä suovan mustalipeään liukenemat-
toman, dispergoituvan ja liukenevan osan määrittämiseksi. Samoin kehitetään edelleen tässä
työssä vaadittavaa analytiikkaa.

Åbo Akademin laboratorion ”Skogsprodukternas kemi” 1970- ja 1980-luvuilla kehittämä
puukemiaan, erityisesti uuteaineisiin ja mäntyöljyyn, liittyvä analytiikka on hyvin tunnettua
(esim. Holmbom 1978). Viime vuosina tätä laboratorion asiantuntemusta on kuitenkin enim-
mäkseen sovellettu mekaanisen massan ja paperin valmistukseen liittyvissä tutkimuksissa.
Mäntyöljyyn liittyviä tutkimuksia on jonkin verran tehty myös Helsingin yliopiston orgaani-
sen kemian laboratoriossa, jossa on mm. selvitetty eräitä keiton ja mäntyöljyn jalostuksen
aikana tapahtuvia rasvahappojen reaktioita.

Edellä lueteltujen hankkeiden lisäksi on lukuisia muita näitä sivuavia tai täydentäviä tutki-
muksia toteutettu esimerkiksi diplomitöinä ja muina opinnäytteinä. Näitä ei voida tässä yh-
teydessä käsitellä tarkemmin, mutta edustava joukko alaa käsitteleviä töitä on koottu lukuihin
2.9.3–2.9.5. Kuten otsikoista ilmenee, monet näistä töistä liittyvät suoraan esimerkiksi sellu-
tehtaiden (ja usein myös laitetoimittajien) ajankohtaisiin ongelmiin.

2.9 Kirjallisuusluettelo

2.9.1 Referoidut julkaisut

Adams GA 1964. Wood carbohydrates: review of the present status of hemicellulose chemistry. *Pulp Pap. Mag. Can.* 65(1964):1, T13–T24.

Adams TN 1997. General characteristics of kraft black liquor recovery boilers. Teoksessa: *Kraft recovery boilers*, TN Adams (toim.). TAPPI Press, Atlanta, USA, s. 1–38.

Aho M ja Saastamoinen J 1995. Laboratoriomittakaavan palamisen tutkimuksen laitteet ja menetelmät. Teoksessa: *Poltto ja palaminen*, R Raiko, I Kurki-Suonio, J Saastamoinen ja M Hupa (toim.). International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, Teknisten Tieteiden Akatemia, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, s. 534–551.

Alén R 1988. Sulfaattikeitossa sivutuotteina syntyvien alifaattisten karboksyylihappojen hyödyntäminen. *Kemia-Kemi* 15(1988):6, 565–569.

Alén R 1990. Conversion of cellulose-containing materials into useful products. Teoksessa: *Cellulose sources and exploitation – industrial utilization, biotechnology and physico-chemical properties*, JF Kennedy, GO Phillips ja PA Williams (toim.). Ellis Horwood, New York, USA, s. 453–464.

Alén R 1994. Swelling behaviour of kraft black liquor and its organic constituents. *Biores. Technol.* 49(1994):1, 99–103.

Alén R 1997. Analysis of degradation products: a new approach to characterizing the combustion properties of kraft black liquors. *J. Pulp Pap. Sci.* 23(1997):2, J62–J66.

Alén R 1998a. Swelling behavior of laboratory-made hardwood and softwood kraft black liquors. *International Chemical Recovery Conference*, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 3, 1099–1104.

Alén R 1998b. Relationships between the chemical composition and the combustion properties of softwood and hardwood kraft black liquors. *LIEKKI 2, Combustion and gasification research programme. Technical review 1993–1998*. Vol. 2, s. 829–854.

Alén R 1999. Puun kemiallinen rakenne. Teoksessa: *Metsä ja puu II – Tukista tuotteeksi*, E Paloheimo (toim.). Rakennustieto Oy, Helsinki, Suomi, 1999, s. 10–27.

Alén R, Hentunen P, Sjöström E, Paavilainen L ja Sundström O 1991. A new approach for the kraft pulping process control. *J. Pulp Pap. Sci.* 17(1991):1, J6–J9.

Alén R, Hupa M ja Noopila T 1992. Combustion properties of organic constituents of kraft black liquors. *Holzforschung* 46(1992):4, 337–342.

Alén R, Jännäri P ja Sjöström E 1985a. Gas-liquid chromatographic determination of volatile fatty acids C₁-C₆ and lactic acid as their benzyl esters on a fused-silica capillary column. *Finn. Chem. Lett.* 12(1985), 190–192.

Alén R, Lahtela M, Niemelä K ja Sjöström E 1985b. Formation of hydroxy carboxylic acids from softwood polysaccharides during alkaline pulping. *Holzforschung* 39(1985):4, 235–238.

Alén R, Louhelainen J, Malkavaara P ja Rantanen K 1998. Influence of dissolved lignin on the combustion properties of softwood and hardwood kraft black liquors. *International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 3, 1105–1111.*

Alén R, Mäkelä A, Sjöström E, Hartus T, Paavilainen L ja Sundström O 1990. Analysis of lignin degradation products as a new tool for monitoring the kraft pulping process. *1990 Pulping Conference, Toronto, Canada, October 14–17, 1990. Book 1, 55–60.*

Alén R, Niemelä K ja Sjöström E 1984. Gas-liquid chromatographic separation of hydroxy monocarboxylic acids and dicarboxylic acids on a fused-silica capillary column. *J. Chromatogr.* 301(1984), 273–276.

Alén R, Noopila T ja Hupa M 1989. Mustalipeän kemiallinen koostumus ja poltto-ominaisuudet. *VTT Tutkimuksia* 642. 34 s.

Alén R, Rytkönen S ja McKeough P 1995. Thermogravimetric behavior of black liquors and their organic constituents. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 31(1995):1, 1–13.

Alén R ja Siistonen H 1998. Relationships between the chemical composition and the combustion properties of black liquor. *International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 1, 185–192.*

Alén R ja Sjöström E 1991. Formation of low-molecular-mass compounds during the oxygen delignification of pine kraft pulp. *Holzforschung* 45(1991):Suppl., 83–86.

Alén R ja Vikkula A 1989a. Formation of lignin monomers during alkaline delignification of softwood. *Holzforschung* 43(1989):6, 397–400.

Alén R ja Vikkula A 1989b. Formation of lignin monomers during kraft pulping of birch wood. *Cellul. Chem. Technol.* 23(1989):5, 579–583.

Alfredsson B, Gedda L ja Samuelson O 1961. A comparison between alkali cooking of cellulose and hot alkali treatment of hydrocellulose. *Svensk Papperstidn.* 64(1961):19, 694–698.

Aminoff H, Brunow G, Falck K ja Miksche GE 1974. The dimerization of coniferyl alcohol in aqueous sodium hydroxide. *Acta Chem. Scand.* B28(1974):3, 373–374.

Anderson JR ja Amini B 1996. Hydrogen peroxide bleaching. *Teoksessa: Pulp bleaching – principles and practice, CW Dence ja DW Reeve (toim.), TAPPI Press, Atlanta, USA, s. 411–442.*

Anon. 1991. Puusta paperiin, M-401, Sulfaattikeitto. Metlas Ky, Etelä-Saimaan Kustannus Oy, Lappeenranta. 190 s.

Anon. 1996. Hiilihydraatit prosessiteollisuudessa, TEKES-loppuraportti, Teknologiaohjelma-raportti 9/96. Paino-Center Oy, Helsinki. 48 s.

Anon. 1997. Trends in world bleached chemical pulp production 1990–1997. The Alliance for Environmental Technology.

Anon. 1999. Metsäteollisuuden tuotanto 1998, Metsäteollisuus ry. 5 s.

Aurell R 1963. Några jämförande synpunkter på sulfatkokning av tall- och björkved. Svensk Papperstidn. 66(1963):23, 978–989.

Aurell R 1964. Kraft pulping of birch. Part 1. The changes in the composition of the wood residue during the cooking process. Svensk Papperstidn. 67(1964):2, 43–49.

Aurell R ja Hartler N 1965. Kraft pulping of pine. The changes in composition of the wood residue during the cooking process. Svensk Papperstidn. 68(1965):3, 59–68.

Berglin N ja Berntsson T 1998. Pulp mill heat integration of black liquor gasifiers. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 2, 693–704.

Berksoy M ja Boluk Y 1996. High solids black liquor of reduced viscosity and viscosity reduction method for high solids black liquor. U.S. Pat. 5527427. 6 s.

Biermann CJ 1996. Handbook of pulping and papermaking, 2. painos. Academic Press, San Diego, USA. 754 s.

Brolin A, Gierer J ja Zhang Y 1993. On the selectivity of ozone delignification of softwood kraft pulps. Wood Sci. Technol. 27(1993):1, 115–129.

Brunow G, Lundquist K ja Gellerstedt G 1999. Lignin. Teoksessa: Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking, E Sjöström ja R Alén (toim.), Springer, Berlin, s. 77–124.

Campbell J 1871. Preparing and bleaching of paper pulp and other fibrous materials. US. Patent 116,020.

Cates DH, Eggert C, Yang JL ja Eriksson KEL 1995. Comparison of effluents from TCF and ECF bleaching of kraft pulps. Tappi J. 78(1995):12, 93–98.

Clayton D, Easty D, Einspahr D, Lonsky W, Malcom E, McDonough T, Schroeder L ja Thomson N 1989. Kraft process modification. Teoksessa: Pulp and paper manufacture, Vol. 5, TM Grace, EW Malcolm ja MJ Kocurek (toim.), The Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Montreal, s. 114–123.

Co A, Kim H-K, Wight MO ja Fricke AL 1982. Viscosity of black liquors at high temperatures. *Tappi* 65(1982):8, 111–113.

Conway BE 1981. Ionic hydration in chemistry and biophysics. Elsevier Scientific, New York, USA, 1981. 444 s.

Dahlman O, De Souza F, Haglind I, Mörck R ja Strömberg L 1993. Chemical composition of effluents from chlorine dioxide bleaching of kraft pulps before and after secondary effluent treatment. Eucepa International Environmental Symposium – Pulp and Paper Technologies for a Cleaner World, Paris, France, April 27–29, 1993. Vol. 1, 193–215.

Dahlman O, de Sousa F ja Ljungquist P 1995a. Analysis of organic compounds in effluents from TCF-bleaching of softwood and hardwood kraft pulps. 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, June 6–9, 1995. Vol. I, 729–736.

Dahlman OB, Reimann AK, Stomberg LM ja Mörck RE 1995b. High-molecular-weight effluent materials from ECF and TCF bleaching. *Tappi J.* 78(1995):12, 99–109.

Dahlman O, Mörck R ja Knuutinen J 1999. Analysis of bleach liquors. Teoksessa: Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking, E Sjöström ja R Alén (toim.), Springer, Berlin, s. 233–268.

Dence CW ja Reeve DW (toim.) 1996. Pulp bleaching. Principles and practice. TAPPI Press, Atlanta, USA. 868 s.

Donnini GP, Blain TJ, Holton HH ja Kutney GW 1983. 300 alkaline pulping additives: structure-activity relationships. *J. Pulp Pap. Sci.* 9(1983):5, 134–140.

Dryselius E, Lindberg B ja Theander O 1958. Alkaline hydrolysis of glycosidic linkages. III. An investigation of some methyl α - ja β -glycopyranoses. *Acta Chem. Scand.* 12(1958):2, 340–342.

Durai-Swamy K, Warren DW ja Mansour MN 1991. Indirect stean gasification of paper mill sludge waste. *Tappi J.* 74(1991):10, 137–143.

Ekman KH 1965. Formaldehyde obtained by alkaline hydrolysis of wood and lignin. *Tappi* 48 (1965):7, 398–402.

Elsander A, Gellerstedt G ja Ek M 1997. Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. 1997 Minimum Effluent Mills Symposium, San Francisco, CA, USA, October 23–24, 1997, s. 63–66.

Eneberg H ja Tikka P 1997. Evaporation to high dry solids content (+80 %). Teoksessa: Ahlstrom Machinery Processes, E Mattelmäki (toim.), Markprint, s. 59–64.

Engström N, Vikkula A, Teleman A ja Vuorinen T 1995. Structure of hemicelluloses in pine kraft cooking liquors. 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, June 6–9, 1995. Vol. III, 195–200.

Eskola AJ, Jokiniemi JK, Lehtinen KEJ ja Vakkilainen E 1998. Modelling alkali salt deposition on kraft recovery boiler heat exchangers in the superheater section. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 2, 469–486.

Feast AAJ, Lindberg B ja Theander O 1965. Studies on the α -glucosaccharinic acids. Acta Chem. Scand. 19(1965):5, 1127–1134.

Fengel D ja Wegener G 1989. Wood – chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin. 613 s.

Forssén M, Backman R, Hupa M, Skrifvars B-J ja Whitty K 1998. New black liquor combustion characteristics. LIEKKI 2, Combustion and gasification research programme. Technical review 1993–1998. Vol. 2, s. 991–1038.

Forsskåhl I, Olkkonen C ja Tylli H 1997. Uusien massanvalmistusmenetelmien vaikutus uute-aineisiin. Osa 5. PSC Communications 105. 63 s. [sekä aikaisemmat raportit]

Franzon O ja Samuelson O 1957. Degradation of cellulose by alkali cooking. Svensk Papperstidn. 60(1957):23, 872–877.

Frederick WJ 1997. Black liquor properties. Teoksessa: Kraft recovery boilers, TN Adams (toim.), TAPPI Press, Atlanta, USA, s. 59–99.

Frederick WJ ja Hupa M 1994. The effects of temperature and gas composition on swelling of black liquor droplets during devolatilization. J. Pulp Pap. Sci. 20(1994):10, J274–J280.

Frederick WJ ja Hupa M 1997. Black liquor droplet burning processes. Teoksessa: Kraft Recovery Boilers, TN Adams (toim.), TAPPI Press, Atlanta, USA, s. 131–160.

Frederick WJ, Noopila T ja Hupa M 1991. Swelling of spent pulping liquor droplets during combustion. J. Pulp Pap. Sci. 5(1991):5, J164–J170.

Gellerstedt G 1992. Gel permeation chromatography. Teoksessa: Methods in lignin chemistry, SY Lin ja CW Dence (toim.), Springer, Berlin, s. 487–497.

Gierer J 1970. Reactions of lignin during pulping. Svensk Papperstidn. 73(1970):18, 571–596.

Gierer J 1980. Chemical aspects of kraft pulping. Wood Sci. Technol. 14(1980):4, 241–266.

Gierer J 1981. Chemical aspects of delignification. The Ekman-Days 1981, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm, Sweden, June 9–12, 1981. Vol. 2, 12–17.

Gierer J 1982a. The chemistry of delignification. A general concept. Part I. *Holzforschung* 36 (1982):1, 43–51.

Gierer J 1982b. The chemistry of delignification. A general concept. Part II. *Holzforschung* 36(1982):2, 55–64.

Gierer J ja Imsgard F 1977. The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. *Svensk Papperstidn.* 80(1977):16, 510–518.

Gierer J ja Lindeberg O 1978. Reactions of lignin during sulfate pulping. Part XV. The behaviour of intermediary coniferyl alcohol structures. *Acta Chem. Scand.* B32(1978):7, 577–587.

Gierer J ja Ljunggren S 1979a. The reactions of lignin during sulfate pulping. Part 17. Kinetic treatment of the formation and competing reactions of quinone methide intermediates. *Svensk Papperstidn.* 82(1979):17, 503–512.

Gierer J ja Ljunggren S 1979b. The reactions of lignins during sulfate pulping. Part 16. The kinetics of the cleavage of β -aryl ether linkages in structures containing carbonyl groups. *Svensk Papperstidn.* 82(1979):3, 71–81.

Gierer J ja Norén I 1962. Reactions of lignin on sulfate digestion. II. Model experiments on the cleavage of aryl alkyl ethers by alkali. *Acta Chem. Scand.* 16(1962):7, 1713–1729.

Gierer J ja Norén I 1980. Course of delignification during pulping. *Holzforschung* 34(1980): 6, 197–200.

Gierer J ja Norén I 1981. Contribution to the chemistry of alkaline wood cooking. *Papier* 35 (1981):1, 18–24.

Gierer J, Pettersson I, Smedman LÅ ja Wennberg I 1973. Reactions of lignin during sulfate pulping. XIII. Reactions of episulfide structures with alkali and with white liquor under pulping conditions. *Acta Chem. Scand.* 27(1973):6, 2083–2094.

Gierer J ja Smedman LÅ 1965. Reaction of lignin during sulfate cooking. VIII. Mechanism of splitting of β -aryl ether bonds in phenolic units by white liquor. *Acta Chem. Scand.* 19(1965): 5, 1103–1112.

Grace TM, Frederick WJ, Iisa K ja Wåg K 1998. New black liquor drop burning model. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 1, 257–270.

Gratzl JS 1990. Reactions of polysaccharides and lignins in bleaching with oxygen and related species. 1990 TAPPI Oxygen Delignification Symposium Notes, TAPPI Press, Atlanta, USA, s. 1–21.

Green JW, Pearl IA, Hardacker KW, Andrews BD ja Haigh FC 1977. The peeling reaction in alkaline pulping. *Tappi* 60(1977):10, 120–125.

Hansson J-Å ja Hartler N 1968. Effects of reducing and oxidizing agents on the resistance of xylans from birch and pine towards alkaline degradation. *Svensk Papperstidn.* 71(1968):19, 669–673.

Heinonen J 1998. Thermodynamic model for predicting chloride and potassium concentrations in the kraft chemical recovery cycle. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 3, 1121–1126.

Helpiö T 1996. Mustalipeän sumutus paineistetussa sumutuskammiossa. Teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan laitoksen julkaisu 73. 37 s.

Hermans MA 1984. High-intensity black liquor oxidation. Väitöskirja, Institute of Paper Chemistry, Appleton. 180 s.

Hill MK, Violette DA ja Woerner DL 1988. Lowering kraft black liquor viscosity by ultrafiltration. *Sep. Sci. Technol.* 23(1988), 1789–1798.

Hise GR, Chen C-L ja Gratzl JS 1983. Chemistry of phenolic β -aryl lignin structures in alkaline pulping. International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Tsukuba Science City, Japan, May 23–27, 1983. Vol. 2, 166–171.

Holmbom B 1978. Constituents of tall oil. A study of tall oil processes and products. Väitöskirja, Åbo Akademi. 27 s. + liitt.

Holmbom B ja Eckerman C 1983. Tall oil constituents in kraft pulping. Effect of pulping temperature. *Tappi J.* 66(1983):5, 108–109.

Hupa M 1997. Recovery boiler chemistry. Teoksessa: Kraft recovery boilers, TN Adams (toim.), TAPPI Press, Atlanta, USA, s. 39–57.

Hupa M ja Hyöty P 1995. Mustalipeän poltto ja soodakattila. Teoksessa: Poltto ja palaminen, R Raiko, I Kurki-Suonio, J Saastamoinen ja M Hupa (toim.), International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, Teknillisten Tieteiden Akatemia, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, s. 447–477.

Hupa M, Solin P ja Hyöty P 1987. Combustion behavior of black liquor droplets. *J. Pulp Pap. Sci.* 13(1987):2, J67–J72.

Jansson MB, Wormald P ja Dahlman O 1994. Reaction of wood extractives during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. 1994 International Pulp Bleaching Conference, Vancouver, Canada, June 13–16, 1994. Poster Presentations, 61–64.

Johansson B ja Miksche GE 1969. Über das Verhalten des Lignins bei der Alkalikochung. IV Der alkalische Abbau von Arylglycerin- β -arylätherstrukturen. Versuche am Isoeugenolglycol- β -(2-methoxyphenol)-äther. *Acta Chem. Scand.* 23(1969):3, 924–930.

Johnson T 1946. Sulfatmassa erhållen vid kokning med svaveltillsats. Svensk Papperstidn. 49(1946):9, 204.

Johansson MH ja Samuelson O 1974. The formation of end groups in cellulose during alkali cooking. Carbohydr. Res. 34(1974):1, 33–43.

Johansson MH ja Samuelson O 1977. Alkaline destruction of birch xylan in the light of recent investigations of its structure. Svensk Papperstidn. 80(1977):16, 519–524.

Jäkärä J, Parén A ja Nyman J 1998. Production and use of different peracids in chemical pulp bleaching. Pap. Puu 80(1998):4, 281–287.

Järvinen R 1997. Vierasaineet kemikaalikierrrossa. Sellutehtaan kemikaalikierto, AEL/METS-KO, Insko-seminarit, Tikkurila 14.–15.5.1997. 20 s.

Järvinen R, Lievo P ja Kiiskilä E 1999. Scaling during evaporation of bleach plant filtrates. The 6th IAWQ Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere, Finland, June 6–10, 1999. Hyväksytty esitettäväksi.

Kauppi PK ja Ismael AS 1984. How to separate and remove soap from black liquor? Paper Trade J. 168(1984):1, 38–39.

Kiiskilä E 1998. Valkaisusuodosten kuiva-aineen vienti kemikaalikiertoon. Soodakattilapäivä 14.10.1998, julk. Suomen Soodakattilayhdistys ry:n raporttisarja, raportti 6/98. 11 s.

Kiiskilä E ja Pekkanen M 1997. TCF bleach plant effluent treatment. Teoksessa: Ahlstrom Machinery processes, E Mattelmäki (toim.), Markprint, Suomi, s. 91–96.

Kiiskilä E ja Virkola N-E 1987. Method of decreasing black liquor viscosity. PCT Int. Appl. WO 87/03315. 11 s.

Kleinert TN 1969. Abbau von Cellulose und verwandten Kohlenhydraten unter den Bedingungen des alkalischen Holzaufschlusses. Papier 23(1969):3, 135–139.

Kleppe PJ 1970. Kraft pulping. Tappi 53(1970):1, 35–47.

Kondo R ja Sarkanen KV 1984. Formation and reaction of coniferyl alcohol during alkaline pulping. J. Wood Chem. Technol. 4(1984):3, 301–311.

Kovasin K ja Tikka PO 1993. Low-kappa kraft pulping and its advantages. Pap. Puu 75 (1993):7, 491–497.

Kreutz TG, Larson ED ja Consonni S 1998. Performance and preliminary economics of black liquor gasification combined cycles for a range of kraft pulp mill sizes. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 2, 675–692.

Kymäläinen M, Forssén M, Kilpinen P ja Hupa M 1998. Nitrogen in black liquor combustion and in the chemical recovery cycle of a pulp mill. LIEKKI 2, Combustion and gasification research programme. Technical review 1993–1998. Vol. 2, s. 783–828.

LaFleur LE, Servos MR, Munkittrick KR, Carey JH ja van der Kraak GJ 1996. Sources of pulping and bleaching derived chemicals in effluents. Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, 2nd International Conference, Vancouver, BC, Canada, November 6–10, 1994, s. 21–31.

Ledung L 1997. Effects of the addition of bleach plant filtrates on black liquor combustion and viscosity properties. Lisensiaatintyö, KTH, Tukholma. 22 s. + liitt.

Ledung L ja Ulmgren P 1997. Combustion properties of black liquors containing additions of totally chlorine free bleach plant filtrates. Nord. Pulp Pap. Res. J. 12(1997):3, 145–149.

Li Z, Ma H, Kubes GJ ja Li J 1998. Synergistic effect of kraft pulping with polysulphide and anthraquinone on pulp-yield improvement. J. Pulp Pap. Sci. 24(1998):8, 237–241.

Li Z, Ny Y ja van Heiningen ARP 1997. Incorporation of peracetic acid into brightening of groundwood pulps. Pulp Pap. Can. 98(1997):5, 34–37.

Lind J, Merényi G ja Wegner K 1997. The chemistry of ozone during pulp bleaching. J. Wood Chem. Technol. 17(1997):3, 297–326.

Lindberg B 1956. Alkaline hydrolysis of glycosidic linkages. Svensk Papperstidn. 59(1956): 15, 531–534.

Lindström T 1979. The colloidal behavior of kraft lignin. Part I. Association and gelating of kraft lignin in aqueous solutions. Coll. Polym. Sci. 257(1979), 277–285.

Liukko S ja Poppius-Levlin K 1997. Characteristics of different peroxyacid effluents. 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Montreal, Canada, June 9–12, 1997, s. 65-1–65-4.

Liukko S ja Poppius-Levlin K 1999. Characteristics of dissolved organic material in TCF bleach plant filtrates. The 6th IAWQ Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere, Finland, June 6–10, 1999. Hyväksytty esitettäväksi.

Lorson H, Schingnitz M, White VF ja Dean DR 1997. Black liquor recovery by pressurized, oxygen-blown gasification. Tappi J. 80(1997):12, 111–116.

Ljunggren S 1980. The significance of aryl ether cleavage in kraft delignification of softwood. Svensk Papperstidn. 83(1980):13, 363–369.

Lövgren M, Sjöström J ja Nilsson B 1995. Pulp ozonation products. 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Helsinki, Finland, June 6–9, 1995. Vol. III, 407–412.

Löwendahl L 1985. Carbohydrate reactions during treatment of kraft pulp and cotton with alkaline peroxide. *Carbohydr. Res.* 139(1985), 203–208.

Löwendahl L, Petersson G ja Samuelson O 1975. Dicarboxylic acids produced by oxygen-alkali treatment of birch xylan. *Acta Chem. Scand.* B29(1975):4, 526–527.

Malinen R 1975. Behaviour of wood polysaccharides during oxygen-alkali delignification. *Pap. Puu* 57(1975):4a, 193–204.

Malinen R ja Fuhrmann A 1995. Recent trends of bleaching of chemical pulp. *Pap. Puu* 77 (1995):3, 78–83.

Malinen R ja Sjöström E 1975. The formation of carboxylic acids from wood polysaccharides during kraft pulping. *Pap. Puu* 57(1975):11, 728–739.

Marton J 1964. On the structure of kraft lignin. *Tappi* 47(1964):11, 713–719.

Marton J 1971. Reactions in alkaline pulping. Teoksessa: *Lignins*, KV Sarkanen ja CH Ludwig (toim.), Wiley-Interscience, New York, USA, s. 639–653.

Masse MA, Kiran E ja Fricke AL 1986. Freezing and glass transition phenomena in polymer-diluent mixtures. *Polymer* 27(1986), 619–622.

Matthews CH 1974. Carbohydrate losses at high temperature in kraft pulping. *Svensk Papperstidn.* 77(1974):17, 629–633.

McDonough TJ 1996. Oxygen delignification. Teoksessa: *Pulp bleaching – principles and practice*, CW Dence ja DW Reeve (toim.), TAPPI Press, Atlanta, USA, s. 213–239.

McKague AB, Chew W, Zhu S ja Reeve DW 1998. Compounds identified in effluents from the bleaching of wood pulp. *International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finland, June 1–5, 1998. Book 1, 205–212.

McKeough P 1997. Black liquor technology. A technology program of VTT Energy. Research plan. VTT Energia, 6 s.

McKeough P, Kurkela M, Kyllönen H ja Tapola E 1998. New insights into the release of sodium, sulphur, potassium and chlorine during black-liquor combustion and gasification. Teoksessa: *LIEKKI 2. Combustion and gasification research programme. Technical review 1993–1998. Vol. 2*, s. 855–873.

McKeough P ja Saviharju K 1991. Novel energy production processes for pulp mills. *Kemia-Kemi* 18(1991):2, 102–106.

McKeough P ja Vakkilainen EK 1998. Effects of black liquor composition and furnace conditions on recovery boiler fume chemistry. *International Chemical Recovery Conference*, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 2, 487–504.

- Milanova E* 1988. Variables affecting the swelling of kraft black liquor solids. *J. Pulp Pap. Sci.* 14(1998):4, J67–J72.
- Milanova E ja Dorris GM* 1990. Effects of residual alkali content on the viscosity of kraft black liquor. *J. Pulp. Pap. Sci.* 16(1990):3, J94–J101.
- Miller PT, Clay DT ja Lonsky WFW* 1986. The influence of combustion on the swelling of kraft black liquor during pyrolysis. Tappi Engineering Conference, Atlanta, GA, USA, September 22–25, 1986. Book 1, 225–234.
- Moilanen A, Nieminen M ja Alén R* 1995. Polttoaineiden ominaisuudet ja luokittelu. Teoksessa: Poltto ja palaminen, R Raiko, I Kurki-Suonio, J Saastamoinen ja M Hupa (toim.), International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, Teknisten Tieteiden Akatemia, Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä, s. 87–108.
- Morris ER, Cutler AN, Rossmurphy SB ja Rees DA* 1981. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydr. Polym.* 1(1981):1, 5–21.
- Mortimer RD* 1982. The formation of coniferyl alcohol during alkaline delignification with anthraquinone. *J. Wood Chem. Technol.* 2(1982):4, 383–415.
- Mullen WT* 1994. Improved chemical recovery from kraft black liquor. *Eur. Pat. Appl.* 0641884 A1. 21 s.
- Mutton DB* 1964. Cellulose chemistry. *Pulp Pap. Mag. Can.* 65(1964):2, T41–T51.
- Nichols KM ja Sonnenberg LB* 1992. Combustion of mixtures of kraft black liquor with chlorine containing concentrates. 1992 International Chemical Recovery Conference, Seattle, WA, USA, June 7–11, 1992. Book 2, 323–327.
- Niemelä K* 1988. GLC–MS studies on pine kraft black liquors. Part 1. Identification of monomeric compounds. *Holzforschung* 42(1988):3, 169–173.
- Niemelä K* 1989. Identification of *O*- α -D-galactopyranosylsaccharinic acids as their trimethylsilyl derivatives by mass spectrometry. *Carbohydr. Res.* 194(1989), 37–47.
- Niemelä K* 1990. Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor. *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A II. Chemica* 229. 142 s.
- Niemelä K* 1997. TCF-valkaisun jätevesien koostumus. Teknillinen korkeakoulu, puunjalostustekniikan osasto. Sarja C, raportti 13. 38 s.
- Niemelä K* 1998. Mustalipeähaihduttamojen saostumat. Soodakattilapäivä 14.10.1998, julk. Suomen Soodakattilayhdistys ry:n raporttisarja, raportti 6/98. 14 s.

Niemelä K 1999a. Mustalipeähaihduttamojen likaantumisongelmat. Osa 1. Kirjallisuuskat-saus. KCL seloste (tekeillä).

Niemelä K 1999b. Identification of organic compounds in different scales from black liquor evaporation. 10th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Yokohama, Japan, June 7–10, 1999. Hyväksytty esitettäväksi.

Niemelä K ja Alén R 1999. Characterization of pulping liquors. Teoksessa: Analytical meth-ods in wood chemistry, pulping, and papermaking, E Sjöström ja R Alén (toim.), Springer, Berlin, s. 193–231.

Niemelä K, Alén R ja Sjöström E 1985. The formation of carboxylic acids during kraft and kraft-anthraquinone pulping of birch wood. *Holzforschung* 39(1985):3, 167–172.

Niemelä K, Heikkilä M ja Fiskari J 1999. The effect of ozonation on low-molecular weight compounds of filtrates derived from oxygen delignification stages. 10th International Sympo-sium on Wood and Pulp Chemistry, Yokohama, Japan, June 7–10, 1999. Hyväksytty esi-tettäväksi.

Niemelä K ja Sjöström E 1986. Simultaneous identification of aromatic and aliphatic low molecular weight compounds from alkaline pulping liquors by capillary gas-liquid chromato-graphy – mass spectrometry. *Holzforschung* 40(1986):6, 361–368.

Nieminen K 1996. Kokeellinen tutkimus mustalipeälusikkasuuttimen toiminnasta. Teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan laitoksen julkaisu 72. 37 s.

Nilvebrant N-O ja Reimann A 1996. Xylan as a source for oxalic acid during ozone bleaching. Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Advances in Characterization and Processing of Wood, Non-woody and Secondary Fibers, Stresa, Italy, September 8–11, 1996, s. 485–491.

Noopila T, Alén R ja Hupa M 1991. Combustion properties of laboratory-made black liquors. *J. Pulp Pap. Sci.* 17(1991):4, J105–J109.

Olm L, Bäckström M ja Tormund D 1994. Pretreatment of softwood with sulfide containing liquor prior to kraft cook. Tappi Pulping Conference, San Diego, CA, USA, November 6–10, 1994. Book 1, 29–40.

Olm L ja Tistad G 1979. Kinetics of the initial stage of kraft pulping. *Svensk Papperstidn.* 82(1979):15, 458–464.

Pakkanen H, Alén R, Parén A ja Aksela R 1998. Characterization of effluents from peroxide and peracetic acid bleaching of softwood kraft pulp. International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland, June 1–5, 1998. Book 2, 659–664.

Pikka O 1979. Sulfaattiselutehtaan rikki- ja natriumtase. Lisensiaattityö, Teknillinen korkea-koulu, puunjalostustekniikan osasto. 162 s.

Porter J, Magnotta V, Mullen T ja Zielinski J 1998. Oxidative heat treatment for increasing recovery boiler capacity: concept & initial in-mill pilot evaluation. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 1, 193–211.

Pöllänen T 1995. Vesikierroltaan suljettu sellutehdas, osaraportti 2. TCF-valkaisun suodosten vaikutus mustalipeän koostumukseen ja ominaisuuksiin. Suomen Soodakattilayhdistys ry, raportti SPL-18719V-03. 21 s. + liitt.

Pöllänen T ja Välttilä O 1995. Vesikierroltaan suljettu sellutehdas, osaraportti 3. Oksaalihapo sellunvalmistusprosessissa. Suomen Soodakattilayhdistys, raportti SPL-18719V-04. 24 s.

Ramamurthy P, van Heiningen ARP ja Kubes GJ 1993. Viscosity and thermal conductivity of black liquor. *Tappi J.* 76(1993):11, 175–179.

Rennel R 1995. TCF – an example of the growing importance of environmental perceptions in the choice of fibres. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 10(1995):1, 24–32.

Ristolainen M ja Alén R 1998a. Characterization of effluents from TCF bleaching of hardwood kraft pulp. *J. Pulp Pap. Sci.* 24(1998):4, 129–133.

Ristolainen M ja Alén R 1998b. Characterization of effluents from TCF bleaching of softwood kraft pulp. *Tappi J.* 81(1998):9, 195–198.

Ristolainen M ja Alén R 1998c. Organic material dissolved in process liquors during TCF bleaching. International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland, June 1–5, 1998. Book 2, 659–664.

Ristolainen M, Alén R ja Knuutinen J 1996. Characterization of TCF effluents from kraft pulp bleaching. I. Fractionation of hardwood lignin-derived material by GPC and UF. *Holz-forschung* 50(1996):1, 91–96.

Roberts JE, Khan SA ja Spontak RJ 1996a. Controlled black liquor viscosity reduction through salting-in. *AIChE J.* 42(1996), 2319–2326.

Roberts JE, Spontak RJ, Jameel H ja Khan SA 1996b. A novel approach to black liquor viscosity reduction using salt additives. *Tappi J.* 79(1996):8, 167–174.

Rydholm SA 1965. Pulping processes. Wiley, New York, USA. 1269 s.

Salin J-G 1988. Spent liquor rheology and viscosity. *Pap. Puu* 70(1988):8, 721–727.

Samuelson O 1958. En jämförelse mellan reaktionerna vid sulfit- och sulfatkokning. *Svensk Papperstidn.* 61(1958):17, 531–539.

Samuelson O 1981. Some undesirable carbohydrate reactions during alkaline cooking and bleaching. The Ekman-Days 1981, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm, Sweden, June 9–12, 1981. Vol. 2, 78–82.

Samuelson O ja Sjöberg L-Å 1978. Spent liquors from sodium hydroxide cooking with addition of anthraquinone. *Cellul. Chem. Technol.* 12(1978), 463–472.

Sandquist K 1981. Rheological properties of black liquor. *Svensk Papperstidn.* 84(1981):18, R141–R145.

Sandquist K 1983. Rheological properties and evaporation of black liquor at high dry-solids content. *Pulp Pap. Can.* 84(1983):2, T30–T34.

Sarkanen KV ja Kondo R 1983. Kinetics of lignin and hemicellulose dissolution and formation of coniferyl alcohol during the initial stage of alkaline pulping. *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Tsukuba Science City, Japan, May 23–27, 1983. Vol. 2, 155–160.

Sarkanen KV ja Kondo R 1984. Kinetics of lignin and hemicellulose dissolution during the initial stage of alkaline pulping. *Holzforschung* 38(1984):1, 31–36.

Saviharju K, Moilanen A ja van Heiningen ARP 1998. New high-pressure gasification rate data for fast pyrolysis of black liquor char. *J. Pulp Pap. Sci.* 24(1998):7, 231–236.

Sillanpää M 1997. Analysis and environmental fate of EDTA and DTPA. Väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, epäorgaanisen ja analyyttisen kemian laboratorio. 57 s. + liitt.

Simonson R 1963. The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 1. The isolation of hemicellulose fractions from pine sulfate cooking liquors. *Svensk Papperstidn.* 66(1963):20, 839–845.

Simonson R 1965. The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 3. The isolation of hemicellulose fractions from birch sulfate cooking liquors. *Svensk Papperstidn.* 68(1965):8, 275–280.

Sirén K 1998. Analytical methods for determination of metals, silicon and phosphorous in kraft mill samples. *International Chemical Recovery Conference*, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 3, 1113–1119.

Sjöström E 1977. The behaviour of wood polysaccharides during alkaline pulping. *Tappi* 60(1977):9, 151–154.

Sjöström E 1981. The chemistry of oxygen delignification. *Pap. Puu* 63(1981):6–7, 438–442.

Sjöström E 1993. *Wood chemistry. Fundamentals and applications*, 2. painos. Academic Press, San Diego, USA. 293 s.

Sjöström E ja Välttilä O 1972. Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part I. Comparison of various additives. *Pap. Puu* 54(1972):11, 695–705.

Sjöström E ja Välttilä O 1978. Inhibition of carbohydrate degradation during oxygen bleaching. Part II. The catalytic activity of transition metals and the effect of magnesium and triethanolamine. Pap. Puu 60(1978):1, 37–43.

Small JD ja Fricke AL 1985. Thermal stability of kraft black liquor viscosity at elevated temperature. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24(1985), 608–614.

Stenlund B ja Ranua J 1983. Kemiallisten tuotteiden talteenotto. Teoksessa: Puumassan valmistus, II osa 2, N-E Virkola (toim.), 2. painos, Suomen Paperi-insinöörien yhdistys ry/Teknisten Tieteiden Akatemia, s. 1301–1372.

Stigsson L 1998. ChemrecTM black liquor gasification. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 2, 663–674.

Stigsson LL ja Hesseborn B 1995. Gasification of black liquor. International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, April 24–27, 1995. Book B, B277–B295.

Svedman M, Kovasin K ja Tikka P 1997. The use of green liquor and its derivatives in improving kraft pulping. 1997 Pulping Conference, San Francisco, CA, USA, October 19–23, 1997. Book 2, 877–888.

Söderhjelm L 1986. Viscosity of strong black liquor. Pap. Puu 68(1986):9, 642–652.

Söderhjelm L 1988a. Viscosity of strong black liquor from birch pulping. Pap. Puu 70(1988):4, 348–355.

Söderhjelm L 1988b. Factors affecting the viscosity of strong black liquor. Appita 41(1988):5, 389–392.

Söderhjelm L 1989. Viscosity of strong black liquor from sulphate mills. International Chemical Recovery Conference, Ottawa, Canada, April 3–6, 1989, s. 95–99.

Söderhjelm L 1996. Sellutehtaan vesikierron sulkeminen, osaraportti 4. Vaikutus mustalipeän polttoon. Suomen Soodakattilayhdistys ry, raportti 6/96. 24 s.

Söderhjelm L ja Hausalo T 1996. Extensive analysis of strong black liquor. Appita 49(1996):4, 263–268.

Söderhjelm L, Hupa M ja Noopila T 1989. Combustibility of black liquors with different rheological and chemical properties. J. Pulp Pap. Sci. 15(1989):4, J117–J122.

Söderhjelm L ja Sågfors P-E 1994. Factors influencing viscosity of kraft black liquor. J. Pulp. Pap. Sci. 20(1994):4, J106–J110.

Söderhjelm L, Sågfors P-E ja Janson J 1992. Black liquor viscosity. Pap. Puu 74(1992):1, 56–58.

Söderhjelm L, Sågfors P-E ja Kiiskilä E 1998. Factors influencing heat treatment of black liquor. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 1, 169–183.

Tikka P 1994. Keiton kehitys ja keittomuunnelmat. Sellunkeiton ja valkaisu kehitys, Kouvola, 16.–17.3.1994. AEL-INSKO, julkaisu P901601. Osa III, 13 s.

Tikka P, Alén R, Siistonen H ja Svedman M 1996. Behaviour of pine wood material during displacement kraft batch cooking. 4th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, "Advances in Characterization and Processing of Wood, Non-woody and Secondary Fibers", Stresa, Italy, September 8–11, 1996, s. 87–96.

Tikka P ja Kovasin K 1994. Laboratory simulation of modified kraft cooking systems – a new cooking system enables independent temperature and liquor transfer programs. Tappi Pulping Conference, San Diego, CA, USA, November 6–10, 1994. Book 3, 905–911.

Tiu C, Nguyen KL ja De Guzman M 1993. Non-Newtonian behavior of kraft black liquors. *Appita* 46(1993):3, 203–206.

Vakkilainen EK 1994. High black liquor dry solids changes operation of recovery boiler. *Pap. Puu* 76(1994):8, 496–502.

Vakkilainen E 1995. Uutta tekniikkaa mustalipeän polttoon. *LIEKKI 2 -Tiedotuslehti* (1995): 2, 12–14.

Vakkilainen E 1998. Mustalipeä. Teoksessa: *LIEKKI 2, Poltto- ja kaasutustekniikan tutkimusohjelma 1993–1998. Loppuraportti* (M Hupa, toim.). Åbo Akademi, raportti L98-1, s. 83–92.

Vakkilainen E, Backman R, Forssén M ja Hupa M 1998. Effects of liquor heat treatment on black liquor combustion properties. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 1, 229–243.

Vakkilainen EK, Kiiskilä E ja Hänninen E 1996. Effect of current trends on recovery boiler construction and design. *Pap. Asia* 12(1996):6, 22–24.

van Lierop B, Skothos A ja Liebergott N 1996. Teoksessa: *Pulp bleaching – principles and practice*, CW Dence ja DW Reeve (toim.), TAPPI Press, Atlanta, USA, s. 321–345.

Vikkula A, Hortling B, Tamminen T, Teleman A, Tenkanen M ja Vuorinen T 1997. Structure of galactans in kraft cooking liquors. 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Montreal, Canada, June 9–12, 1997, s. 117-1–117-3.

Vilen E, Reeve DW ja McKague AB 1996. Identification of muconic acids in bleach plant effluent. *Holzforschung* 50(1996):6, 575–578.

Virkola N-E, Pikka O ja Keitaanniemi O 1983. Sulfaattisellun valmistus. Teoksessa: Puumas-san valmistus, II, osa 1, N-E Virkola (toim.), 2. painos, Suomen Paperi-insinöörien yhdistys ry/Teknisten Tieteiden Akatemia, Turku, s. 291–406.

Virtapohja J 1998. Fate of chelating agents used in the pulp and paper industries. Väitöskirja, Jyväskylän yliopisto, Soveltavan kemian osasto. 58 s. + liitt.

Vuorikari O 1990. Suovan palstoituksen vaikutus kemikaalikiertoon. Sellutehtaan kemikaalikierto, Tampere, 17.–18.1.1990. INSKO-julkaisu 10-90, osa IV. 16 s. + liitt.

Vuorinen T 1988. Mechanisms and kinetics of isomerization, degradation, and oxidation of reducing carbohydrates; reaction paths in alkaline solutions containing oxygen and 2-anthraquinonesulfonic acid. Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser A. II. Chemica 220. 160 s.

Vuorinen T, Fagerström P, Räsänen E, Vikkula A, Henricson K ja Teleman A 1997. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Montreal, Canada, June 9–12, 1997, s. M4-1–M4-4.

Vuorinen T et al. 1999. TCF-valkaisun jätevesien koostumus. Loppuraportti [painossa]. Teknillinen korkeakoulu, puunjalostustekniikan osasto.

Vältilä O 1996. Vesikierroltaan suljettu sellutehdas. Loppuraportti. KCL seloste 2296. 61 s.

Vältilä O 1997. Sellutehtaan vesikiertojen sulkeminen. Pap. Puu 79(1997):2, 102–104.

Warnqvist B, Idner K, Hastings C, Barynin J ja Gleadow P 1995. Impact on recovery cycle capacity by extended delignification and effluent recycle. 1995 International Chemical Recovery Conference, Toronto, Ontario, Canada, April 24–27, 1995. Book B, B165–B175.

Weckroth R ja Hiljanen S 1996. SuperBatch cooking from innovation to experience. 5th International Conference on New Available Techniques. World Pulp and Paper Week, Stockholm, Sweden, June 4–7, 1996. Part 1, 449–474.

Wennberg O 1985. Boiling point elevation and viscosity of black liquor at high solids content and high temperature. International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, April 24–27, 1995, s. 275–279.

Wennberg O 1989. Rheological properties of black liquor. International Chemical Recovery Conference, Ottawa, Canada, April 3–6, 1989, s. 89–93.

Whitty K, Backman R, Forssén M, Hupa M, Rainio J ja Sorvari V 1997. Liquor-to-liquor differences in combustion and gasification processes: pyrolysis behaviour and char reactivity. J. Pulp Pap. Sci. 23(1997):3, J119–J128.

Wilder HD ja Daleski EJ 1965. Delignification rate studies. Part II of series on kraft pulping kinetics. Tappi 48(1965):5, 293–297.

Wilkinson WL 1960. Non-Newtonian fluids. Pergamon Press, Lontoo, UK, s. 1–5.

Wilson K 1968. Bestämning av effektivt alkali i svartlut. *Svensk Papperstidn.* 71(1968):11, 446–447.

Woerner DL ja McCarthy JL 1988. Lignin. 24. Ultrafiltration and light-scattering evidence for association of kraft lignins in aqueous solutions. *Macromolecules* 21(1988), 2160–2166.

Yuan Z, Ni Y ja van Heiningen ARP 1998. Peracetic acid and hydrogen peroxide brightening of a softwood kraft pulp delignified by methanol-assisted ozonation. *Pap. Puu* 80(1998):4, 310–314.

Zaman AA 1993. An investigation of the rheological properties of high solids black liquors, Väitöskirja, University of Florida, USA.

Zaman AA ja Fricke AL 1991. Viscosity of black liquor up to 130 °C and 84 % solids. *AIChE Forest Products Symposium*, Los Angeles, CA, USA, 1991, s. 59–77.

Zaman AA ja Fricke AL 1994. Newtonian viscosity of high solids kraft black liquors: Effects of temperature and solids concentrations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994):2, 428–435.

Zaman AA ja Fricke AL 1995. Steady shear flow properties of high solids softwood kraft black liquors: effects of temperature, solids concentrations, lignin molecular weight and shear rate. *Chem. Eng. Comm.* 139(1995), 201–221.

Zaman AA ja Fricke AL 1996. Effect of pulping conditions and black liquor composition on Newtonian viscosity of high solids kraft black liquors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(1996):2, 590–597.

2.9.2 Kotimaiset diplomityöt ja pro gradu -työt 1990–1999

Backman I 1990. Koivun ja männyn ligniinien reaktiot ja rakennemuutokset sellun sulfaattikeitossa. Peroksimuuraishappokeiton vaikutus koivun puunjauhatus- ja sulfaattijäteligniniin. Helsingin yliopisto.

Bergman N 1996. Mustalipeän aineominaisuuksien ja reaktioiden laskenta dynaamisessa simuloinnissa. Teknillinen korkeakoulu.

Engström J 1992. Svartlutsförbehandling av flis vid sulfatkokning. Åbo Akademi.

Forssén M 1996. Svavelavgång under pyrolys av svartlut. Åbo Akademi.

Gåsman J 1994. Soodakattilan polttokapasiteetti sahajauhonkeittoprosessissa. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Hagström J 1991. Lipeän polton optimointi eri kuiva-ainetasoilla tulipesältään modernisoidussa soodakattilassa. Oulun yliopisto.

Hankasalmi T 1996. Rikki- ja natriumtaseen simulointi ja hallinta sulfaattitehtaassa. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Harju T 1991. Mustalipeän vesihöyrykaasutus. Teknillinen korkeakoulu.

Heikkilä M 1996. Charakterisierung der Bleichfiltrate aus der Ozonstufe. Hampurin yliopisto (Teknillinen korkeakoulu).

Heinonen K 1994. Klooridioksidin käytön minimointi alkuvalkaisussa. Oulun yliopisto.

Hellström P 1995. Avgång av bränslekväve vid oxidering av svartlutskok. Åbo Akademi.

Jaarmo S 1995. Piin poistaminen sellun TCF-valkaisun suodoksista. Teknillinen korkeakoulu.

Järvinen M 1997. Effects of black liquor firing on recovery boiler operations. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Kaila J 1991. Suovan erottumiseen vaikuttavia tekijöitä. Teknillinen korkeakoulu.

Karhu J 1994. Störande metallers beteende i en sulfatmassafabrik – från kok till metallavlägsning. Åbo Akademi.

Karlsson J 1996. Sodapannans beläggningsproblem. Åbo Akademi.

Karlsson S 1997. Heat transfer in a falling film evaporator. Åbo Akademi.

Kauppinen M 1997. Haihduttamon likaantuminen ja sen taloudelliset vaikutukset. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Kavander N 1997. Polyoxomolybdaters inverkan på delignifiering och blekning vid kemisk fibrering. Åbo Akademi.

Kekarainen K 1993. Soodakattilan sulfidin pelkistymisasteen määrittäminen ionikromatografisesti. Oulun yliopisto.

Keskinen N 1997. Optimering av en sur hydrolys av hexenuronsyra och TCF-blekning vid kemisk fibrering. Åbo Akademi.

Koistinen J 1991. Eräiden alkuaineiden liikkuminen sellutehtaan suovastamossa. Teknillinen korkeakoulu.

Kullberg M 1996. Pyrolys av svartlut i en trycksatt nätpyrolysator. Åbo Akademi.

Lehtonen J 1996. Vaihtoehtoiset alkalivalmistusmenetelmät sellutehtaassa. Teknillinen korkeakoulu.

Lemmetti A 1996. On-line analysis of kraft cooking liquor with the CLA 2000 cooking liquor analyzer. Oulun yliopisto.

Lento S 1996. Valkaisuvesien karakterisointi. Teknillinen korkeakoulu.

Lievo P 1998. Haihduttimen likaantuminen valkaisun suodoksia haihdutettaessa. Teknillinen korkeakoulu.

Liimatainen M 1994. Menetelmä biolietteen polttamiseksi soodakattilassa. Teknillinen korkeakoulu.

Louhelainen J 1994. Mustalipeän poltto-ominaisuuksien karakterisointi kaasukromatografian avulla. Jyväskylän yliopisto.

Mielonen T 1997. Kemikaalisäostumat TCF-valkaisussa. Teknillinen korkeakoulu.

Miikkulainen P 1997. Tulipesäendoskooppi mustalipeän pisaroitumistutkimuksessa, Teknillinen korkeakoulu.

Mikkola JYO 1997. Ligniinin malliaineiden reaktiot NaOH-keitossa. Helsingin yliopisto.

Mitikka M 1994. Puun hemiselluloosien käyttäytyminen sulfaattikeiton aikana. Jyväskylän yliopisto.

Mäkinen H 1991. Sulfaattisellutehtaan prosessivaihtoehtoja kemikaaliongelmien ratkaisemiseksi. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Passinen M 1998. Suovan peseytyminen ja erottuminen keiton jälkeisellä kuitulinjalla. Teknillinen korkeakoulu.

Oksanen P 1997. Soodakattilan likaantuminen ja nuohoustehtävyys. Oulun yliopisto.

Pelander K 1995. Alkali- ja happivaikutus vuokeitossa. Teknillinen korkeakoulu.

Pettersson R 1995. Avgång av bränslekväve vid förbränning av svartlutdroppar. Åbo Akademi.

Pätsi M 1994. Silikaatit mustalipeässä. Turun yliopisto.

Qvintus H 1994. Raskasmetallit kloorikemikaalittomassa valkaisussa. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Rainio J 1995. Pyrolysegenskaper hos svartlutar under förhöjda tryck. Åbo Akademi.

Ristimäki M 1993. Design basis of black liquor treating system. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Rouvinen T 1993. Mäntyöljyn valmistus hiilidioksidin avulla. Oulun yliopisto.

Ruotanen S 1997. Haitta-aineiden vaikutus haihduttamon toimintaan sellutehtaan vesikierrojen sulkemisasteen kasvaessa. Teknillinen korkeakoulu.

Rytönen S 1992. Mustalipeän ja sen orgaanisten aineosien pyrolyyttinen käyttäytyminen. Teknillinen korkeakoulu.

Sannholm J 1998. The effect of liquor heat treatment on black liquor evaporation to high dry-solids. Åbo Akademi.

Siistonen H 1995. Mustalipeän analysointi. Jyväskylän yliopisto.

Sorsa HJ 1993. Vahvamusmustalipeän kiehumispisteen kohoaman määritysmenetelmä. Jyväskylän yliopisto.

Suokas J 1990. Mustalipeän paineistetun kaasutuksen vaikutus sulfaattisellutehtaan energiatalouteen. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Takanen M 1991. Mustalipeän poltto-ominaisuuksien karakterisointi FTIR-tekniikan avulla. Teknillinen korkeakoulu.

Timonen T 1991. Mustalipeähaihduttamojen likaantumis- ja tukkeumisongelmat Suomen sulfaattiselluteollisuudessa. Teknillinen korkeakoulu.

Vehviläinen N 1994. Valkaisulipeän valmistus diffuusiodialyysillä jätevesikierroltaan suljetussa sellutehtaassa. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Venelampi E 1993. Natrium- ja rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeän paineistetussa pyrolyysissä. Teknillinen korkeakoulu.

Viikki A 1996. Puun polysakkaridien käyttäytyminen sulfaattikeitossa. Jyväskylän yliopisto.

Välmaa J 1997. Sulfaattiselluloosatehtaassa syntyvä natriumsulfaatti. Jyväskylän yliopisto.

Väänänen P 1998. Puuraaka-aineen klooripitoisuuden vaikutus sulfaattiselluloosatehtaan klooritaseeseen. Jyväskylän yliopisto.

Wallén J 1998. Utveckling och tillämpning av laboratorimetoder för karakterisering av svartlutars förbränningsegenskaper. Åbo Akademi.

Whitty KJ 1993. Gasification of black liquor char with H₂O under pressurized conditions. Åbo Akademi.

Wåg KJ 1991. En kinetisk modell för förgasning av svartlutskoks med CO₂ under trycksatta förhållanden. Åbo Akademi.

Åhlgren AE 1997. Ligniinin aryylietterisidosten katkeaminen epäkonventionaalisissa sellunkeittomenetelmissä. Helsingin yliopisto.

Åkerholm M 1997. Bildning av oxalsyra i sulfatcellulosaprosessen vid Oy Metsä-Rauma Ab. Åbo Akademi.

2.9.3 Kotimaiset lisensiaatintyöt 1990–1999

Ehtonen P 1993. Sulfaattiselluloosatehtaan kemikaalitaseiden tasapainottaminen. Teknillinen korkeakoulu.

Kankkunen A 1995. Mustalipeän pisaroituminen. Teknillinen korkeakoulu.

Kymäläinen M 1996. Key factors in black liquor gasification. Åbo Akademi.

Malkavaara P 1994. Mäntysulfaattimassan kloorittomassa valkaisussa liukenevan suurimolekyyllisen ligniiniaineksen karakterisointi. Jyväskylän yliopisto.

Oasmaa A 1992. Thermochemical conversion of black liquor organics into fuels. Teknillinen korkeakoulu.

Pakkanen HK 1997. Havusulfaattimassan happidelignifioinnissa sekä peroksidi- ja peretikka-happovalkaisussa muodostuvien suodosvesien karakterisointi. Jyväskylän yliopisto.

Sorvari V-M 1996. Laboratory studies on pressurised pyrolysis of kraft pulping spent liquors. Åbo Akademi.

2.9.4 Kotimaiset väitöskirjat 1988–1999

Backman R 1989. Sodium and sulfur chemistry in combustion gases. Åbo Akademi.

Dahl O 1999. Evaporation of acidic effluent from kraft pulp bleaching, reuse of the condensate and further processing of the concentrate. Oulun yliopisto.

Ehtonen P 1997. Methods to balance the kraft pulp mill. Teknillinen korkeakoulu.

Niemelä K 1990. Organic low-molecular-weight compounds in birch kraft black liquor. Teknillinen korkeakoulu.

Söderhjelm L 1988. Characterization of kraft black liquor with respect to evaporation and combustion. Teknillinen korkeakoulu.

Whitty K 1997. Pyrolysis and gasification behavior of black liquor under pressurized conditions. Åbo Akademi.

3. HAIHTUVAT YHDISTEET

Tässä luvussa tarkastellaan haihtuvien yhdisteiden muodostumista keiton aikana (luku 3.1), happivaiheen aikana (luku 3.2), ja eri valkaisuvaiheiden aikana (luku 3.3). Lisäksi tarkastellaan haihtuvien yhdisteiden esiintymistä mustalipeälauhteissa (luku 3.4) sekä lyhyesti hajukaasujen käsittelyä (3.5). Lopuksi tehdään selkoa (luku 3.6) eräistä viimeaikaisista kotimaisista alan tutkimuksista. Kokonaisuuden päättää yli 150 viitteen kirjallisuusluettelo, joka sisältää omina ryhminään NCASI-raportit sekä viimeaikaiset kotimaiset opinnäytetyöt.

Puun delignifioinnin eri vaiheissa tai mustalipeän käsittelyn yhteydessä on todettu muodostuvan tai vapautuvan useita satoja erilaisia haihtuvia yhdisteitä. Näiden joukossa on lukuisia erittäin hyvin tunnettuja ja tarkkaan seurattuja yhdisteitä, kuten metanoli ja tietyt rikkiyhdisteet. Toista ääripäätä edustavat puolestaan ne lukuisat yhdisteet, joita käsittelevä kirjallisuus rajoittuu korkeintaan muutamaaan, jopa yhteen ainoaan julkaisuun. Tässä katsauksessa voidaan luonnollisesti käsitellä yksityiskohtaisemmin vain osaa toistaiseksi tunnetuista haihtuvista yhdisteistä, ja lukuisat muut yhdisteet joudutaan jättämään vähäiselle huomiolle. Kokonaan tarkastelun ulkopuolelle on jätetty mono- ja seskviterpeenit, tärpätin pääkomponentit, kahdesta eri syystä. Ensinnäkin, näitä yhdisteitä on käsitelty lukuisissa perusteellisissa kirjoissa (esim. Zinkel ja Russell 1989) ja katsauksissa, sekä toiseksi, kyseisten yhdisteiden käyttäytymistä on äskettäin selvitetty eräässä kotimaisessa Tekes-projektissa (luku 3.6).

Erityisesti luvussa 3.1 on rikki- ja tyyppiyhdisteiden muodostumista ja käyttäytymistä esittelevä osuus laajennettu käsittämään myös vähemmän haihtuvat yhdisteet (vrt. luku 2), jolloin varsinkin rikin reaktioista saadaan selkeämpi kokonaiskuva. Rikkiyhdisteet ovat korostetusti esillä myös mustalipeälauhteita käsittelevässä osuudessa (luku 3.4), sillä tälläkin alueella on vielä runsaasti tutkimustarvetta (vrt. luku 5).

Hajukaasujen keräilystä ja käsittelystä on viime vuosina ilmestynyt yli 200 julkaisua, mistä on voitu poimia vain valikoituja esimerkkejä (luku 3.5). Nämä osoittavat kuitenkin selkeästi sen, miten tehdaskohtaista hajukaasujen käsittely ja keräilyn tehostaminen saattaa olla.

Aikaisemmat katsaukset. – Sellutehtaan haihtuvia yhdisteitä on tarkasteltu lukuisissa kirjallisuuskatsauksissa, joista huomattava osa kuitenkin liittyy näiden yhdisteiden muodostumiseen esimerkiksi tietyssä prosessivaiheessa, tai vaikkapa hajukaasujen käsittelyyn. Näitä töitä luetellaan yksityiskohtaisemmin lukujen 3.1–3.5 yhteydessä. Yleiskatsauksia koko sellutehtaiden haihtuvista yhdisteistä ovat äskettäin koonneet Ailasmaa (1996) ja Talka et al. (1997).

NCASI:n raportit. – National Council for Air and Stream Improvement (NCASI, kotisivut <http://www.ncasi.org>) julkaisee raporttisarjaa NCASI Technical Bulletin, jonka lukuisissa numeroissa (luku 3.7.1) on käsitelty tuhansien sivujen verran sellutehtaiden haihtuvia yhdisteitä. Valtaosa aineistosta käsittää kuitenkin eri tehtailla tehtyjä mittauksia ja tulosten tarkastelua, eikä esimerkiksi systemaattisia selvityksiä eri prosessimuuttujien vaikutuksista haihtuviin yhdisteisiin ole juurikaan tehty. Lisäksi selvitykset koskevat yksinomaan pohjois-amerikkalaisia tehtaita, jotka saattavat yhä käyttää valkaisussa kloori- ja hypoklooriittivaiheita. Vaikka nämä tekijät rajoittavatkin tulosten hyödynnettävyyttä kotimaisissa oloissa, löytyy raporteista runsaasti arvokastakin tietoa. Kirjallisuusviitteitä niissä on perinteisesti hyvin säästeliäästi.

3.1 Muodostuminen keitossa

Sulfaattikeiton aikana voi muodostua tai vapautua kymmeniä erilaisia haihtuvia yhdisteitä, mahdollisesti jopa yli 200 eri komponenttia. Nämä voivat olla peräisin uuteaineista, hiilihydraateista, ligniinistä, tai proteiineista. Tietyissä tapauksissa lipeän sisältämällä epäorgaanisilla rikkiyhdisteillä on keskeinen osuus haihtuvien orgaanisten rikkiyhdisteiden muodostumisessa. Seuraavassa tehdään lyhyt yhteenveto erityyppisistä haihtuvista yhdisteistä, minkä jälkeen eräitä näistä käsitellään hieman tarkemmin (luvut 3.1.1–3.1.4).

Uuteaineperäiset yhdisteet. – Tunnetuimmat haihtuvat uuteaineet ovat luonnollisesti havupuiden mono- ja seskviterpeenit, jotka keiton yhteydessä pyritään keräämään talteen tärpättinä. Kuten aikaisemmin todettiin, ei näitä yhdisteitä kuitenkaan käsitellä tässä yhteydessä. Muita uuteaineista peräisin olevia haihtuvia yhdisteitä ovat etupäässä erilaiset aldehydit ja ketonit, joita muodostuu rasvahappojen autoksidaatiotuotteina, lähinnä puun (hakkeen) varastoinnin aikana (esim. Wilson ja Hrutfiord 1971, Donetzhuber et al. 1976, Chan 1987, Lindell 1991).

Hiilihydraattiperäiset yhdisteet. – Puun polysakkarideista muodostuu haihtuvia yhdisteitä joko sivuryhmien (metoksyyl- ja asetyyliryhmät) lohkeamisten kautta, tai monimutkaisten pilkkoutumisreaktioiden kautta (vrt. Theander ja Nelson 1988). Jälkimmäiset reaktiot ovat yhä puutteellisesti tunnettuja, vaikka esimerkiksi erilaisten alkoholien ja ketonien muodostuminen onkin tunnettua. Keiton aikana muodostuu myös useita orgaanisia rikkiyhdisteitä, jotka ovat osittain hiilihydraateista peräisin.

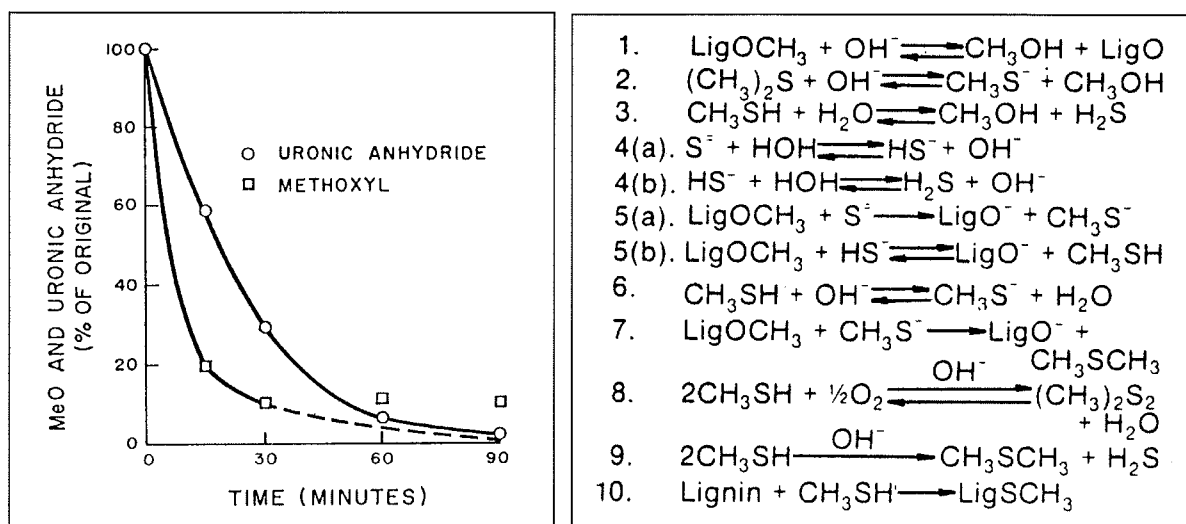
Ligniini-peräiset yhdisteet. – Ligniinin pilkkoutumisen seurauksena voi muodostua vaihtelevia määriä yksinkertaisia haihtuvia yhdisteitä, kuten alkoholeja ja karbonyyliyhdisteitä (usein ligniinin sivuketjurakenteista). Monet tunnetut haisevat rikkiyhdisteet ovat osittain ligniinistä peräisin.

Proteiiniperäiset yhdisteet. – Erilaiset orgaaniset ja epäorgaaniset tyyppiyhdisteet ovat mitä ilmeisimmin peräisin puun proteiineista tai muista tyyppiyhdisteistä. Toistaiseksi näihin rakenteisiin ja niiden reaktioihin on kiinnitetty kuitenkin vain vähäistä huomiota.

3.1.1 Alkoholit ja karbonyyliyhdisteet

Eräs tunnetuimpia puun alkalisen keiton aikana muodostuvista haihtuvista yhdisteistä on metanoli, jonka totesivat ensimmäisinä Bergström ja Fagerlind (1908). Löytöä pidettiin tuolloin niin merkittävänä, että jo vuonna 1912 ainakin viidellä tehtaalla otettiin metanolia talteen arvokkaana sivutuotteena (Bergström 1912). Talteenotto saavutti huippunsa Ruotsissa vuoden 1930 paikkeilla, jolloin 100-prosenttista metanolia saatiin noin 500 tonnia (Bergström 1948). 1950-luvun jälkeen ei metanolia ole kuitenkaan otettu sivutuotteena talteen sulfaattikeiton yhteydessä teolliseen käyttöön.

Metanolia muodostuu keiton aikana puulajista riippuen noin 7–20 kg sellutonnia kohti. Valtaosa metanolista on peräisin ksylaanin metyyliiryhmistä, joista metanoli lohkeaa suureksi osaksi jo keiton alkuvaiheessa (Clayton 1963; kuva 3.1). Vähäisempi määrä metanolia voi lisäksi muodostua ligniinin metoksyyliryhmistä (kuva 3.1, reaktio 1).



Kuva 3.1. Metoksyyliryhmien lohkeaminen lehtipuun (poppelin) ksylaanista alkalikäsittelyn aikana lämpötilassa 170 °C (vas., Clayton 1963), sekä metanolin ja eräiden rikkiyhdisteiden muodostuminen ligniinistä (oik., Blackwell et al. 1979).

Fig. 3.1. Relative rates of loss of methoxyl and uronic acid groups from hardwood (poplar) xylan with alkali at 170 °C (left, Clayton 1963), and reactions leading to impurity formation from lignin (right, Blackwell et al. 1979).

Metanolin muodostuminen voidaan ilmaista keitto-olosuhteiden ja puun metoksyyliryhmien välillä seuraavasti (Rönholm 1977):

$$y_{\text{MeOH}} = K \times (0,8554x^2 - 4,2516x + 8,3566) \quad (1)$$

missä y_{MeOH} = metanolin määrä (kg/t); x = puun metoksyylipitoisuus (%); ja K on keitto-olosuhteista riippuva tekijä:

$$K = C_1 \times C_2 \times C_3 \quad (2)$$

Yhtälössä (2) C_1 on lämpötilasta riippuva tekijä, C_2 keittoajasta riippuva tekijä, ja C_3 keittolipeän hydroksyyli-ionipitoisuus (g/l). Tavanomaisissa olosuhteissa tekijöillä C_1 ja C_2 on vähäinen merkitys, jolloin yhtälö (2) voidaan saattaa muotoon (3):

$$K = -0,001818 \times (\text{OH}^-)^2 + 0,132457 \times (\text{OH}^-) - 0,5865 \quad (3)$$

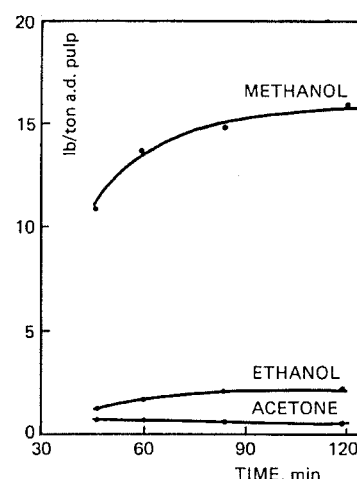
Edelläolevien yhtälöiden ja laboratoriokeittojen perusteella Rönholm (1977) pitää tyypillisinä metanolisaantoina kotimaisten puulajien kohdalla seuraavia (kg/t): mänty 9,7; kuusi 9,2; ja koivu 14,5. Muita metanolimääriä ovat raportoineet mm. Wilson et al. (1972) ja Blackwell et al. (1979). Huomattavasti enemmän on julkaistu tietoa metanolin määristä mustaliipeälauhteissa; yhteenvetoja ovat laatineet mm. Cloutier ja Jain (1995) ja Ohra-aho (1997).

Metanolin lisäksi keiton aikana muodostuu huomattavasti vähäisemmässä määrin lukuisia muita alkoholeja, kuten etanolia, 1-propanolia, 2-propanolia, 1-butanolia, 1-pentanolia, 1-heksanolia, 1-heptanolia, sekä eräitä haarautuneita yhdisteitä. Näitä on tunnistettu sekä mustaliipeästä että mustaliipeälauhteista (esim. Bethge ja Ehrenborg 1967, Wilson ja Hrutfiord 1971, Wilson et al. 1972, Blackwell et al. 1979, Niemelä 1990), mutta yleensä kvantitoitu ainoastaan laauhteista. Osa näistä yhdisteistä on peräisin uuteaineista, osa mahdollisesti hiilihydraa-

teista tai ligniinistä. Niiden muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä ei ole selvitetty, eikä liioin muodostumista itse keiton kuluessa ole juurikaan tutkittu. Ilmeisesti ainoan poikkeuksen muodostaa etanoli (kuva 3.2).

Kuva 3.2. Metanolin, etanolin ja asetonin muodostuminen Douglas-kuusen sulfaattikeiton aikana (Wilson et al. 1972). Eräiden arvelujen mukaan ainakin osa etanolista olisi muodostunut puussa tai hakkeessa biologisesti, mutta ilmeisesti jonkin verran sitä voi muodostua myös kemiallisten pilkkoutumisreaktioiden seurauksena. Etanolin muodostumisen puun sulfaattikeiton yhteydessä totesivat ensimmäisinä Bergström ja Cederquist vuonna 1931.

Fig. 3.2. The formation of methanol, ethanol, and acetone during kraft pulping of Douglas fir (Wilson et al. 1972).

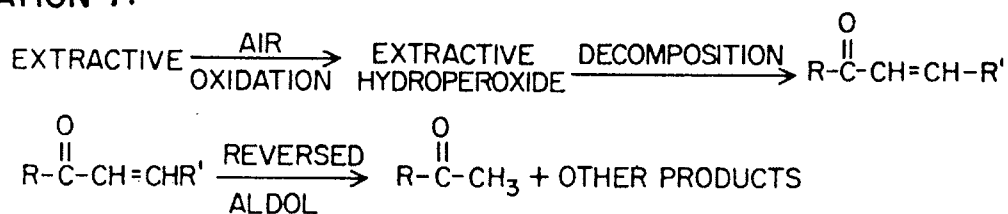
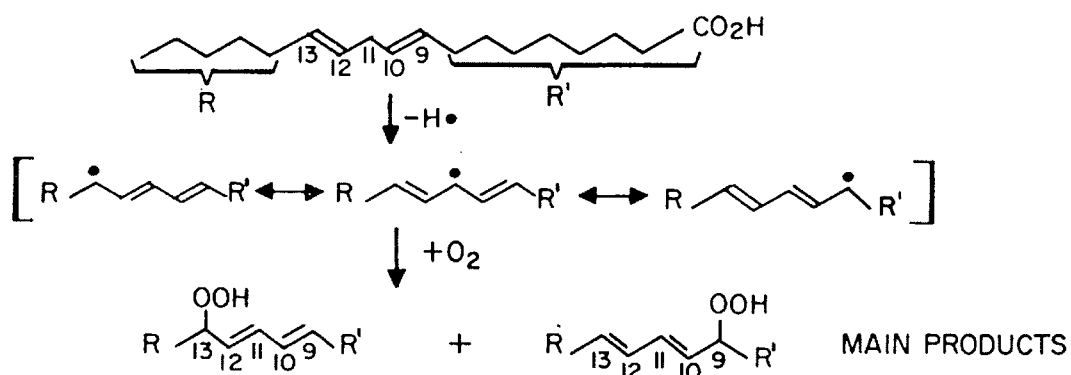
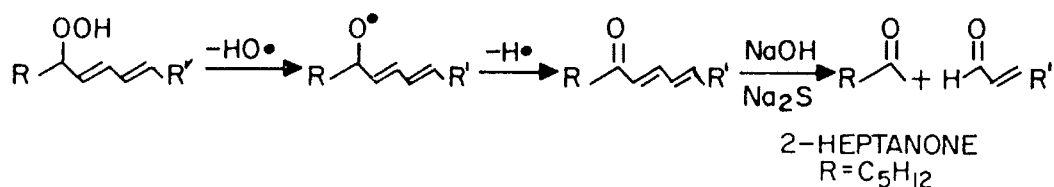


Tunnetuimmat sulfaattikeiton aikana muodostuvat haihtuvat karbonyyliyhdisteet ovat asetoni (kuva 3.2), asetaldehydi, ja 2-butanoni eli metyylietyyliketoni MEK (Wilson et al. 1972, Jain 1996, Jain ja Rovell-Rixx 1996). Näiden lisäksi on mustalipeästä, lauhteista, ja tärpätistä tunnistettu vaihtelevia määriä useita muitakin ketoneja, kuten 2-pentanoni, 3-pentanoni, 2-heksanoni, 2-heptanoni, 2-oktanoni, ja 3-oktanoni (esim. Bethge ja Ehrenborg 1967, Witek ja Bukala 1967, Wilson ja Hrutfiord 1971, Blackwell et al. 1979, Niemelä 1990). Alifaattisia aldehydejä on itse keiton yhteydessä todettu asetaldehydin lisäksi hyvin vähän (näiden joukossa formaldehydi, Ekman 1965), mutta tarkoissa hajukomponenttianalyseissä on useita voimakkaan hajuisia yhdisteitä (kuten pentanaalia ja heksanaalia) voitu toistuvasti todeta massoista. Huomattava osa näistä on todennäköisesti muodostunut kuitenkin keiton jälkeen.

Eräissä NCASI:n tutkimuksessa (Jain 1996) löydettiin 15 valkaistua sulfaattimassaa valmistavan tehtaan lauhteista asetonia keskimäärin 0,25 kg/t, asetaldehydiä 0,08 kg/t, ja 2-butanonia 0,04 kg/t. Keitto-olosuhteiden vaikutusta näiden yhdisteiden muodostumiseen ei kuitenkaan tunneta, ja muodostuvien kokonaismäärien arviointia vaikeuttaa tuntuvasti useimpien karbonyyliyhdisteiden taipumus osallistua erilaisiin alkalikatalysoituihin kondensoitumisreaktioihin.

Pitkäketjuisia ketoneja ei ole toistaiseksi pyritty kvantitoimaan sellutehtaiden prosessivirroista, eikä niiden muodostumisesta ole tehty systemaattisia selvityksiä. On kuitenkin hyvin tiedossa, että tällaiset yhdisteet muodostuvat kaksoissidoksellisista rasvahapoista hapettavien radikaalireaktioiden vaikutuksesta (kuva 3.3).

Asyklisten ketonien lisäksi sulfaattikeiton aikana muodostuu lukuisia syklisiä ketoneja, 2-syklopentenonin johdannaisia. Näiden vasta viime vuosina todettujen yhdisteiden joukosta löytyy sekä yksinkertaisia alkyyli-2-syklopentenoneja (kuva 3.4) että näiden 2-hydroksijohdannaisia (kuva 3.5). Malliainekokein on voitu osoittaa, että ne muodostuvat hiilihydraattien pilkkoutumisen seurauksena syntyvien karbonyyli- ja hydroksikarbonyyliyhdisteiden kondensoituessa (esim. Niemelä 1988). Monilla syntyvistä yhdisteistä on miellyttävä tuoksu ja ne tunnetaan esimerkiksi sokereiden karamellisoitumisreaktioiden tuotteina (Nishimura ja Mihara 1990).

EQUATION 7:**EQUATION 8:****EQUATION 9:***Unsaturated fatty acid**Ketone products*

Oleic

2-Nonanone

2-Decanone

Palmitoleic

2-Heptanone

2-Octanone

*Unsaturated fatty acid**Ketone products*

Linoleic

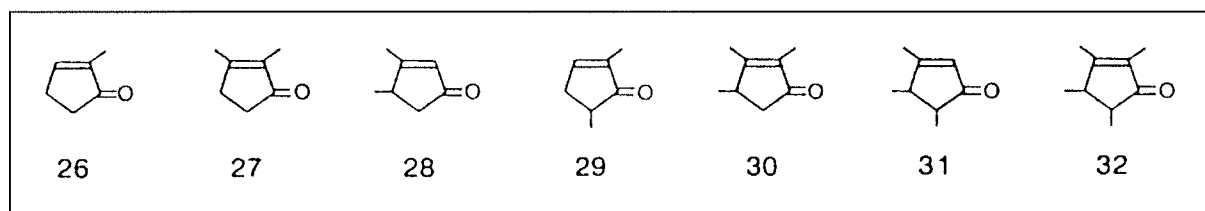
2-Heptanone

Linolenic

2-Butanone

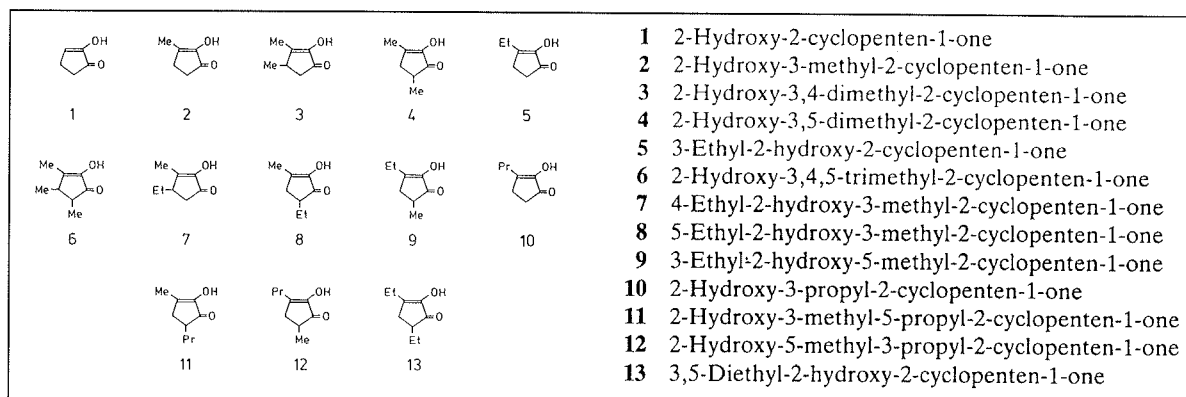
Kuva 3.3. 2-Alkanonien muodostuminen kaksoissidoksellisista rasvahapoista (Wilson ja Hrutfiord 1971).

Fig. 3.3. The formation of 2-alkanones from unsaturated fatty acids (Wilson and Hrutfiord 1971).



Kuva 3.4. Koivumustalipeästä tunnistettuja syklopentenoneja (Niemelä 1990), yksinkertaisesta 2-metyyli-2-syklopentenonista (**26**) 2,3,4,5-tetrametyyli-2-syklopentenoniin (**32**). Näistä yhdisteistä erityisesti **27**, **29** ja **30** esiintyvät myös mustalipeälauhteissa.

Fig. 3.4. Various alkylated 2-cyclopentenones found in birch kraft black liquor (Niemelä 1990).



Kuva 3.5. Mäntymustalipeästä identifioidut 2-hydroksi-2-syklopentenonit (Niemelä 1988).

Fig. 3.5. Various 2-hydroxy-2-cyclopentenones found in pine kraft black liquor (Niemelä 1988).

Viimeaikaiset mustalipeälauhdeanalyysit ovat osoittaneet (Niemelä et al. 1999), että monet kuvan 3.4 yhdisteistä saattavat siirtyä myös lauhteisiin, jopa varsin huomattavissa määrin. Tarkempia puulaji- tai keittotapakohtaisia selvityksiä näiden yhdisteiden muodostumisesta ei kuitenkaan ole vielä tehty.

Alkoholien ja karbonyyliyhdisteiden muodostumista tai vapautumista lipeätankeissa on selvitetty toistaiseksi hyvin vähän. Taulukkoon 3.1 kootut tulokset osoittavat suuriakin tehdaskohtaisia eroja, joiden taustalla saattaa olla useita eri tekijöitä.

Taulukko 3.1. Eräiden haihtuvien yhdisteiden emissioita amerikkalaisten tehtaiden lipeätankeista (Jain ja Rovell-Rixx 1996).

Table 3.1. Air emissions of selected VOCs from weak black liquor storage tanks (Jain and Rovell-Rixx 1996).

ANALYTE	MILL G SOFTWARED WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT (GV23)	MILL G HARDWOOD WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT (GV24)	MILL M SOFTWARED WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT (MWBL)	MILL AT SOFTWARED WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT (TANK A)	MILL AT HARDWOOD AND SOFTWARED WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT (TANK B)	MILL AT HARDWOOD AND SOFTWARED WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT (TANK C)	MILL CT SOFTWARED WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT	MILL CT HARDWOOD WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT	MILL ET HARDWOOD WEAK BLACK LIQUOR TANK VENT
Acetaldehyde (lb/ODTP)	5.6E-5	2.8E-4	5.0E-6	6.5E-6	4.3E-6	7.4E-6	8.4E-6	7.7E-6	1.0E-5
Methanol (lb/ODTP)	1.3E-2	6.9E-2	3.4E-3	1.7E-3	5.6E-4	2.3E-3	4.7E-4	3.4E-4	5.2E-4
Methyl Ethyl Ketone (lb/ODTP)	7.8E-5	1.2E-3	<1.6E-6	2.0E-5	1.2E-5	4.4E-5	1.1E-5	8.2E-6	<1.3E-5
Flow (DSCFM)	71	129	66	55	51	222	81	147	353
Flow (ACFM)	104	203	69	60	58	248	81	147	364
Temperature (°F)	145	152	77	90	100	96	61	59	76
Moisture (%)	22%	26%	3%	5%	7%	6%	2%	2%	2%
Methanol (mg/L)	279	211	157	431	357	374	500	395	344
PROD RATE, ODTP/D	1,368	438	421	1,200	1,493	1,537	1,716	816	924

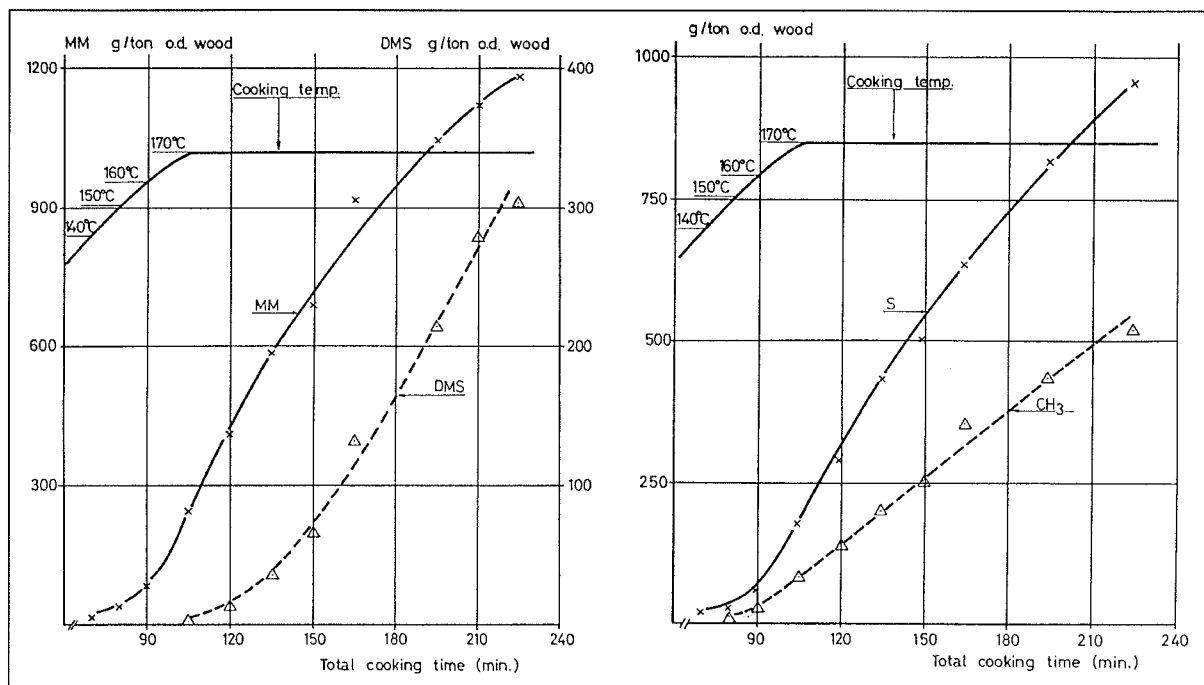
< : Less Than Detection Limit

ODTP/D: Oven Dried Tons Of Brownstock Pulp Per Day

3.1.2 Rikkiyhdisteet

Puun sulfaattikeiton aikana muodostuu kymmeniä haihtuvia orgaanisia rikkiyhdisteitä, joista metyylimerkaptani, allyylimerkaptani, dimetyylisulfidi ja dimetyylidisulfidi tunnettiin jo ennen vuotta 1910 (vrt. Niemelä 1993). Näistä allyylimerkaptaniin on kuitenkin kiinnitetty erittäin vähän huomiota, eikä sen merkitystä hajukaasuyhdisteenä tunneta.

Tunnetuimmat ja tarkimmin selvitettyt orgaaniset rikkiyhdisteet (Sarkanen et al. 1970) ovat metyylimerkaptaanin, dimetyylisulfidi, ja dimetyylidisulfidi (kuva 3.1). Näiden yhdisteiden muodostuminen puulajin, sulfiditeetin, lämpötilan ja ajan funktiona on selvitetty erittäin yksityiskohtaisesti lukuisissa tutkimuksissa, erityisesti 1960-luvulla (esim. McKean et al. 1965, Douglass ja Price 1966, McKean et al. 1967, Nevalainen ja Pankamaa 1969, Andersson ja Bergström 1969, Andersson 1970, Tsuchiya ja Johanson 1972). Laajasta aineistosta on kuvaan 3.6 valittu pari esimerkkiä.



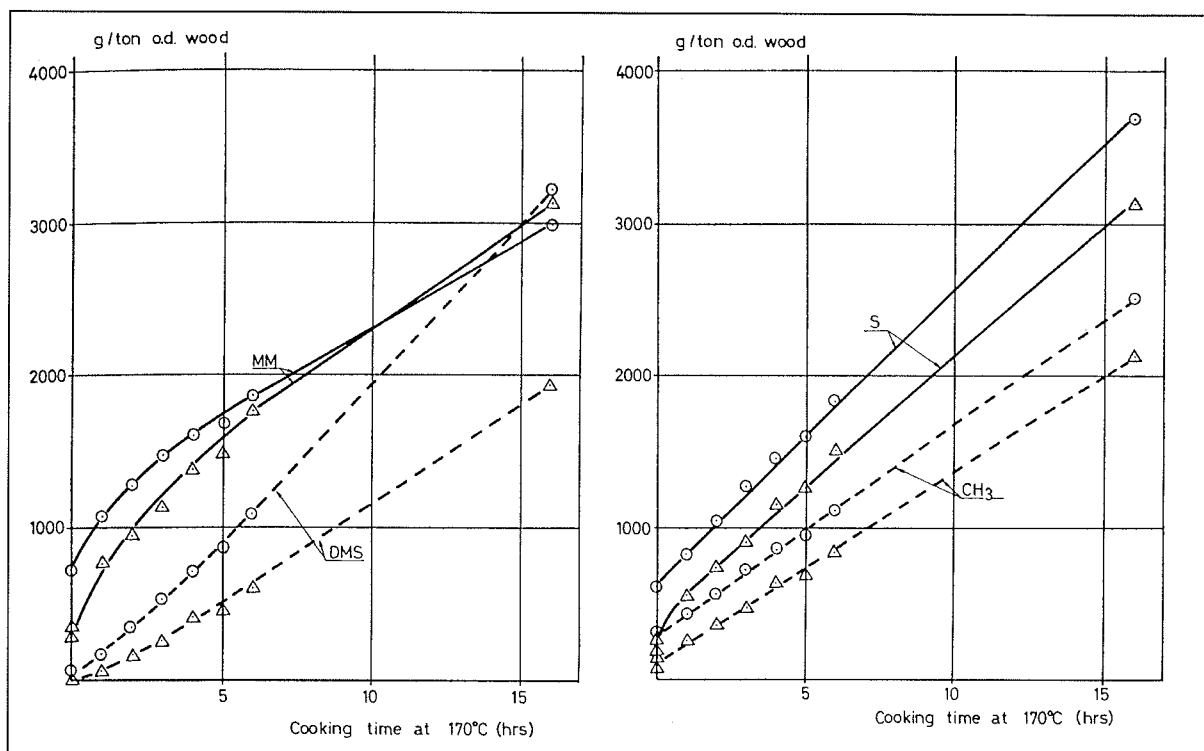
Kuva 3.6. Metyylimerkaptaanin (MM) ja dimetyylisulfidin (DMS) muodostuminen männyn sulfaatti-keiton aikana (vas.), sekä orgaanisen kokonaisrikin ja (S)-CH₃:n (oik.) muodostuminen samassa yhteydessä (Andersson 1970).

Fig. 3.6. The formation of methyl mercaptan (MM) and dimethyl sulphide (DMS) during kraft pulping of pine (left), and the formation of organic sulphur and (S)-CH₃ (right) under the same conditions (Andersson 1970).

Useissa yhteyksissä on selvitetty myös lipeän lämpökäsittelyn (tai kuumavarastoinnin) vaikutusta rikkiyhdisteiden reaktioihin ja haihtuvien rikkiyhdisteiden muodostumiseen. Tällöin on todettu (esim. Andersson 1970), että uusia rikkiyhdisteitä vapautuu jatkuvasti korotetussa lämpötilassa, jopa pitkienkin ajanjaksojen kuluessa (kuva 3.7).

Edellä mainittujen yhdisteiden lisäksi on mustalipeästä tai lauhteista löydetty suuri joukko muitakin orgaanisia rikkiyhdisteitä (minkä lisäksi monet yhdisteet yhä odottavat rakenneselvityksiä). Näitä käsittelevä kirjallisuus on kuitenkin hyvin heterogeenista, eikä systemaattisia selvityksiä ole juurikaan tehty. Osittain tämä johtuu luonnollisesti siitä, että monet tällaiset yhdisteet on löydetty esimerkiksi vasta viimeisen 10 vuoden aikana.

Muita rikkiyhdisteitä edustavat erilaiset merkaptoyhdisteet, polysulfidit, ditioetterit, ja tiofeenit (esim. Niemelä 1990, Niemelä et al. 1999). Suoraketjuisista rikkiyhdisteistä on koottu esimerkkejä kuvaan 3.8.



Kuva 3.7. Metyylimerkaptaanin (MM) ja dimetyylisulfidin (DMS) muodostuminen mäntymustalipeästä 170 °C:ssa (vas.), sekä orgaanisen kokonaisrikin ja (S)-CH₃:n (oik.) muodostuminen samassa yhteydessä (Andersson 1970).

Fig. 3.7. The formation of methyl mercaptan (MM) and dimethyl sulphide (DMS) from pine kraft black liquor at 170 °C (left), and the formation of organic sulphur and (S)-CH₃:n (right) under the same conditions (Andersson 1970).

CH ₃ S ₂ CH ₃	CH ₃ S ₃ CH ₃	CH ₃ S ₄ CH ₃	CH ₃ S ₅ CH ₃
52	53	54	55
CH ₃ S ₂ H	CH ₃ S ₃ H	CH ₃ S ₄ H	
56	57	58	
CH ₃ SCH ₂ SCH ₃	CH ₃ SCH ₂ CH ₂ SCH ₃	C ₄ H ₈ S ₂ (CH ₃ SCH=CHSCH ₃)	
59	60	61	

Kuva 3.8. Koivumustalipeästä identifioituja alifaattisia rikkiyhdisteitä (Niemelä 1990): 52, dimetyylidisulfidi; 53, dimetyylitrisulfidi; 54, dimetyylitetrasulfidi; 55, dimetyylipentasulfidi; 56, metyylidisulfaani; 57, metyyilitrisulfaani; 58, metyyilitetrasulfaani; 59, bis(metyylitio)metaani; 60, 1,2-bis(metyylitio)etaani; ja 61, mahdollisesti 1,2-bis(metyylitio)eteeni.

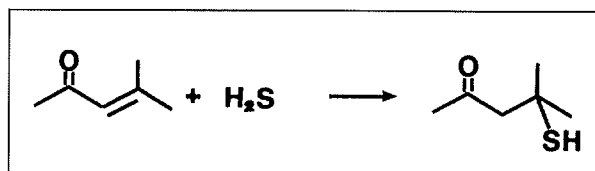
Fig. 3.8. Miscellaneous aliphatic organic sulphur compounds found in birch kraft black liquor (Niemelä 1990).

Useimmat kuvan 3.8 yhdisteistä ovat varsin huonosti tunnettuja ja harvoin sellutehtaiden näytteistä todettuja. Aivan viime aikoina on kuitenkin todettu, että esimerkiksi yhdisteet **59** ja **60** ovat tavanomaisia (ja jopa hyvin runsaita) komponentteja mustalipeälauhteissa. Yhdisteen **60** eräs hapetustuote, 1,2-bis(metyylisulfinyyli)etaani, on satunnaisesti todettu myös raakatärpätistä (Bruun et al. 1950).

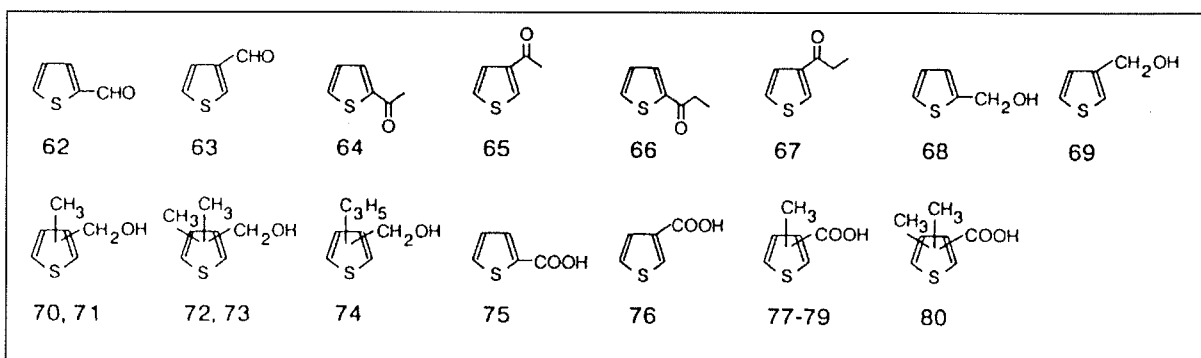
Eräs huonosti tunnettu, mutta hyvinkin kiusallinen alifaattinen rikkiyhdiste on 4-merkpto-4-metyyli-2-pentanoni, joka aiheuttaa ajoittain sellutehtailla esiintyvää kissanpissahajua (Anon. 1996). Tämä yhdiste voi muodostua tietyissä olosuhteissa asetonin kondensoitumistuotteen ja rikkivedyn reaktion seurauksena (kuva 3.9); kuitenkin ne olosuhteet ja kohteet joissa sitä muodostuu sellutehtailla ovat huonosti tunnettuja. Yhdisteen erittäin voimakas haju jo alhaisissakin pitoisuuksissa johtuu SH- ja C=O-rakenteiden sopivasta etäisyydestä (Patterson 1969, Polak et al. 1988).

Kuva 3.9. 4-Merkpto-4-metyyli-2-pentanonin muodostumisreaktio.

Fig. 3.9. The formation route of 4-mercpto-4-methyl-2-pentanone.



Viime aikoina on mustalipeästä löydetty lukuisia tiofeenijohdannaisia (kuva 3.10), joita muodostuu huonosti tunnetuissa hiilihydraattien ja alkuainerikin tai eri rikkiyhdisteiden välisissä reaktioissa (Niemelä 1989, 1990). Karbonyyli- ja alkoholirakenteen omaavia tiofeeneja on löydetty myös mustalipeälauhteista (Niemelä et al. 1999), minkä lisäksi useita kloorautuneita ja klooratutumattomia tiofeeneja on tunnistettu valkaisuajätevesistä (Brownlee et al. 1995, vrt Niemelä 1990). Yksityiskohtaiset selvitykset esimerkiksi keitto-olosuhteiden vaikutuksista tiofeenien muodostumiseen kuitenkin puuttuvat.



Kuva 3.10. Koivumustalipeästä tunnistetut tiofeenit (Niemelä 1990). Joukossa on sekä karbonyyliyhdisteitä (62–67), alkoholeja (68–74) että karboksyylihappoja (75–80).

Fig. 3.10. Thiophenes identified in birch kraft black liquor (Niemelä 1990).

3.1.3 Typpiyhdisteet

Puun tunnetusti pienestä typpipitoisuudesta (taulukko 3.2) johtuen on myös mustalipeän typpipitoisuus hyvin pieni (taulukko 3.3), minkä johdosta typen reaktiot keiton aikana ja eri typpiyhdisteiden muodot mustalipeässä ovat vain osittain tunnettuja. Kuitenkin ensimmäisen typpiyhdisteen, trimetyyliamiinin, löysi soodakeiton jälkeen Knösel jo niinkin varhain kuin vuonna 1876. Kolmekymmentäkaksi vuotta myöhemmin saattoivat Bergström ja Fagerlind (1908) raportoida ammoniakkin muodostumisesta. Tämän jälkeen on useissa lähteissä esitetty (esim. Martin 1995), että mustalipeän typpiyhdisteisiin kuuluu laaja joukko erilaisia heterosyklisiä yhdisteitä, amiineja ja aminohappoja. Näitä on kuitenkin varmuudella tunnistettu vain rajallinen määrä (kuva 3.11).

Taulukko 3.2. Eräiden lehti- ja havupuulajien typpipitoisuuksia (koonneet Veverka et al. 1993).

Table 3.2. Nitrogen contents of selected hardwood and softwood species, as compiled by Veverka et al. (1993).

HARDWOODS

Hickory	0.100
Chestnut	0.072
Black walnut	0.100
Red gum	0.057
Yellow poplar	0.088
White oak	0.104
Red oak	0.099
Post oak	0.096
Black oak	0.070
Maple	0.250
European beech	0.165
European beech	0.090
Eucryphia cordifolia	0.058
Nothofagus dombeyi	0.042

SOFTWOODS

Douglas fir	0.051
Douglas fir	0.100
Loblolly pine	0.068
Monterey pine (inner sapwood)	0.090
Monterey pine (outer sapwood)	0.148
Lodgepole pine	0.071
Shortleaf pine	0.130
Slash pine	0.050
Sugar pine	0.124
Western white pine	0.113
Longleaf pine	0.038
Ponderosa pine	0.052
White pine	0.087
White fir	0.045
Red fir	0.227
Red cedar	0.139
Engelman spruce	0.118
Western larch	0.180
Calif. incense cedar	0.097
Redwood	0.060
Redwood	0.100
Cypress	0.057
Eastern hemlock	0.106
Western Hemlock	0.100

Taulukko 3.3. Mustalipeiden alkuainekoostumuksia, % kuiva-aineesta (Forssén ja Hupa 1995).

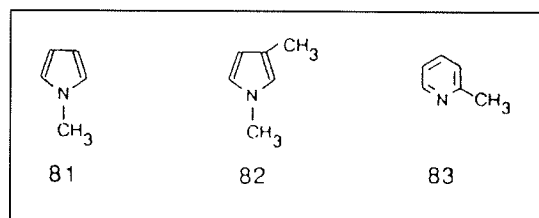
Table 3.3. Elemental composition (% of dry solids) of selected black liquors (Forssén and Hupa 1995).

Nro	Keitto	Laji	Maanosa	C	H	N	Na	K	S	Cl
1	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	35.8	3.6	0.06	21.0	1.8	4.6	0.5
2	Sulfaatti	lehtipuu	Skandinavia	33.1	3.4	0.07	25.9	1.8	5.0	0.6
4	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.4	3.3	0.06	28.6	1.6	3.7	0.5
5	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	33.9	3.3	0.07	25.1	3.2	5.7	0.3
6	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.6	3.4	0.07	23.7	3.2	5.4	0.3
7	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.1	3.4	0.07	22.3	1.2	5.5	0.2
8	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.2	3.4	0.07	21.4	1.2	5.1	0.2
9	Sulfaatti	havupuu	Skandinavia	34.6	3.3	0.07	19.5	1.4	5.2	0.5
10	Sulfaatti	lehtipuu	Skandinavia	33.2	3.3	0.08	21.1	2.6	5.2	0.3
11	Sulfaatti	eukalyptus	P-Amerikka	37.3	3.6	0.09	19.0	1.8	3.4	1.6
12	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	34.3	3.4	0.06	19.7	3.0	5.2	0.9
13	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	36.8	3.7	0.08	21.3	1.3	4.4	0.6
14	Sooda	bagassi	P-Amerikka	34.0	3.7	0.19	22.7	0.6	1.3	0.5
15	Sooda	olki	Kaukoita	35.4	3.8	0.75	17.1	1.9	1.6	3.6
19	Sulfaatti	havu/lehti	P-Amerikka	35.0	3.5	0.11	18.5	3.1	4.0	0.4
20	Sulfaatti	havupuu	P-Amerikka	38.0	3.7	0.09	21.9	1.0	3.6	1.7
23	Sulfiitti	lehtipuu	Skandinavia	33.5	4.0	0.2	14.2	1.1	7.6	0.4

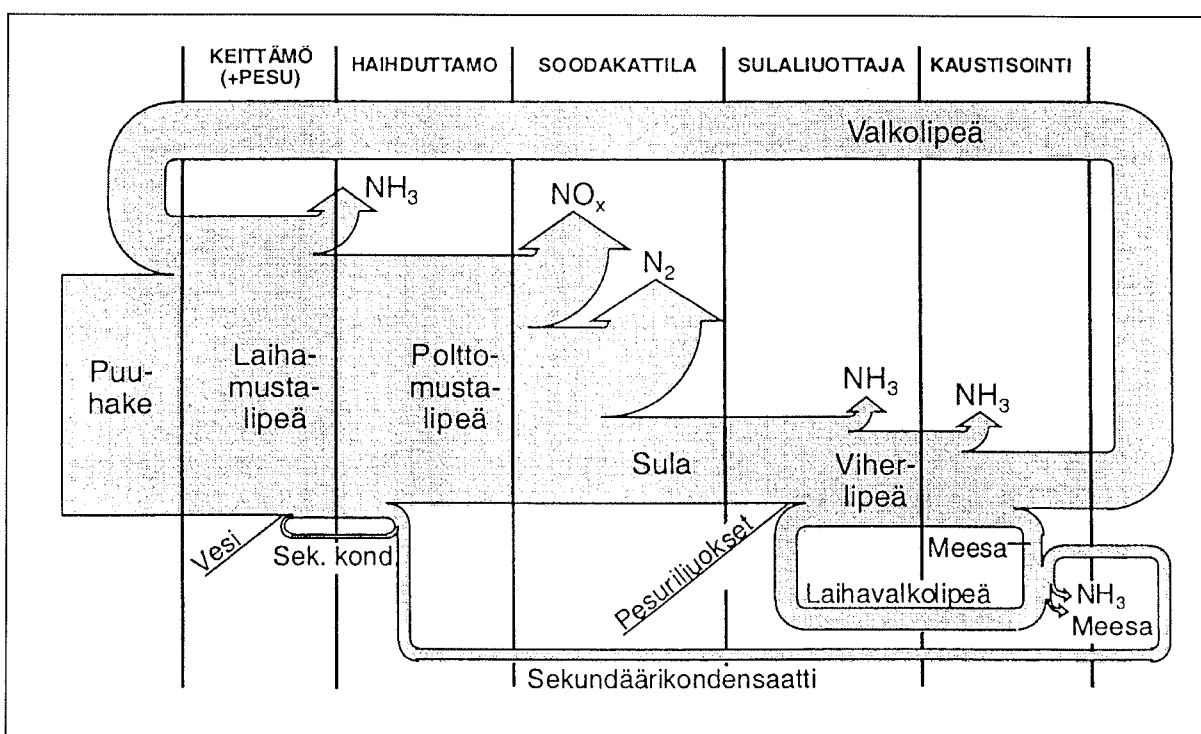
Selluteollisuuden typpioksidipäästöistä ja niiden vähentämisestä on Kurki (1995) laatinut erillisen katsauksen (vrt. päästöt Yhdysvalloissa, Pinkerton 1998).

Kuva 3.11. Mustalipeästä tunnistettuja haihtuvia typpiyhdisteitä (Niemelä 1990): 81, 1-metyylipyrroli; 82, 1,3-dimetyylipyrroli; 83, 2-metyylipyridiini.

Fig. 3.11. Examples of nitrogen compounds found in birch kraft black liquor (Niemelä 1990).



Vaikka typen reaktioita ja typpiyhdisteiden muodostumista itse keiton aikana ei juurikaan ole selvitetty, on kuitenkin viime aikoina tutkittu typen eri muotojen käyttäytymistä kemikaalikierrossa ja mustalipeän poltossa, esimerkiksi kotimaisissa Liekki-projekteissa (luku 2.8, esim. Forssén ja Hupa 1995, Kymäläinen et al. 1998, vrt. Kurki 1995). Kuvassa 3.12 on esitetty tällaisten tutkimusten tuloksena saatu Stankey-diagrammi sellutehtaan typpikierrolle. Kemikaalikiertoon liittyviä kysymyksiä ei kuitenkaan tarkastella tässä yhteydessä lähemmin.



Kuva 3.12. Stankey-diagrammi erään sellutehtaan typpitaseesta (Holmström 1999).

Fig. 3.12. Stankey diagram for nitrogen flow in a kraft pulp mill (Holmström 1999).

3.1.4 Muut yhdisteet

Muita keskeisiä keiton aikana muodostuvia haihtuvia yhdisteitä ovat muurahais- ja etikkahappo, sekä vähäisemmissä määrin muodostuvat 3–8 hiiliatomia sisältävät rasvahapot. Mustalipeässä nämä esiintyvät kuitenkin haihtumattomina natriumsuoloinaan, mutta saattavat siirtyä esimerkiksi pesuhäviöiden mukana happamiin valkaisuvaiheisiin. Muurahais- ja etikkahapon muodostumista eri puulajien keiton aikana on tutkittu yksityiskohtaisesti laboratoriomittakaavassa (vrt. kuva 2.11), mutta muiden haihtuvien happojen osuuteen on kiinnitetty selvästi vähemmän huomiota (Niemelä 1990). Valtaosa etikkahaposta on peräisin hemiselluloosien asetyyliryhmistä, ja valtaosa muurahaishaposta muista polysakkaridien pilkkoutumisreaktioista. Kaikkia yksityiskohtia ei vielä tunneta.

3.2 Muodostuminen happidelignifioinnissa

Lukuisat hiilihydraateilla, ligniinillä ja näiden malliaineilla tehdyt kokeet osoittavat, että happivaiheen aikana saattaa muodostua lukuisia pienimolekyylisiä haihtuvia komponentteja, kuten hiilidioksidia, metanolia, karbonyyliyhdisteitä, rikkiyhdisteitä, ja karboksyylihappoja. Systemaattisia selvityksiä eri olosuhteiden vaikutuksista eri massoista muodostuvien yhdisteiden määriin ei kuitenkaan ole tehty, mutta esimerkiksi NCASI on analysoinut happivaiheen VOC-päästöjä eräillä tehtailla (taulukko 3.4). Nämä ja monet muut tutkimukset (esim. Crawford et al. 1995, Jain 1996, Gu et al. 1998b) osoittavat metanolin olevan merkittävin happivaiheen päästökomponentti (vrt. myös Talka et al. 1997).

Taulukko 3.4. Happivaiheen haihtuvien yhdisteiden päästöt eräillä tehtailla (Jain et al. 1994a).

Table 3.4. Emissions from oxygen delignification stage at selected kraft mills (Jain et al. 1994a).

ANALYTE	MILL A HARDWOOD SYSTEM TOTAL	MILL C HARDWOOD SYSTEM TOTAL	MILL K HARDWOOD SYSTEM TOTAL	MILL A SOFTWOOD SYSTEM TOTAL	MILL C SOFTWOOD SYSTEM TOTAL	MILL N SOFTWOOD SYSTEM TOTAL	AVERAGE
HEATED CANISTER	(lb/T)	(lb/T)	(lb/T)	(lb/T)	(lb/T)	(lb/T)	(lb/T)
acetaldehyde (H)			5.4E-03			8.8E-03	4.3E-02
methanol (H)	1.6E+00	2.1E+00	4.7E-01	7.0E-01	1.2E+00	3.5E-01	1.1E+00
methyl mercaptan			< 7.5E-04			< 1.6E-03	< 1.2E-03
acetone	2.4E-01	3.8E-02	2.0E-02	2.6E-02	2.3E-02	1.9E-02	6.1E-02
dimethyl sulfide			2.8E-03			1.0E-03	1.9E-03
methylene chloride (H)	3.2E-04	< 4.6E-04	< 2.3E-04	1.1E-03	U 5.9E-04	< 4.8E-04	U 4.3E-04
1,2-dichloroethylene	7.6E-04	U 7.2E-04	U 5.1E-05	< 4.6E-04	U 3.7E-04	< 1.9E-04	U 3.7E-04
methyl ethyl ketone (H)	1.2E-02	2.2E-03	8.4E-04	5.3E-03	1.8E-03	1.6E-03	4.0E-03
n-hexane (H)			3.8E-05			3.6E-05	3.7E-05
chloroform (H)	6.4E-04	< 9.1E-04	9.9E-04	< 1.7E-03	< 1.2E-03	< 9.5E-04	6.7E-04
1,2-dichloroethane (H)	< 7.7E-05	< 2.5E-04	< 1.2E-04	< 4.9E-04	< 3.4E-04	< 2.6E-04	< 2.6E-04
1,1,1-trichloroethane (H)		< 2.5E-04	< 1.2E-04		U 3.1E-04	1.8E-04	U 1.7E-04
benzene (H)	7.1E-05	4.4E-05	< 2.4E-05	1.2E-04	< 6.7E-05	2.6E-05	5.1E-05
carbon tetrachloride (H)	< 3.6E-04	< 1.2E-03	< 5.7E-04	< 1.8E-03	U 1.0E-03	< 1.2E-03	U 6.0E-04
trichloroethylene (H)	5.1E-04	< 2.5E-04	< 1.2E-04	4.6E-04	< 3.4E-04	< 2.6E-04	2.4E-04
methyl isobutyl ketone (H)	3.0E-05	8.0E-05	1.9E-05	< 2.1E-04	1.1E-04	5.8E-05	6.7E-05
dimethyl disulfide			< 1.5E-03			< 3.1E-03	< 2.3E-03
1,1,2-trichloroethane (H)	1.4E-03	U 4.3E-04	U 7.4E-05	3.3E-04	U 2.6E-04	1.4E-04	U 4.4E-04
toluene (H)	1.2E-04	6.7E-05	< 2.3E-05	1.2E-04	4.4E-04	4.9E-05	1.4E-04
tetrachloroethylene (H)	9.0E-05	U 2.1E-04	U 9.7E-05	1.1E-03	U 3.0E-04	2.2E-04	U 3.4E-04
chlorobenzene (H)	< 2.2E-05	< 7.1E-05	< 3.5E-05	< 3.1E-04	U 5.6E-05	4.0E-05	U 5.3E-05
m,p-xylene (H)			< 3.3E-05			5.1E-05	3.4E-05
o-xylene (H)			< 3.3E-05			1.0E-04	6.1E-05
xylene (H)	2.3E-05	1.2E-04		1.5E-04	1.3E-04		1.0E-04
styrene (H)	5.7E-04	3.4E-04	< 3.2E-05	1.2E-04	6.3E-04	7.3E-05	2.9E-04
alpha-pinene	4.9E-03	2.9E-02		1.3E-02	7.8E-02		3.1E-02
beta-pinene	3.1E-03	7.9E-02		1.8E-03	9.0E-02		4.3E-02
terpenes			8.5E-03			3.8E-02	2.3E-02
1,2,4-trichlorobenzene (H)	4.8E-04	5.6E-05	< 5.6E-05	2.0E-04		3.8E-04	U 2.3E-04
acrolein (H)			3.1E-05			1.3E-04	U 5.6E-05
IMPINGER							
methanol (H)							
acetone							
methyl ethyl ketone (H)							
acetaldehyde (H)	1.8E-01	3.3E-02		1.5E-02	1.3E-02		
acrolein (H)		< 2.4E-05					
formaldehyde (H)	1.6E-04	3.3E-04	4.5E-03	3.5E-03	4.4E-03	< 4.9E-04	2.2E-03
Total HAPs	1.8E+00	2.2E+00	4.8E-01	7.3E-01	1.3E+00	3.6E-01	1.1E+00
THC (Method 25A)	8.8E-01	> 9.3E-01	1.2E+00	2.4E-01	6.1E-01	1.3E-01	> 6.6E-01
Flow (DSCFM)	2780	6075	5956	5735	8274	8952	6295
PROD RATE, ODTP/D	726	680	1148	374	657	1067	775

U = UNEXPECTED AND UNCONFIRMED BY GC/MSD

ODTP/D = OVEN DRIED TONS OF PULP PER DAY

H = CAA HAP

3.3 Muodostuminen eri valkaisuvaiheissa

Eri valkaisuvaiheissa voi muodostua kymmeniä erilaisia haihtuvia yhdisteitä, ja näitä onkin analysoitu tehtaiden valkaisuodoksista ja kaasufaaseista, samoin kuin lukemattomien mallikojesysteemien jälkeisistä faaseista. Erityisesti 1980-luvulla julkaistiin lukuisia tutkimuksia, joissa oli selvitetty kloorautuneiden yhdisteiden (sekä haihtuvien että haihtumattomien) rakenteita ja muodostumismekanismeja. Kiinnostus näihin yhdisteisiin on kuitenkin vähentynyt alkuainekloorin ja hypokloriitin käytön vähenemisen myötä. On kuitenkin todettu, että lukuisia haihtuviakin kloorautuneita yhdisteitä voi muodostua klooridioksidivaiheessa sekä hiilihydraateista, ligniinistä, uuteaineista, ja näiden reaktiotuotteista; esimerkkeinä tuoreista tutkimuksista voidaan mainita Juuti et al. (1996; taulukko 3.5) ja Reeve et al. (1996; kuva 3.14).

Taulukko 3.5. Erään kotimaisen sellutehtaan valkaisuodoksista todettuja haihtuvia klooriyhdisteitä (Juuti et al. 1996). Suurempi *-merkkien määrä viittaa korkeampaan pitoisuuteen.

Table 3.5. Examples of volatile chlorinated compounds in bleach effluents (Juuti et al. 1996).

Compound	ID	Do	Eo	Cs	Do	Eo	INF ¹	INF ²	EFF ¹	EFF ²
		HW	HW	HW	SW	SW				
1. Chloroform	S	***	***	***	***	***	***	***	***	*
2. 1-Chloro-2-methyl-1-propene	MS	***	-	***	-	-	-	-	-	-
3. 1,2-Dichloropropane	S	***	-	*	0	-	-	0	-	-
4. Bromodichloromethane	MS	**	-	0	0	-	0	0	0	-
5. Dichloroacetonitrile	S	**	-	*	*	-	0	-	-	-
3-Chloro-2-butanone	MS	-	-	-	*	-	-	-	-	-
6. 1,1-Dichloroacetone	S	***	-	***	***	-	*	***	-	-
7. Trichloronitromethane	MS	0	-	0	-	-	-	-	-	-
8. Dichloroacetic acid methyl ester + 2-Chlorothiophene*	S, MS	***	-	***	***	-	***	-	-	-
2-Chlorothiophene	MS	-	0	-	-	0	-	***	**	-
Chlorobenzene	S	-	-	-	0	-	0	-	0	-
9. 3-Chlorothiophene	MS	***	-	-	0	-	0	-	-	-
10. 2,5-Dichlorothiophene	S	***	-	***	***	-	***	***	***	-

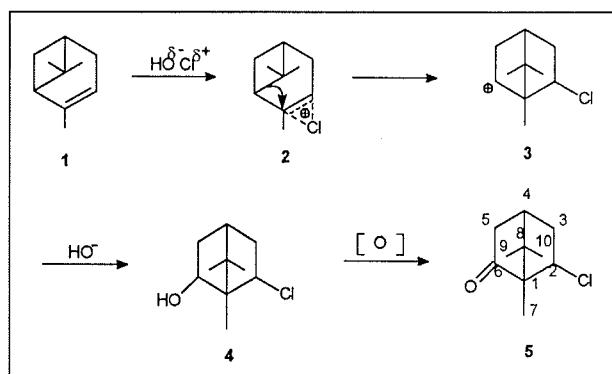
INF¹ = beginning of influent ditch, INF² = end of influent ditch, before chemical additions

EFF¹ = effluent after the secondary clarifiers, EFF² = final effluent after the ecological basin

*Peaks appeared simultaneously in the chromatograms

Kuva 3.14. α -Pineenin muuntuminen 2-kloro-6-bornanoniksi klooridioksidivaiheessa (Reeve et al. 1996). Muut monoterpeenit voivat muodostaa vastaavia kloorautuneita tuotteita.

Fig. 3.14. Conversion of α -pinene to 2-chloro-bornane-6-one during chlorine dioxide bleaching (Reeve et al. 1996). Other monoterpenes may react analogously.



Vaikka tunnettujen, valkaisussa muodostuvien haihtuvien yhdisteiden määrä on niinkin huomattava, on ainoastaan muutaman yhdisteen muodostumista eri prosessiolosuhteissa selvitetty yksityiskohtaisesti. Nämä yhdisteet ovat kloroformi, hiilimonoksidi ja metanoli. Kloroformiselvityksiä tehtiin etupäässä 1980-luvulla, jolloin todettiin mm. klooridioksidin käytön vähentävän kloroformin muodostumista (Crawford et al. 1987, Dallons et al. 1990, Hrutfiord ja Negri 1990).

Hiilimonoksidin muodostumista erityisesti happivaiheen ja klooridioksidivaiheen aikana ryhdyttiin systemaattisesti selvittämään eräiden tehtaiden sattuneiden kuolemantapausten johdosta (McClellan 1975, Van der Merwe et al. 1980). Vaikka tulokset osoittavatkin hiilimonoksidimäärien riippuvan mm. klooridioksidiannoksesta ja massan kappaluvusta (Van der Merwe et al. 1980, Kutney et al. 1983, Jain et al. 1997, Sims et al. 1997, Someshwar 1998), on niissä kuitenkin havaittavissa melkoista hajontaa (taulukot 3.6–3.9).

Taulukko 3.6. Hiilimonoksidin muodostuminen klooridioksidivaiheessa eräissä laboratoriovalkaisukokeissa (Van der Merwe et al. 1980).

Table 3.6. The formation of carbon monoxide during chlorine dioxide bleaching (laboratory experiments, Van der Merwe et al. 1980).

Kappa no.	ClO ₂ charge, %	Final pH	CO conc., %								ClO ₂ consump., %	Residual average Cl ₂ , %
			0.5 hr	1 hr	1.5 hr	2 hr	2.5 hr	3 hr	6 hr	20 hr		
O ₂ hardwood (extracted), Enstra, plant-washed												
8.6	0.8	7.5	0.80	1.86	...	1.89	...	2.14	2.16	2.38	100	0
8.6	0.8	4.10	...	0.38	...	1.42	...	1.50	...	...	98.1	0.04
8.6	1.0	3.5	...	...	...	...	1.84	1.81	2.67	3.18	100	0
8.6	1.0	2.8	...	0.36	0.54	0.65	1.72	1.85	...	...	99.7	0.01
8.6	1.0	4.5	0.42	1.27	1.41	1.45	1.85	1.93	...	...	91.3	0.23
8.6	1.0	4.6	0.42	0.77	0.91	2.19	2.47	2.48	2.58	2.87	99.9	0.004
8.6	1.0	6.8	0.70	1.80	1.85	2.36	2.40	1.93	...	...	76.0	0.63
O ₂ hardwood (extracted), Enstra, laboratory-washed												
8.6	0.8	2.95	0.16	...	...	1.44	...	1.50	...	...	99.6	0.01
Hardwood laboratory sample, CEH-bleached												
24.2 ^a	0.6	2.25	0	0.17	...	...	...	0.36	...	...	92.4	0.12
O ₂ softwood (extracted), Enstra, plant-washed												
5.2	1.0	7.5	...	...	1.25	1.82	1.88	1.95	...	...	81.4	0.49
5.2	1.0	7.5	...	...	1.36	1.74	2.04	2.06	2.34	2.59	99.7	0.008
5.2	1.0	4.8	0.41	1.22	1.77	1.90	2.17	2.27	...	...	92.4	0.199
Unbleached softwood, Ngodwana												
31.9	1.0	2.45	...	1.25	1.57	1.73	1.79	1.83	...	2.04	99.8	0.004
31.9	3.0	1.55	0.69	...	...	4.87	4.96	5.70	5.20	7.13	99.7	0.008
31.9	5.0	1.25	...	...	1.75	2.99	3.65	6.72	7.60	24.89	99.4	0.016
31.9	3.0	1.58	0.53	2.35	3.48	4.05	5.38	4.41	4.50	7.29	99.8	0.004
31.9	5.0	1.23	0.32	2.08	3.15	4.79	7.84	9.59	11.86	...	98.8	0.032
31.9	8.0 ^b	1.65	0	0	0	0	0	0	...	...	99.8	0.019
31.9	10.0 ^b	1.45	0	0	0	0	0	0	0	0	99.8	0.01
31.9	4 ^c	9.5	...	0.003	0.003	0.03	0.07	0.09	0.10	0.11	98.9	0.044 ^f
31.9	3 ^d	11.8	0.16	0.18	0.23	0.26	...	0.32	0.36	1.15	99.8	0.005
31.9	3/5.26 ^e	1.6	0.06	0	0.02	0	0	0	...	...	99.4	0.086
31.9	2/7.89 ^e	1.5	0.11	...	...	0	0	0	...	0.13	99.5	0.06
Laboratory sample 6569 (softwood)												
23.5	6.0 ^b	1.60	0	...	...	0	...	...	...	0	99.9	0.01

^aBefore CEH bleaching. ^bChlorine charge. ^cSodium hypochlorite charge. ^dHydrogen peroxide charge. ^eD/C. ^fAs hydrogen peroxide.

Taulukko 3.7. Erään sellutehtaan valkaisimon hiilimonoksidipäästöjä (Someshwar 1998).**Table 3.7.** Carbon monoxide emissions for hardwood and softwood bleach plants at an American mill (Someshwar 1998).

Date of Testing	Bleach Plant	Flow Rate, dscfm	Prod. Rate, ODTP/hr	Run Time, min	ClO ₂ Applied, lb/ODTP	ClO ₂ Applied, % on Pulp	CO Emissions	
							ppmv	lb/ODTP
7/18-19/95	Softwood	1,164	25.3	1097	50.8	2.54	8,407	1.69
7/19-20/95	Softwood	1,074	30.3	1280	42.6	2.13	9,436	1.46
7/20-21/95	Softwood	985	31.0	1705	46.8	2.34	9,296	1.29
7/26-27/95	Softwood	534	30.6	1010	46.8	2.34	11,707	0.89
							Avg.	1.33
6/28-29/95	Hardwood	4,835	33.3	880	29.2	1.46	1,034	0.66
6/30/95	Hardwood	4,998	34.3	300	27.0	1.35	951	0.60
7/06-07/95	Hardwood	4,443	31.8	1089	27.8	1.39	923	0.56
7/11-12/95	Hardwood	5,490	30.9	1405	22.0	1.10	783	0.61
7/12-13/95	Hardwood	5,490	34.3	1285	23.0	1.15	1,000	0.70
							Avg.	0.63

Taulukko 3.8. Keskimääräisiä hiilimonoksidipäästöjä amerikkalaisten klooridioksidia käyttävien selutehtaiden valkaisimoilta (Someshwar 1998, vrt. taulukko 3.9).**Table 3.8.** Average carbon monoxide emissions from kraft bleaching using chlorine dioxide (Someshwar 1998, cf. Table 3.9).

Mill Code	Bleaching Sequence	Source of Wood	Wood Furnish	ClO ₂ Subst., %	% ClO ₂ Applied on Pulp	Bleach Plant Kappa	Total CO Emissions, lb/ODTP			Source of Data
							Avg.	Min.	Max.	
B	D(EOP)D	NW	Alder	100	3.07	17.0	0.65	0.43	0.93	NCASI
B	D(EOP)D	NW	Fir, chips	100	2.67	27.0	0.85	0.49	1.35	NCASI
B	D(EOP)D	NW	Fir, swdust	100	2.82	27.0	0.95	0.20	1.65	NCASI
C	D(EOP)D	NW	Alder	100	1.29	10.0	0.88	0.68	1.21	NCASI
C	D(EOP)D	NW	Fir, chips	100	1.18	15.0	0.62	0.30	0.87	NCASI
C	D(EOP)D	NW	Pine-Hemlock	100	1.43	12.5	0.93	0.72	1.09	NCASI
E	(DC)(EO)D(EO)D	NW	Fir, chips	60	2.19	27.5	0.68	0.48	0.91	NCASI
E	(DC)(EO)D(EO)D	NW	Fir, chips	60	2.14	27.5	0.71	0.58	0.90	NCASI
F	(DC)(EOP)D	NW	Fir, chips	85	3.06	27.0	1.00	0.63	1.38	NCASI
G	DEPD	NW	Fir, chips	100	3.39	30.0	1.02	0.91	1.21	NCASI
G	DEPD	NW	hw/sw/swdst	100	2.77	22.5	0.93	0.54	1.16	NCASI
SA11	(DC)(EO)D	SE	hw	33	1.94	9.0	0.54	NK	0.65	Mill
SA12	D(EO)D	SE	hw	100	2.54	9.0	0.54	NK	NK	Mill
SA21	DC(EO)D	SE	sw	55	1.23	11.3	0.43	NK	0.48	Mill
SA22	D(EO)D	SE	sw	100	1.68	11.3	0.63	NK	NK	Mill
SB	D(EOP)DD	SE	sw	100	3.41	13.0	0.91	0.90	0.92	Mill
SD1	(CD)(EO)D	SE	sw	50	1.97	10.9	0.78	0.77	0.80	Mill
SD2	(CD)(EO)DP	SE	sw	15	1.08	11.3	0.58	0.53	0.61	Mill
SE1	D(EOP)DP	SE	sw	100	1.12	13.3	0.65	0.47	0.76	Mill
SE2	D(EO)DP	SE	hw	100	1.32	8.2	0.64	0.60	0.67	Mill
SF1	(CD)(EOP)D(EP)D	NE	hw	6.3	0.74	8.0	0.58	0.54	0.64	Mill
SF2	(CD)(EOP)D(EP)D	NE	sw	15	1.58	13.0	1.28	1.23	1.35	Mill
SG1	(CD)EDED	SE	sw	15	2.47	NK	1.46	1.44	1.55	Mill
SG2	(CD)EDED	SE	sw	30	2.05	NK	1.18	1.02	1.25	Mill
SG3	(DC)EDED	SE	sw	70	3.55	NK	1.26	1.18	1.34	Mill
SG4	DEDED	SE	sw	100	3.92	NK	1.26	1.26	1.26	Mill
SH1	DEDED	SE	sw	100	2.34	NK	1.33	0.89	1.69	Mill
SH2	DEDED	SE	hw	100	1.29	NK	0.63	0.56	0.70	Mill
SI1	(DC)EDED	SE	sw	85	2.67	NK	1.26	1.20	1.30	Mill
AA*	CEDED	NE	sw	0	1.30	30.0	0.62	NA	NA	Lab
AA	(CD)EDED	NE	sw	10	1.53	30.0	0.57	NA	NA	Lab
AA	(CD)EDED	NE	sw	30	1.98	30.0	0.56	NA	NA	Lab
AA	(DC)EDED	NE	sw	50	2.44	30.0	0.60	NA	NA	Lab
AA	(DC)EDED	NE	sw	70	2.90	30.0	0.69	NA	NA	Lab

*adapted from Kutney et al. (1983).

NK - not known; NA - not applicable

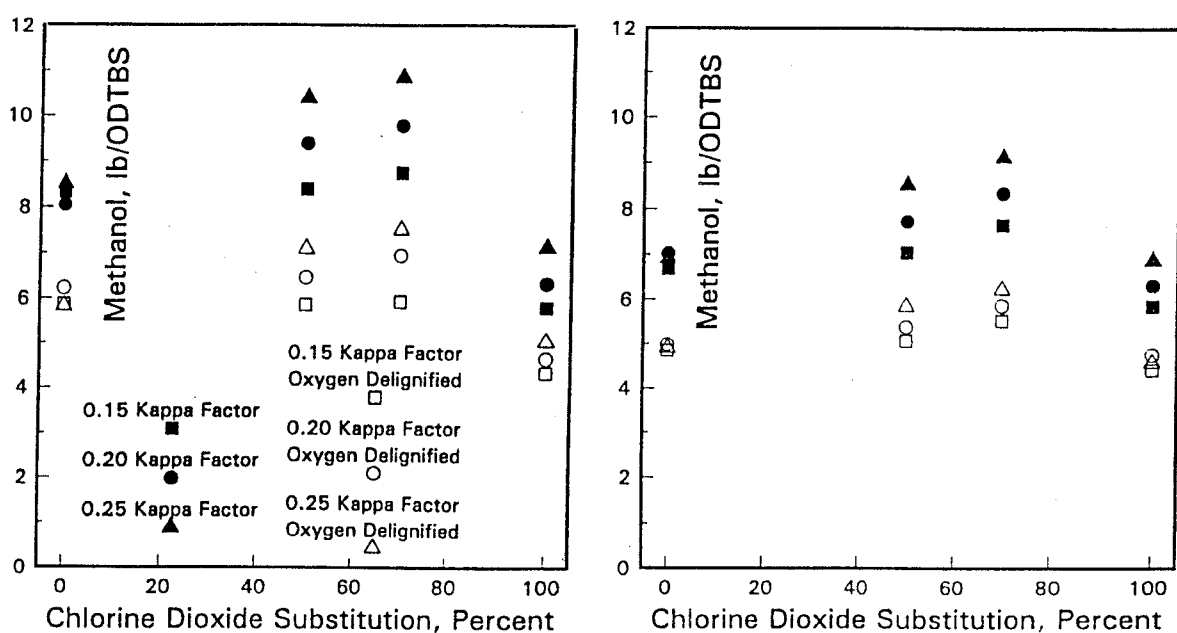
Taulukko 3.9. Keskimääräisiä hiilimonoksidipäästöjä amerikkalaisten sellutehtaiden happivaiheesta (Someshwar 1998, vrt. taulukko 3.8).

Table 3.9. Average carbon monoxide emissions from oxygen delignification systems (Someshwar 1998, cf. Table 3.8).

Mill Code	Wood Furnish	% O ₂ on Pulp	CO Emissions, lb/ODTP			Res. Time, hr	Kappa No. Change	% O ₂ per Δ Kappa
			Avg.	Min.	Max.			
A	sftwd, chips	2.12	0.29	0.18	0.39	1.0	10	0.21
A	sftwd, sawdust	2.12	0.44	0.12	0.67	1.0	10	0.21
A	hdwd, chips	2.04	0.24	0.07	0.32	1.0	5	0.41
B	sftwd, chips	1.02	0.08	0.05	0.11	0.5	5	0.20
B	sftwd, sawdust	0.96	0.06	0.02	0.09	0.5	5	0.19
B	hdwd, chips	0.90	0.06	0.04	0.07	0.5	3	0.30
C	sftwd, chips	1.57	0.03	0.01	0.15	1.0	5	0.31
C	sftwd, chips	1.48	0.02	0.01	0.16	1.0	5	0.30
C	hdwd, chips	2.41	0.02	0.01	0.09	1.0	5	0.48
D	sftwd, chips	3.10	0.31	0.09	0.43	0.5	16	0.19
SB	sftwd	1.00	0.01	0.003	0.015	NK	10	0.10
SD	sftwd	1.05	0.29	0.28	0.29	NK	10	0.11
SE	sftwd	0.61	0.02	0.021	0.024	NK	5	0.12
SE	hdwd	0.88	0.02	0.000	0.017	NK	10	0.09

NK - not known

Metanolia muodostuu valkaisussa käytännössä ainoastaan jäännösligniinin metoksyyliryhmistä, mahdollisesti myös uronihappojen metyyliryhmistä. Merkittäviä määriä metanolia muodostuu ainoastaan klooridioksidivaiheessa, ja tehdyissä tutkimuksissa (esim. Crawford ja Jain 1994, Ni et al. 1997) on selvitetty mm. massan kappaluvun merkitystä (kuva 3.15) ja reaktio-kinetiikkaa (kuva 3.16). Vähäisemmässä määrin ovat Crawford ja Jain (1994) metanolin muodostumisen lisäksi selvittelleet myös asetonin ja metyylietyyliketonin samanaikaista muodostumista.

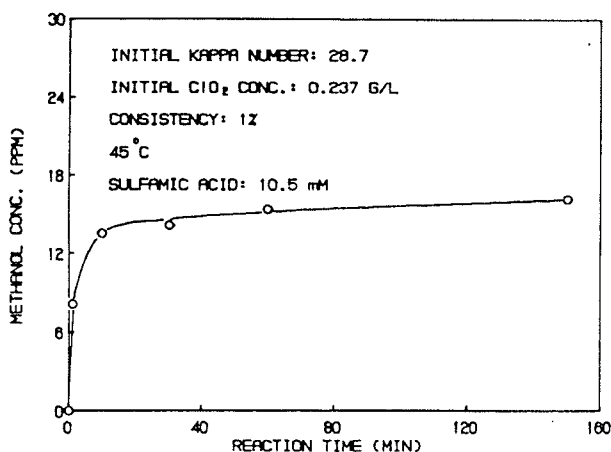


Kuva 3.15. Metanolin muodostuminen C/D-vaiheessa eri klooridioksidisuuksilla (0–100 %) mäntymassasta (vas.) ja lehtipuumassasta (oik.), Crawford ja Jain (1994). (1 lb = 0,45 kg).

Fig. 3.15. The formation of methanol from pine (left) and hardwood (right) brownstock at the C/D stage (Crawford and Jain 1994).

Kuva 3.16. Esimerkki reaktioajan vaikutuksesta metanolin muodostumiselle määntymassasta klooridioksidivaiheessa (Ni et al. 1997).

Fig. 3.16. Development of methanol concentration during chlorine dioxide bleaching of pine kraft pulp, according to Ni et al. (1997).



Erityisesti NCASI on selvittelyt (Jain et al. 1994e, Someshwar ja Dillard 1995) valkaisimoissa muodostuvien (tai vapautuvien) haihtuvien yhdisteiden määriä amerikkalaisilla sellutehtaila. Yksityiskohtaisissa tutkimuksissa on selvitetty mm. näiden yhdisteiden määrät eri valkaisu vaiheiden pesureilla; yhteenvedonomaiset tulokset on koottu taulukoihin 3.10 ja 3.11 (vrt. myös Talka et al. 1997). Näistä selvityksistä puuttuvat kuitenkin tiedot muurahais- ja etikahapoista, joita myös saattaa muodostua tai vapautua eri valkaisu vaiheissa (esim. Luonsi et al. 1998).

Taulukko 3.10. Havupuuta käyttävien tehtaiden valkaisimoilta vapautuvien haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksia (Jain et al. 1994e).

Table 3.10. Emission of volatile compounds at softwood kraft pulp bleach plants (Jain et al. 1994e).

ANALYTE	MILL A SOFTWOOD BLEACH PLANT *	MILL C SOFTWOOD BLEACH PLANT	MILL E "C LINE" SOFTWOOD BLEACH PLANT	MILL F SOFTWOOD BLEACH PLANT	MILL M SOFTWOOD BLEACH PLANT	MILL N SOFTWOOD BLEACH PLANT	AVERAGE
HEATED CANISTER	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	(lb/T)
acetaldehyde (H)				5.9E-4	3.1E-2	3.6E-3	8.3E-3
methanol (H)	1.3E-1	1.3E-1	2.5E-1	5.2E-1	3.4E-1	1.7E-1	2.6E-1
methyl mercaptan			U	1.4E-2	< 8.8E-3	U	1.2E-2
acetone	6.0E-3	1.2E-2	1.8E-3	9.3E-3	1.2E-2	2.6E-3	7.3E-3
dimethyl sulfide			< 7.7E-3	5.4E-3	U	< 2.0E-3	U
methylene chloride (H)	6.6E-4	6.7E-4	< 2.1E-3	1.4E-3	5.6E-3	< 5.5E-4	1.6E-3
1,2-dichloroethylene (H)	1.5E-4	< 4.5E-4	< 7.2E-4	4.2E-4	6.1E-4	1.9E-4	3.3E-4
methyl ethyl ketone (H)	1.1E-3	8.3E-4	9.9E-4	1.1E-3	1.4E-3	< 2.1E-4	9.1E-4
n-hexane (H)					2.1E-4	3.1E-5	1.2E-4
chloroform (H)	8.2E-2	6.2E-2	1.1E-2	1.2E-1	2.7E-1	2.0E-3	9.2E-2
1,2-dichloroethane (H)	2.4E-4	< 6.2E-4	< 9.8E-4	< 1.1E-3	1.0E-3	< 2.5E-4	4.5E-4
1,1,1-trichloroethane (H)		< 6.2E-4	< 9.9E-4	5.4E-4	< 1.5E-3	< 2.6E-4	4.4E-4
benzene (H)	6.3E-5	1.3E-4	< 2.3E-4	7.9E-4	< 3.3E-4	7.9E-5	2.2E-4
carbon tetrachloride (H)	< 1.6E-3	< 2.9E-3	< 4.6E-3	3.0E-3	< 6.8E-3	< 1.2E-3	1.9E-3
trichloroethylene (H)	3.5E-4	3.1E-4	< 9.8E-4	7.0E-4	2.8E-3	< 2.5E-4	8.0E-4
methyl isobutyl ketone (H)	2.1E-4	2.1E-4	2.5E-4	2.7E-4	2.7E-4	< 7.3E-5	2.1E-4
dimethyl disulfide			9.2E-3	6.8E-3	< 1.7E-2	< 3.0E-3	6.5E-3
1,1,2-trichloroethane (H)	2.3E-4	< 6.2E-4	< 9.9E-4	5.5E-4	< 1.5E-3	< 2.6E-4	4.1E-4
toluene (H)	9.2E-5	6.4E-4	< 2.3E-4	1.6E-4	2.9E-4	< 5.9E-5	2.2E-4
tetrachloroethylene (H)	< 4.3E-4	3.9E-4	< 1.3E-3	6.7E-4	8.5E-3	< 3.2E-4	1.8E-3
chlorobenzene (H)	9.3E-5	1.7E-4	< 2.8E-4	1.7E-4	6.7E-4	< 7.3E-5	2.1E-4
m,p-xylene (H)			1.9E-4	4.9E-4	< 3.9E-4	< 6.8E-5	2.3E-4
o-xylene (H)			2.5E-4	2.7E-4	< 3.9E-4	< 6.8E-5	1.9E-4
xylenes (H)	< 9.1E-5	1.2E-3					6.1E-4
styrene (H)	< 8.9E-5	5.9E-4	3.6E-4	3.3E-4	2.7E-4	3.6E-5	2.7E-4
alpha-pinene	1.8E-3	3.8E-3	3.0E-4				2.0E-3
beta-pinene	9.6E-5	5.7E-3	4.9E-3				3.6E-3
terpenes				4.4E-2	2.5E-2	2.8E-3	2.4E-2
1,2,4-trichlorobenzene (H)	2.8E-4	< 2.9E-4	< 4.5E-4	2.2E-2	< 6.6E-4	< 1.2E-4	3.9E-3
acrolein (H)				< 4.5E-4	U	1.7E-3	U
IMPINGER							
methanol (H)							
acetone							
methyl ethyl ketone (H)							
acetaldehyde (H)	1.0E-2	1.2E-3	< 6.0E-3				
acrolein (H)							
formaldehyde (H)					< 2.1E-2	< 4.2E-4	< 1.1E-2
Total HAPs	2.3E-1	2.0E-1	2.7E-1	6.8E-1	6.8E-1	1.8E-1	3.7E-1
THC (Method 25A)				3.1E-1	1.2E-1	2.5E-2	1.5E-1
Flow (DSCFM)	6844	14668	24431	31541	38723	8324	23241
PROD RATE, ODTP/D	379	662	721	762	387	1307	582

U = UNEXPECTED AND UNCONFIRMED BY GC/MSD

* DOES NOT INCLUDE DC TOWER VENT

ODTP/D = OVEN DRIED TONS OF PULP PER DAY

H = CAA HAP

Taulukko 3.11. Lehtipuuta käyttävien tehtaiden valkaisimoilta vapautuvien haihtuvien yhdisteiden pitoisuuksia (Jain et al. 1994e).

Table 3.11. Emission of volatile compounds at hardwood kraft pulp bleach plants (Jain et al. 1994e).

ANALYTE	* MILL A HARDWOOD BLEACH PLANT	MILL C HARDWOOD BLEACH PLANT	MILL F HARDWOOD BLEACH PLANT	MILL K HARDWOOD BLEACH PLANT	MILL L HARDWOOD BLEACH PLANT	MILL M HARDWOOD BLEACH PLANT	AVERAGE
HEATED CANISTER	(lb/T)	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	AVG (lb/T)	(lb/T)
acetaldehyde (H)			8.5E-4	3.0E-3	1.7E-3	8.8E-4	2.7E-3
methanol (H)	2.2E-1	1.2E-1	1.2E-1	4.2E-2	4.9E-2	1.1E-2	9.4E-2
methyl mercaptan			2.8E-3	< 1.0E-3	< 1.4E-3	< 3.6E-4	1.0E-3
acetone	5.9E-3	6.4E-3	3.5E-3	3.1E-3	1.3E-3	6.0E-4	3.5E-3
dimethyl sulfide			3.0E-3	< 1.3E-3	< 1.8E-3	< 4.7E-4	1.2E-3
methylene chloride (H)	< 1.7E-3	< 1.1E-3	< 1.0E-3	2.7E-4	< 4.9E-4	< 1.3E-4	4.2E-4
1,2-dichloroethylene	4.4E-4	5.0E-4	< 3.5E-4	< 1.2E-4	< 1.7E-4	< 4.4E-5	2.1E-4
methyl ethyl ketone (H)	6.9E-4	1.2E-3	2.7E-4	3.6E-4	5.1E-4	1.1E-4	5.3E-4
n-hexane (H)				2.8E-5	< 4.9E-5	< 1.3E-5	2.0E-5
chloroform (H)	4.1E-2	8.9E-2	3.3E-1	1.1E-1	2.2E-1	1.8E-2	1.3E-1
1,2-dichloroethane (H)	< 7.8E-4	< 5.2E-4	< 4.8E-4	< 1.7E-4	< 2.3E-4	< 6.0E-5	< 3.7E-4
1,1,1-trichloroethane (H)		< 5.3E-4	< 4.9E-4	< 1.7E-4	< 2.3E-4	< 6.0E-5	< 2.9E-4
benzene (H)	< 1.8E-4	4.2E-4	6.0E-5	< 3.8E-5	< 5.2E-5	< 1.4E-5	1.0E-4
carbon tetrachloride (H)	< 3.7E-3	< 2.4E-3	< 2.2E-3	< 7.7E-4	< 1.1E-3	< 2.8E-4	< 1.7E-3
trichloroethylene (H)	5.9E-4	3.9E-4	< 4.8E-4	1.2E-4	7.8E-4	< 5.9E-5	3.6E-4
methyl isobutyl ketone (H)	2.1E-4	2.9E-4	1.4E-4	< 4.7E-5	< 6.5E-5	< 1.7E-5	1.2E-4
dimethyl disulfide			< 5.7E-3	< 2.0E-3	< 2.7E-3	< 7.1E-4	< 2.8E-3
1,1,2-trichloroethane (H)	< 7.9E-4	< 5.3E-4	< 4.9E-4	< 1.7E-4	< 2.3E-4	< 6.0E-5	< 3.8E-4
toluene (H)	< 1.8E-4	9.6E-5	9.5E-5	< 3.9E-5	< 5.3E-5	2.0E-5	5.8E-5
tetrachloroethylene (H)	< 9.8E-4	3.3E-4	< 6.0E-4	2.8E-4	< 2.8E-4	< 7.5E-5	2.6E-4
chlorobenzene (H)	< 2.2E-4	1.0E-4	< 1.4E-4	< 4.7E-5	< 6.4E-5	< 1.7E-5	5.8E-5
m,p-xylene (H)			7.7E-5	< 4.4E-5	< 6.1E-5	< 1.6E-5	3.4E-5
o-xylene (H)			1.6E-4	2.3E-5	< 6.1E-5	< 1.6E-5	5.4E-5
xylene (H)	< 2.1E-4	1.5E-4					1.3E-4
styrene (H)	< 2.1E-4	4.9E-4	7.5E-5	< 4.4E-5	1.2E-4	< 1.6E-5	1.4E-4
alpha-pinene	7.3E-4	2.0E-3					1.3E-3
beta-pinene	1.7E-4	1.0E-2					5.2E-3
terpenes			6.0E-3	8.8E-3	2.8E-3	4.5E-4	4.5E-3
1,2,4-trichlorobenzene (H)	4.7E-4	< 2.4E-4	7.0E-3	< 7.6E-5	< 1.0E-4	< 2.7E-5	1.3E-3
acrolein (H)			1.0E-4	1.2E-4	< 9.6E-5	< 2.5E-5	6.5E-5
IMPINGER							
methanol (H)							
acetone							
methyl ethyl ketone (H)							
acetaldehyde (H)	9.8E-3	2.6E-3			< 2.1E-3		4.5E-3
acrolein (H)		< 3.3E-4					< 3.3E-4
formaldehyde (H)				2.1E-3	< 5.8E-5	< 8.6E-4	8.5E-4
Total HAPs	2.8E-1	2.2E-1	4.6E-1	1.6E-1	2.7E-1	3.0E-2	2.4E-1
THC (Method 25A)	8.8E-2	2.2E-2	5.0E-2	2.0E-1	3.6E-2	1.0E-2	6.8E-2
Flow (DSCFM)	23037	11750	13828	10529	9033	1883	11677
PROD RATE, ODTP/D	725	616	749	972	1043	443	758

U = UNEXPECTED AND UNCONFIRMED BY GC/MSD * DOES NOT INCLUDE DC OR E TOWER VENTS

ODTP/D = OVEN DRIED TONS OF PULP PER DAY

H = CAA HAP

Valkaisussa muodostuviin tai vapautuviin kaasumaisiin päästöihin kuuluvat lisäksi kloori- ja klooridioksidikaasut.

Haihtuvien yhdisteiden muodostuminen TCF-valkaisun aikana on huonosti tunnettu, sekä happamissa että alkalisissa vaiheissa (esim. Jaegel et al. 1996). On kuitenkin osoitettu, että peroksietikkahappovaiheen aikana voi muodostua vaihtelevia määriä metanolia (Ni ja d'Entremont 1997). Lisäksi on yksityiskohtaisesti selvitetty kaasumaisten tuotteiden, lähinnä hiili-diksidin ja hapen, muodostumista peroksietikkahapon hajaantuessa (Yuan et al. 1998).

3.4 Haihtuvat yhdisteet mustalipeälauhteissa

Mustalipeälauhteiden epäpuhtauksia on tarkasteltu yksityiskohtaisesti useissa kirjallisuuskatsauksissa (esim. Sarkanen et al. 1970, Blackwell et al. 1979, Nordström et al. 1988, Ohra-aho 1997), eikä näiden sisältöä toisteta tässä yhtyedessä. Joka tapauksessa nämä katsaukset ja useat erillistutkimukset (esim. Brink et al. 1967, Prakash ja Murray 1976, de Souza 1988, Himberg et al. 1987, Bordado ja Gomes 1998, Chai et al. 1998, Niemelä et al. 1999) osoittavat lauhdeiden voivan sisältää suunnattoman joukon eri yhdisteitä, joiden joukossa on vielä runsaasti tuntemattomia komponentteja. Eräitä tyypillisimpiä yhdisteitä raportoituine pitoisuusalueineen on koottu taulukkoon 3.12.

Taulukko 3.12. Tyypillisiä sulfaattikeiton aikana muodostuvia haihtuvia yhdisteitä ja niiden pitoisuusalueet mustalipeälauhteissa (Blackwell et al. 1979).

Table 3.12. Typical volatile compounds from kraft pulping, and their amounts in black liquor evaporation condensates (Blackwell et al. 1979).

	<i>Batch digester vent condensate</i>	<i>Batch digester blow condensate</i>	<i>Continuous digester flash-steam condensate</i>	<i>Evaporator combined condensate</i>	<i>Evaporator condenser condensate</i>	<i>Stripper feed</i>
H ₂ S, ppm	30-270	1-230	210	1-90	1-240	5-660
CH ₃ SH, ppm	20-5,300	40-340	70	1-30	1-410	5-720
(CH ₃) ₂ S, ppm	15-7,400	40-190		1-15	1-15	10-1,000
(CH ₃) ₂ S ₂ , ppm	5-4,100	2-210		1-50	1-50	10-150
Methanol, ppm	1,300-12,000	250-9,100	670-8,900	180-700	180-1,200	140-10,000
Ethanol, ppm	90-3,200	20-900		1-190	1-130	20-1,100
Acetone, ppm	8-420	5-95		1-15	1-16	15-500
MEK, ppm	27			1-3	2	20-25
Terpenes, ppm	0.1-5,500	0.1-1,100	100-25,000	0.1-150	0.1-620	1-9,600
Phenolics, ppm	12				3	1-82
Guaiacol, ppm				1-10		
Resin acids, ppm				28-230		1-20
BOD ₅ , ppm	800-11,500	720-9,200	1,950-8,800	60-1,100	450-2,500	800-13,000
TRS, ppm						175-1,000
pH	9.5		9.2-9.6	6.0-11.1	6.7-8.2	8.0-10.5
Suspended solids, ppm				30-70		
Color, APHA					280-5,500	20-615
Sodium, ppm				4-20	20-370	

Viime aikoina on kuitenkin tunnettu kohtalaisen vähäistä mielenkiintoa lauhdekomponenttien yksityiskohtaisempaan karakterisointiin (vrt. Niemelä et al. 1999), sen sijaan on esimerkiksi pyritty kehittämään erityisesti metanoliin ja TRS-yhdisteisiin liittyvien mallinnusten avulla (esim. Sebbas ja Mannisto 1982, Garner 1996, Johansson et al. 1997, Gu et al. 1998a, Redeborn et al. 1998, Zhu ja Chai 1998) haihduttamojen ja strippereiden mitoitusvalmiuksia.

Korkeissa kuiva-ainepitoisuuksissa ja lämpötiloissa (mustalipeän konsentroinnissa) vapautuu mustalipeästä useita rikkiyhdisteitä (esim. Nurmi et al. 1995), joista todennäköisesti vain rajallinen osa on toistaiseksi tunnettu (vrt. luku 5.2.2).

3.5 Hajukaasujen keräily ja käsittely

Tässä luvussa käsitellään lyhyesti eräitä hajukaasujen keräilyyn, käsittelyyn, ja ongelmakoh-
tien kartoitukseen liittyviä kysymyksiä. Lisäksi tarkastellaan lyhyesti mm. kiertojen sulkemi-
sen vaikutusta haihtuvien yhdisteiden määriin ja käyttäytymiseen. Laimeiden ja väkevien ha-
jukaasujen polttoa soodakattilassa tarkastellaan erikseen eräässä vuoden 1999 aikana toteu-
tettavassa esiselvityksessä (ja mahdollisesti myöhemmin aloitettavassa projektissa, luku 4).

Laimeiden ja väkevien hajukaasujen (taulukko 3.13) lähteistä, keräilystä ja käsittelystä on saa-
tavana useita tuoreita yleiskatsauksia (esim. Banks ja Horne 1996, Burgess 1996, Hynninen
1998), minkä lisäksi lähinnä TRS-yhdisteiden ominaisuuksista on koottu kattavia selvityksiä
(esim. Sarkanen et al. 1970, Beauchamp et al. 1984, Burgess ja Young 1992, Tatum 1995).
Taulukossa 3.14 on vertailtu keskeisimpiä hajukaasujen käsittelyvaihtoehtoja.

Taulukko 3.13. Sellutehtaan tyypilliset laimeat ja väkevät hajukaasut (Hedenhag ja Banks 1998).

Table 3.13. Typical volume vs. concentration comparison of high- and low-volume non-condesible
gases (Hedenhag and Banks 1998).

<i>High-Volume/Low Concentration (HVLC)</i>		<i>Low-Volume/High Concentration (LVHC)</i>	
Volume = 30		Volume = 1	
<i>Constituents</i>	<i>Concentration (PPM)</i>	<i>Constituents</i>	<i>Concentration (PPM)</i>
H ₂ S	0.10	H ₂ S	500-6,000
CH ₃ SH	0.10	CH ₃ SH	15,000-50,000
(CH ₃) ₂ S	0.20	(CH ₃) ₂ S	15,000
(CH ₃) ₂ S ₂	0.30	(CH ₃) ₂ S ₂	10,000
Air	High	Air	Low

Taulukko 3.14. Hajukaasujen vaihtoehtojen käsittelytapojen vertailu (Banks ja Horne 1996).

Table 3.14. NCG waste gas disposal options (Banks and Horne 1996).

	Flare		Incinerator				Existing Device (B)		
	Elevated	Enclosed	Catalytic	Thermal	Regen- erative	Recup- erative	Lime Kiln	Power Boiler	Recovery Boiler
Project – Capital Cost (A)	1	2	4	3	5	4	1	1	1
Installation Cost	3	2	4	2	5	4	1	1	1
Project Duration	1	2	4	3	5	4	1	1	1
Equipment – Operating Cost	1	2	4	3	5	4	1	1	1
Maintenance Cost	1	2	3	2	3	3	4	3	4
Plot Space Required	3	2	3	2	5	3	NA	NA	NA
Performance – NO _x Emission	3	3	1	2	1	2	3	1	1
CO Emission	4	2	2	1	1	1	2	1	1
VOC//TRS Emission	4	3	4	1	3	1	2	1	1
High BTU Waste Gas OK?	Yes	Yes	No	Yes	No	No	Yes	Yes	Yes
Low BTU Waste Gas OK?	No	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Waste Liquids OK?	No	No	No	Yes	No	Yes	Yes	Yes	No
Quick Startup?	Yes	Yes	No	Yes	No	No	No	No	No
Compatible with SO ₂ Scrubber?	No	No	No	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Mill Operation Affected?	No	No	No	No	No	No	?	?	?

Scale: 1-5 (1 – best, 5 – worst)

(A) Excluding NCG Gathering System

(B) Existing Device Requires only Supplemental Hardware

Laajuudeltaan vaihtelevia selvityksiä hajukaasujen ja yleensä haihtuvien yhdisteiden muodostumisesta tai vapautumisesta sellutehtaan eri kohteissa on julkaistu lukuisten käsittelyesimerkkien yhteydessä (esim. Elton 1984, Cirucci 1986, Giarde ja Crenshaw 1994, Hoskins et al. 1995, Khosrow 1995, Bell 1996, Meech 1996, Bowen 1997, Seiwert 1997, Freeburn ja Redmond 1998, Hedenhag ja Banks 1998, Meissner et al. 1998, Pitkänen 1998, Urbanski et al. 1998, Watt 1998), ja erityisesti useissa NCASI-raporteissa (luku 3.7.1). Näitä ei kuitenkaan voida käsitellä tässä yhteydessä tarkemmin, sillä kyseessä on mm. lukuisia lähteitä jotka eivät liity suoranaisesti puun delignifointivaiheisiin.

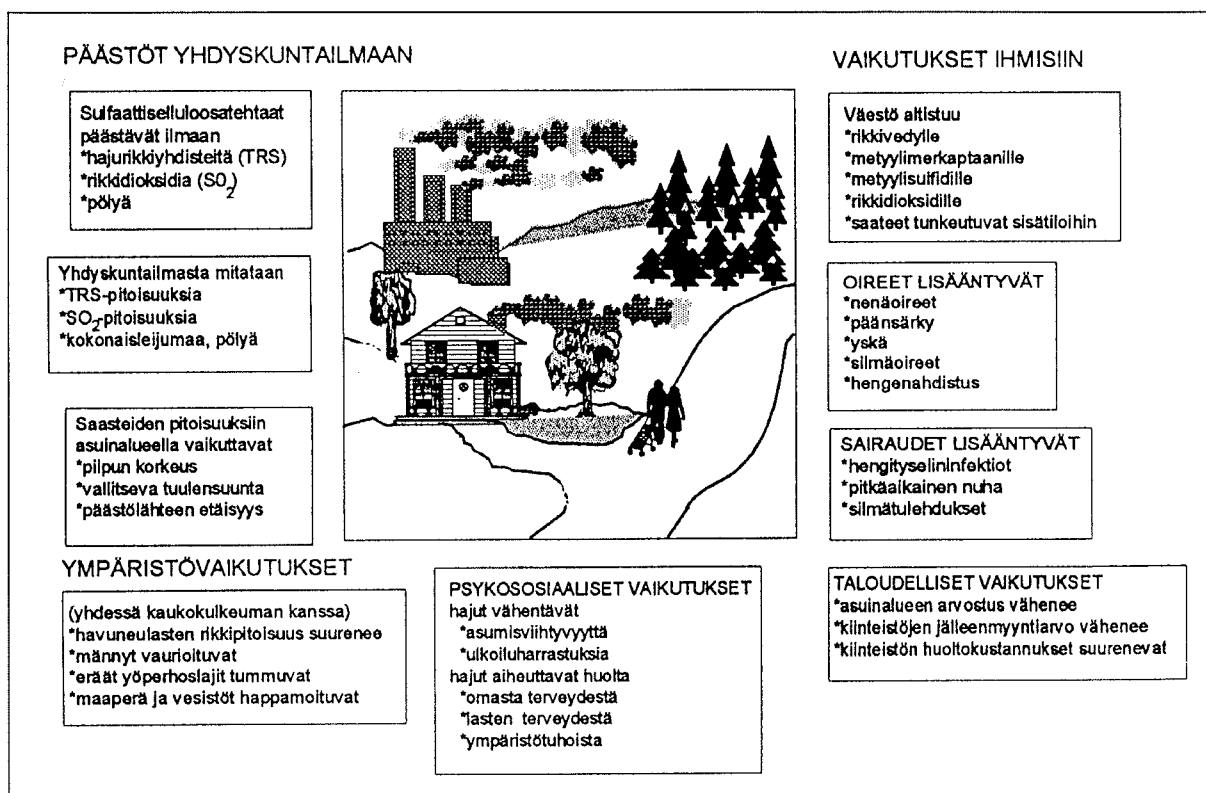
Kotimaisia esimerkkejä hajukaasujen muodostumisesta eri prosessivaiheissa ja keräilyn tai käsittelyn tehostamisesta on julkaistu mm. lukuisina opinnäytetöinä (Pirhonen 1991, Venermo 1992, Pirnes 1993, Penttinen 1995, Saarinen 1995, Leinonen 1996, Mäenpää 1997, Kiuru 1998). Näissä ei kuitenkaan juuri käsitellä prosessimuutosten vaikutuksia haihtuvien yhdisteiden muodostumiseen tai ilmapäästöihin. Vaikka kuvatut esimerkit ovatkin hyvin erilaisia ja tapauskohtaisia, voidaan silti todeta tiettyjä yhteisiä piirteitä jotka liittyvät ensisijaisesti mitoitukseen, laitteiden kuntoon ja toimintavarmuuteen. Esimerkiksi koko keräilyjärjestelmä tai ainakin osa siitä on saatettu alimitoitaa, koska suunnittelun yhteydessä ei ole ollut käytettävissä riittäviä mitoitustietoja. Toiseksi, monet laitteistot ja putkistot likaantuvat ja kärsivät esimerkiksi korroosiosta, kaasujen kosteuden aiheuttamista ongelmista tai erilaisista epäpuhtauksista. Kolmanneksi, esimerkiksi venttiilien säädöt eivät eri laitteissa ole aina toimineet odotetulla tavalla.

Kiertojen sulkemisen vaikutus. – Tällä hetkellä on vesikiertojen sulkemisen potentiaalisista vaikutuksista hajukaasujen tai yleensä haihtuvien yhdisteiden käyttäytymiseen ja pitoisuuksien kehittymiseen saatavana vain hyvin alustavia tietoja (esim. Jaegel et al. 1996, Jain 1996, Gu et al. 1997, Venkatesh et al. 1997). Esimerkiksi Jain (1996) on esittänyt laskentakaavat, joiden perusteella voidaan arvioida metanoliemissioiden lisääntyvän ruskean massan pesussa, happivaiheen jälkeisessä pesussa, ja valkaisimolla, kun käytettävien prosessivesien metanolipitoisuus lisääntyy esimerkiksi juuri kiertojen sulkemisen myötä. Samalla Jain (1996) korostaa simulointien merkitystä tällaisen kysymyksen selvittelyssä. Eräissä tutkimuksissa onkin äskettäin osoitettu (Gu et al. 1997, Venkatesh et al. 1997) miten simuloinnin avulla voidaan ennustaa prosessimuutosten vaikutuksia metanolin (ja samalla useiden muidenkin) haihtuvien yhdisteiden käyttäytymiseen ja pitoisuuksiin eri prosessivirroissa.

3.6 Tutkimus Suomessa

Kotimaassa sellutehtaiden haihtuviin yhdisteisiin liittyvää tutkimusta on viime aikoina tehty monella taholla, monista lähtökohdista, ja monenlaisen rahoituksen turvin. Useimpiin hankkeisiin liittyvät läheisesti kysymykset sekä ympäristön laadusta (kuva 3.17) että tehtaiden mahdollisimman häiriöttömästä toiminnasta.

Sellutehtaiden hajurikkiihdisteitä ja niiden terveysvaikutuksia tutkittiin vuosina 1986–1991 ja 1992–1996 toteutetuissa projekteissa EKI (Etelä-Karjalan ilman hajurikkiihdisteet ja terveys) ja IEVA [Imatran, Enson (Svetogorsk) ja Varkauden ilman hajurikkiihdisteet ja väestön terveys]. Tutkimusten toteutuksesta vastasi Etelä-Karjalan Allergia- ja Ympäristöinstituutti, ja rahoituksesta mm. Suomen Akatemia ja Ympäristöministeriö.



Kuva 3.17. Sellutehtaiden kaasumaisten päästöjen mahdolliset ympäristövaikutukset (Haahtela et al. 1998). EKI- ja IEVA-projekteissa perehdyttiin erityisesti hajurikkidihydriittien terveysvaikutuksiin.

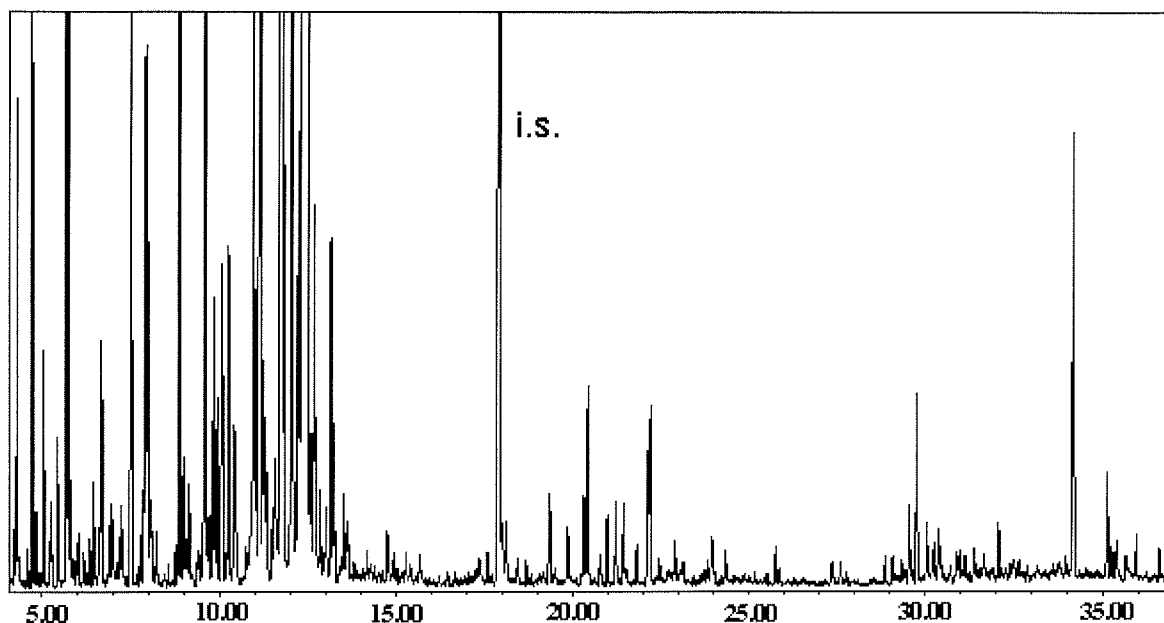
Fig. 3.17. Potential environmental impacts of air emissions from kraft pulp mills (Haahtela et al. 1998).

IEVA-projektin loppuraportissa (Haahtela et al. 1998) on lueteltu mm. kaikki projektien tuloksia käsittelevät julkaisut ja opinnäytetyöt. Näihin kuuluvat mm. Vilkan (1990) ja Marttilan (1995) väitöskirjat.

Huomattava osa haihtuvia komponentteja käsittelevistä kotimaisista tutkimuksista on kuitenkin liittynyt laitevalmistajien tai tehtaiden teettämiin erilaisiin prosessikehitysselvityksiin, jotka on julkaistu esimerkiksi diplomitöinä tai pro gradu -töinä. Kuten näiden töiden otsikoistakin ilmenee (luku 3.7.3), niissä tyypillisesti käsitellään hajukaasujen keräilyä ja käsittelyn tehostamista, mustalipeälauhteiden koostumusta ja käyttöä, tai vaikkapa tärpättä ja sen laadun parantamista. Näiden töiden toteutukseen ovat osallistuneet useat korkeakoulut.

Korkeakoulujen muihin viimeaikaisiin hankkeisiin kuuluvat Åbo Akademiassa Liekki 2 -ohjelman yhteydessä (vrt. luku 2.8) tehdyt selvitykset typen haihtuvien (ammoniakki, oksidit) ja haihtumattomien muotojen käyttäytymisestä talteenottoprosessin eri vaiheissa (Kymäläinen et al. 1998). Tässä yhteydessä on tehty mm. Malmin (1997) ja Holmströmin (1999) diplomityöt. Useissa korkeakouluissa on lisäksi eri yhteyksissä (esim. Kauppinen et al. 1993) kehitetty sellutehtaiden haihtuvien yhdisteiden analytiikkaa. Kiinnostus haihtuviin kloorautuneisiin yhdisteisiin on kuitenkin ollut 1990-luvulla varsin vähäistä (vrt. luku 3.3).

Keskuslaboratoriossa on viime aikoina mm. lisätty valmiuksia (Talka et al. 1997, Niemelä et al. 1999) mustalipeälauhteiden haihtuvien epäpuhtauksien yhä yksityiskohtaisempaan analysointiin (kuva 3.18). Tällöin on voitu tunnistaa lauhdeista huomattava joukko aikaisemmin tuntemattomia yhdisteitä, kuten uusia rikkidihydriittejä ja syklopentenoneja.



Kuva 3.18. Erään mustalipeälauhteen sisältämien yhdisteiden analysointi kaasukromatografia-massaspektrometritekniikalla (Niemelä et al. 1999). Näytteessä voidaan todeta yli 100 eri yhdistettä; ennen sisäistä standardia (i.s., vanilliini) eluoituvia komponentteja ovat mm. lukuisat monoterpeenit, tiofeenit ja syklopentenonit, sekä mm. guajakoli.

Fig. 3.18. Example of a total ion chromatogram from capillary GC/MS analysis of a concentrated ethyl acetate extract from black liquor evaporation condensate (i.s. refers to internal standard, vanillin), showing a separation of more than 100 identified or partially characterised compounds (Niemelä et al. 1999). The peaks eluting before the internal standard mainly refer to numerous acyclic and cyclic sulphur compounds, cyclopentenone derivatives, monoterpenes, and phenolics (such as guaiacol). Between 20 and 25 minutes, mainly sesquiterpenes and unidentified sulphur compounds elute, whereas most of the late-eluting compounds are diterpenes (pimaral at 34 min). In addition, there are several sulphur compounds eluting approximately at 30 minutes.

VTT Kemiantekniikka on eräiden muiden tahojen kanssa selvittänyt äskeisessä (1996–1998) Tekes-projektissa kolmen sellutehtaan TRS-, VOC-, tärpähti- ja suopataseita (luku 2.8), mutta tulokset eivät ole julkisia. VTT:n eri yksiköissä on muutenkin kiinnitetty runsaasti huomiota haihtuvien yhdisteiden ja yleensä erilaisten päästöjen analysointiin ja mittaamiseen (esim. Himberg et al. 1987).

Luvussa 4 kuvataan tarkemmin juuri alkanutta kotimaista esiselvitystä aiheesta “Soodakattilassa poltettavat ainevirrat ja niiden vaikutukset ilmapäästöihin”, missä tarkastellaan mm. hajukaasujen polttoa soodakattilassa.

Yhdysvalloissa on meneillään laaja Agenda 2020 -ohjelma (Anon. 1994, Burke 1997), jossa eräänä osa-alueena ovat ympäristökysymykset (taulukko 3.15); näihin kuuluu mm. useita VOC-aiheisia projekteja (esim. Malcolm 1997, Gu et al. 1998b, Zhu et al. 1998). Ohjelman sisältöön voi yksityiskohtaisemmin tutustua myös Internet-sivuilla (<http://agenda2020.org>). Suomen tilanteen suhteen Talka et al. (1997) ovat arvelleet, ettei tällä hetkellä ole pakottavia syitä kotimaisten VOC-perusselvitysten tekemiseen (ainakaan NCASI-tutkimusten kaltaisessa laajuudessa). Kuitenkin he samalla korostavat, että tietyn perusvalmiuden ylläpitäminen näissä kysymyksissä vaikuttaisi tässä vaiheessa perustellulta (vrt. Talka ja Rainio 1996).

Taulukko 3.15. Amerikkalaiseen Agenda 2020 -tutkimusohjelmaan sisältyvän osa-alueen “Environmental performance” projektit ja niiden toteuttajat. Alleviivatuista hankkeista on saatavana lisätietoa Internet-osoitteessa <http://agenda2020.org>.

Table 3.15. Environmental projects in an American program Agenda 2020. Further information can be found for the underlined projects at <http://agenda2020.org>.

<u>Paper Mill Sludge Utilization</u>	Biofine
Pulp Bleaching Waste Recycling	Ceramatec
Polyoxometalate Bleaching	University of Wisconsin
Energy Efficient Kraft Pulping for Highly Bleachable, Low Lignin Pulp	Auburn University
<u>CORRIM II Environmental Performance Research Priorities</u>	<u>University of Minnesota</u>
VOC Control in Kraft Mills	Institute of Paper and Science Technology
Low Temperature Oxidation of VOCs	National Renewable Energy Laboratory
Low VOC Drying of Lumber and Wood Panel Products	Institute of Paper and Science Technology
<u>Biofiltration Technologies to Reduce Air Emissions</u>	Michigan Tech University
<u>Recycling of Bleach Plant Filtrates by Using Electrodialysis</u>	Argonne National Laboratory
Control of the Accumulation of Non-Process Elements in Pulp	Oregon State University
Photoactivated Ion Exchange Resins	National Renewable Energy Laboratory
High Efficiency ClO_2 Delignification	Institute of Paper and Science Technology
<u>Understanding the Nature and Reactivity of Residual Lignin</u>	State University of New York
Reducing Emissions of Volatile Organic Compounds	University of Washington
<u>Electrically Switched Ion Exchange (ESIX) for the Separation of Potassium and Chloride Ions to Enhance Water Recycle</u>	Pacific Northwest National Lab, University of Idaho
Producing a True Lignin Depolymerase for Biobleaching Softwood Kraft Pulp	University of Minnesota
Low Odor, High Yield Kraft Pulping	University of Washington
Reducing Volatile Organic Compound (VOC) Press Emissions from Oriented Strand Board (OSB) Manufacturing	Michigan Technological University
A New Freeze Concentration Process for Minimum Effluent Processes in Bleached Pulp Mills	Tufts University
<u>Improvement of Pulping Uniformity by Measurement of Single Fiber Kappa Numbers</u>	University of Washington

3.7 Kirjallisuusluettelo

3.7.1 NCASI-raportit (ilmestymisjärjestyksessä)

Dallons VJ 1981. A study of kraft process lime kiln total gaseous non-methane organic emissions. NCASI Technical Bulletin 358. 56 s.

Someshwar AV 1993a. Emission factors for NO_x, SO₂, and volatile organic compounds for boilers, kraft pulp mills, and bleach plants. NCASI Technical Bulletin 646. 36 s.

Someshwar AV 1993b. Compilation of 'air toxic' emission data for boilers, pulp mills and bleach plants. NCASI Technical Bulletin 650. 131 s.

Pu Q ja Caron AL 1994. Stripping of kraft foul condensates: literature review, operating experience, and field studies. NCASI Technical Bulletin 661. 58 s.

Crawford RJ ja Jain AK 1994. Laboratory studies of methanol, acetone, and methyl ethyl ketone generation from kraft pulp bleaching. NCASI Technical Bulletin 666. 22 s.

Someshwar AV 1994. A study of kraft recovery furnace hydrochloric acid emissions. NCASI Technical Bulletin 674. 95 s.

Jain AK, Crawford RJ, Dillard DS ja Rovell-Rixx DC 1994a. Volatile organic emissions from pulp and paper mill sources. Part I - oxygen delignification systems. NCASI Technical Bulletin 675. 186 s.

Jain AK, Crawford RJ, Dillard DS ja Rovell-Rixx DC 1994b. Volatile organic emissions from pulp and paper mill sources. Part II - lime kilns, smelt dissolving tanks and miscellaneous causticizing area vents. NCASI Technical Bulletin 676. 244 s.

Jain AK, Crawford RJ, Dillard DS ja Rovell-Rixx DC 1994c. Volatile organic emissions from pulp and paper mill sources. Part III - miscellaneous sources at kraft and TMP mills. NCASI Technical Bulletin 677. 296 s.

Jain AK, Crawford RJ, Dillard DS ja Rovell-Rixx DC 1994d. Volatile organic emissions from pulp and paper mill sources. Part IV - kraft brownstock washing, screening and rejects refining sources. NCASI Technical Bulletin 678. 177 s.

Jain AK, Crawford RJ, Dillard DS ja Rovell-Rixx DC 1994e. Volatile organic emissions from pulp and paper mill sources. Part V - kraft mill bleach plants. V (a) study report; V (b) appendices. NCASI Technical Bulletin 679. 488 s.

Jain AK, Crawford RJ, Dillard DS ja Rovell-Rixx DC 1994f. Volatile organic emissions from pulp and paper mill sources. Part VI - kraft recovery furnaces and black liquor oxidation systems. NCASI Technical Bulletin 680. 151 s.

Jain AK, Crawford RJ, Dillard DS ja Rovell-Rixx DC 1994g. Volatile organic emissions from pulp and paper mill sources. Part VII - pulp dryers and paper machines at integrated chemical pulp mills. NCASI Technical Bulletin 681. 87 s. + liitt.

Jain AK, Crawford RJ, Dillard DS ja Rovell-Rixx DC 1994h. Volatile organic emissions from pulp and paper mill sources. Part X - test methods, quality assurance/quality control procedures, and data analysis protocols. NCASI Technical Bulletin 684. 30 s. + liitt. 229 s.

Tatum VL 1995. Health effects of reduced sulfur gases. NCASI Technical Bulletin 691. 90 s.

Word DH 1995. An air emission database for wood product plant combustion units. NCASI Technical Bulletin 695. 14 s. + liitt. 95 s.

Pu Q ja Caron AL 1995. Preliminary investigation of releases of volatile organic compounds from wood residual storage piles. NCASI Technical Bulletin 700. 37 s.

Someshwar A ja Dillard AS 1995. Compilation of 'air toxic' and total hydrocarbon emissions data for sources at chemical wood pulp mills. NCASI Technical Bulletin 701, Vols. 1 and 2. 259 s. + liitt.

Coutier SL ja Jain AK 1995. Acetaldehyde, acetone, methanol and methyl ethyl ketone contents of kraft mill condensates. NCASI Technical Bulletin 702. 143 s.

Jain AK ja Rovell-Rixx DC 1996. Air emissions of acetaldehyde, methanol, and methyl ethyl ketone from kraft mill deknotters, prewasher screens, and weak black liquor storage tanks. NCASI Technical Bulletin 721. 37 s. + liitt. 23 s.

Someshwar AV 1998. Carbon monoxide emissions from oxygen delignification and chlorine dioxide bleaching of wood pulp. NCASI Technical Bulletin 760. 62 s.

3.7.2 Muut referoidut julkaisut

Ailasmaa V 1996. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) massa- ja paperiteollisuudessa. Metsäteollisuus ry. 45 s.

Andersson K 1970. The formation of organic sulfur compounds during kraft pulping. Part II. Influence of some cooking variables on the formation of organic sulfur compounds during kraft pulping of pine. Svensk Papperstidn. 73(1970):1, 1–10.

Andersson K ja Bergström JGT 1969. The formation of organic sulfur compounds during kraft pulping. Part I. Cooking procedure and method of analysis of organic sulfur compounds formed. Svensk Papperstidn. 72(1969):11, 375–379.

Anon. 1994. Agenda 2020: a technology vision and research agenda for America's forest, wood and paper industry. The American Forest and Paper Association. 27 s.

Anon. 1996. Sellutehdas haisee etenkin käynnistysvaiheessa. Metsä-Rauma (1996):1, 3.

Banks D ja Horne G 1996. Technologies for the reduction of air pollution. *Pulp Pap. Can.* 97 (1996):10, 57–60.

Beauchamp RO, Bus JS, Popp JA, Boreiko CJ ja Andjelkovich DA 1984. A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. *CRC Crit. Rev. Toxicol.* 13(1984):1, 25–97.

Bell M 1996. Dilute non-condensable gas systems are designed for greater efficiency. *Pulp Pap.* 70(1996):6, 127–129.

Bergström H 1912. Methylalkoholherstellung im Zusammenhang mit dem Kochen von Zellstoff. *Papier-Fabrikant* 10(1912), 677–678.

Bergström H 1948. Biprodukter vid framställning av sulfatcellulosa. *Cellulosa och papper (SPCI 1908–1948)*, s. 346–363.

Bergström H ja Cederquist K 1931. Förekomst av etylalkohol i rå metylalkohol erhållen vid sulfatcellulosakokningen. *IVA* (1931):2, 48–49.

Bergström H ja Fagerlind O 1908. Biprodukter vid framställning af natroncellulosa. *Jernkontorets Ann., Bihang* 9(1908), 575–587.

Bethge PO ja Ehrenborg L 1967. Identification of volatile organic compounds in kraft mill emissions. *Svensk Papperstidn.* 70(1967):10, 347–350.

Blackwell BR, MacKay WB, Murray FE ja Oldham WK 1979. Review of kraft foul condensates. Sources, quantities, chemical composition and environmental effects. *Tappi* 62(1979):10, 33–37.

Bordado JCM ja Gomes JFP 1998. Characterisation of non-condensable sulphur containing gases from kraft pulp mills. *Chemosphere* 37(1998):7, 1235–1240.

Bowen B 1997. Improving the accuracy of lower explosive limit monitoring. *Pulp Pap. Can.* 98(1997):3, 21–22.

Brink DL, Thomas JF ja Feuerstein DL 1967. Malodorous products from the combustion of kraft black liquor. II. Analytical aspects. *Tappi* 50(1967):6, 276–285.

Brownlee BG, Kenefick SL, MacInnis GA ja Hruddy SE 1995. Characterization of odorous compounds from bleached kraft pulp mill effluent. *Wat. Sci. Techn.* 31(1995):11, 35–40.

Bruun T, Hafnor E ja Sörensen NA 1950. Sulphur compounds in sulphate turpentine I. *Svensk Papperstidn.* 53(1950):15, 440–441.

Burgess T 1996. Collecting and burning noncondensable gases. 1996 Kraft Recovery Short Course, Orlando, FL, USA, January 8–11, 1996. 57 s.

Burgess T ja Young R 1992. The explosive nature of noncondensable gases. 1992 Environmental Conference, Richmond, VA, USA, April 12–15, 1992. Book 1, 81–95.

Burke DJ 1997. 2020 vision – focusing on the future. *Tappi J.* 80(1997):2, 37–40.

Chai XS, Dhasmana B ja Zhu JY 1998. Determination of volatile organic compound contents in kraft mill streams using headspace gas chromatography. *J. Pulp Pap. Sci.* 24(1998):2, 50–54.

Chan HW-S 1987. Autoxidation of unsaturated lipids. Academic Press, London.

Cirucci JF 1986. Optimizing oxygen extraction by vent gas analysis: process control and safety. *Tappi J.* 69(1986):7, 94–97.

Clayton DW 1963. The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-D-glucuronoxylans. *Svensk Papperstidn.* 66(1963):4, 115–123.

Crawford RJ, Rovell-Rixx DC, Jett SW, Jain AK ja Dillard DS 1995. Emissions of volatile organic compounds and hazardous air pollutants from oxygen delignification systems. 1995 International Environmental Conference, Atlanta, GA, USA, May 7–10, 1995. Book 1, 575–587.

Crawford RJ, Stryker MN, Jett SW, Carpenter WK, Fisher RP ja Jain AK 1987. Laboratory studies of chloroform formation in pulp bleaching. *Tappi J.* 70(1987):11, 123–128.

Dallons VJ, Hoy DR, Messmer RA ja Crawford RJ 1990. Chloroform formation and release from pulp bleaching. *Tappi J.* 73(1990):6, 91–95.

de Souza TLC 1988. Efficient trapping of ambient organic and sulphur gases for gas chromatographic analysis. *Pulp Pap. Can.* 89(1988):1, T40–T45.

Donetzhuber A, Johansson K ja Sandström C 1976. Gas phase characterization of wood, pulp and paper. *J. Appl. Polym. Sci.* 28(1976), 889–901.

Douglass IB ja Price L 1966. A study of methyl mercaptan and dimethyl sulfide formation in kraft pulping. *Tappi* 49(1966):8, 335–342.

Elton EF 1984. Oxidative extraction process is now well accepted but still has hazards. *Pulp Pap.* 58(1984):8, 71–73.

Freeburn SA ja Redmond A 1998. Ambient TRS and sulphur dioxide concentrations from a bleached kraft mill with advanced emission controls. International Environmental Conference and Exhibit, Vancouver, Canada, April 5–8, 1998. Book 3, 1419–1427.

Garner J 1996. Methanol emission control options meet EPA "Cluster" requirements. *Pulp Pap.* 70(1996):8, 59–62.

Garner JW 1997. Effluent minimization and air emission compliance in the fully integrated kraft pulp mill. 1997 Environmental Conference and Exhibit, Minneapolis, MN, USA, May 5–7, May 1997. Book 1, 505–513.

Giarde DK ja Crenshaw M 1994. Collection and incineration of high volume-low concentration pulp mill noncondensable gases. 1994 International Environmental Conference, Portland, OR, USA, April 17–20, 1994. Book 1, 295–302.

Gu Y, Edwards L, Haynes J ja Euhus L 1997. Application of modular computer simulation to aid development of pulp and paper mill closure technology: VOC prediction. Minimum Effluent Mills Symposium, San Francisco, CA, USA, October 23–24, 1997, s. 147–151.

Gu Y, Edwards L, Ledbetter R ja Jaegel T 1998a. A systems engineering approach to kraft mill condensate use. 1998 Pulping Conference, Montreal, Canada, October 25–29, 1998. Book 2, 909–917.

Gu Y, Malmberg B, Edwards L, Dunaway K, Zhu JY, Chai XS, Rovell-Rixx D ja Kirkman AG 1998b. VOC emission models: tuning and validation using data from an ECF kraft mill. International Environmental Conference and Exhibit, Vancouver, Canada, April 5–8, 1998. Book 3, 1139–1147.

Hahtela T, Partti-Pellinen K, Jaakkola JJK, Vilkkä V, Piutanen S, Silakoski I, Jäppinen P, Miettinen P, Saarinen K, Krooks K, Monto H ja Marttila O 1998. IEVA eli Imatran, Enson (Svetogorsk), ja Varkauden ilman hajurikkiyhdisteet ja terveys. Loppuraportti. Ympäristö ja Terveys-lehti, tutkimusraportti 1:1998. 48 s.

Hedenhag JG ja Banks D 1998. How to dispose of NCG and TRS. 1998 International Engineering Conference, Miami, FL, USA, September 13–17, 1998. Book 2, 857–873.

Himberg K, Pyysalo H, Päälysaho A ja Väätäinen V 1987. Composition of sulphurous exhaust gases from sulphate and semi-alkaline pulping (SAP) processes of a pulp mill. *Atm. Environm.* 21(1987):7, 1671–1674.

Hoskins R, Ferguson B ja Venkataraman B 1995. Control of dilute noncondensable gas flammability. 1995 International Environmental Conference, Atlanta, GA, USA, May 7–10, 1995. Book 1, 599–604.

Hrutfjord BF ja Negri AR 1990. Chemistry of chloroform formation in pulp bleaching: a review. *Tappi J.* 73(1990):6, 219–225.

Hynninen P 1998. Environmental control. *Papermaking Science and Technology*, Vol. 19. Fapet Oy, Jyväskylä, s. 95–107.

Jaegel AF, Jett SW ja Spengel DB 1996. Multimedia environmental performance of TCF closed bleach plant kraft pulp production. International Non-chlorine Bleaching Conference, Orlando, FL, USA, March 24–28, 1996, paper 11–2. 11 s.

Jain AK 1996. Impact of water system closure on HAP and VOC emissions from process vents. 1996 Minimum Effluent Mills Symposium, Atlanta, GA, USA, January 22–24, 1996, s. 69–78.

Johansson M, Ström K ja Wernqvist A 1997. A theoretical and experimental study of a foul condensate steam stripper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 12(1997):1, 46–53.

Juuti S, Vartiainen T, Joutsenoja P ja Ruuskanen J 1996. Volatile organochlorine compounds formed in the bleaching of pulp with chlorine dioxide. *Chemosphere* 33(1996):3, 437–448.

Kauppinen J, Saarinen P, Dahlqvist M ja Hollberg M 1993. Metsäteollisuuden hajuaaineiden analytiikka ja seuranta. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja – sarja A. No. 132, 37 s.

Khosrow F 1995. White liquor scrubbing to reduce sulfur emissions from kraft pulp mills. Diplomityö, Technical University of Nova Scotia. 116 s.

Knösel T 1876. Einiges über Cellulosefabrikation. *Dinglers Polytechn. J.* 222(1876), 257–265, 354–363.

Kurki A 1995. Sellu- ja paperiteollisuuden typenoksidipäästöt ja niiden vähentäminen. Katsaus 1995. Metsäteollisuus ry. 92 s. + liitt.

Kutney GW, Mallais M ja Du Manoir JR 1983. Understanding the bleaching process: pulp yield loss and carbon monoxide generation in the CEDED sequence. *Pulp Pap. Can.* 84 (1983):6, TR43–TR48.

Kymäläinen M, Forssén M ja Hupa M 1998. Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden käyttäytyminen talteenotto-prosessissa. Loppuraportti. Suomen Soodakattilayhdistyksen raporttisarja, raportti 7/98. 13 s. + liitt.

Luonsi A, Lehtonen M, Deleuze S, Pönni S ja Halttunen S 1998. Loss of volatile organics from kraft bleaching filtrates in evaporation/drying phase of analysis for dissolved total solids (DTS) and dissolved volatile solids (DVS). *Water Sci. Technol.* 38(1998):4–5, 281–288.

Malcolm EW 1997. IPST research update. Agenda 2020 research at IPST. *Tappi J.* 80(1997):2, 10.

Martin DM 1995. Pyrolysis of fuel nitrogen from black liquor. Väitöskirja, The Institute of Paper Science and Technology. 398 s.

McKean WT, Hrutfiord BF ja Sarkanen KV 1965. Kinetic analysis of odor formation in the kraft pulping process. *Tappi* 48(1965):12, 699–704.

McKean WT, Hrutfiord BF, Sarkanen KV, Price L ja Douglass IB 1967. Effect of kraft pulping conditions on the formation of methyl mercaptan and dimethyl sulfide. *Tappi* 50(1967):8, 400–405.

McLean RAN 1975. Follow-up on fatal accident: findings at Domtar's Quevillon bleach plant. *Pap. Trade J.* 159(1975):13, 37.

Meech ML 1996. Process modifications and source reduction options for reducing VOC, HAP, and TRS emissions from bleached kraft pulp mills. 89th Annual Meeting & Exhibition, Air & Waste Management Association, Nashville, USA, June 23–28, 1996, wa4d06/1–wa4d06/12 (CD-ROM).

Meissner DC, Villarroel R ja Kling JC 1998. Incinerating NCG in recovery boilers. International Environmental Conference and Exhibit, Vancouver, Canada, April 5–8, 1998. Book 1, 157–167.

Nevalainen K ja Pankamaa H 1969. Formation of methyl mercaptan, dimethyl sulphide and dimethyl disulphide in kraft cooking of Scots pine. *Pap. Puu* 41(1969):11, 769–775.

Ni Y ja d'Entremont M 1997. Peroxyacetic acid oxidation of lignin model compounds. 9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Montreal, Canada, June 9–12, 1997, D6-1–D6-5.

Niemelä K 1988. The formation of 2-hydroxy-2-cyclopenten-1-ones from polysaccharides during kraft pulping of pine wood. *Carbohydr. Res.* 184(1988), 131–137.

Niemelä K 1989. GLC–MS studies on pine kraft black liquors. Part VI. Identification of thiophenecarboxylic acids. *Holzforschung* 43(1989):3, 169–171.

Niemelä K 1990. Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor. *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser A II. Chemica* 229. 142 s.

Niemelä K 1993. 100th anniversary of the first detailed analysis of black liquor. 7th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Beijing, P.R. China, May 25–28, 1993. Vol. 3, 600–605.

Niemelä K, Saunamäki R ja Rasimus R 1999. Use of black liquor evaporation condensates at different bleaching stages. 10th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Yokohama, Japan, June 7–10, 1999. Hyväksytty esitettäväksi.

Nishimura O ja Mihara S 1990. Investigation of 2-hydroxy-2-cyclopenten-1-ones in roasted coffee. *J. Agr. Food Chem.* 38(1990):4, 1038–1041.

Nordström T, Sjöberg U, Teder A, Tormund D ja Vikström B 1988. Farliga svavelföreningar i sulfatmassafabriken – var finns riskerna? *STFI-Meddelande A* 984. 63 s.

Patterson RLS 1969. Catty odours in food: confirmation of the identity of 4-mercapto-4-methylpentan-2-one by GC-MS. *Chem. Ind.* (1969), 48–49.

Pinkerton JE 1998. Trends in U.S. pulp and paper mill SO₂ and NO_x emissions, 1980–1995. *Tappi J.* 81(1998):4, 114–122.

Pitkänen R 1998. Malodorous gases under better control. *Botnia Pulp Echo* (1998):2, 24.

Polak E, Fetison G, Fombon A-M ja Skalli A 1988. Structure–odor relationships for “catty”-smelling mercapto compounds in humans. *J. Agr. Food Chem.* 36(1988):2, 355–359.

Prakash CB ja Murray FE 1976. Analysis of malodorous sulphur compounds in kraft mill aqueous solutions. *Svensk Papperstidn.* 79(1976):15, 501–504.

Redeborn M, Wernqvist A ja Ström K 1998. Adaptable calculation method for segregation of contaminants in vapours formed from black liquor. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 13(1998):3, 172–179.

Rönholm AAR 1977. Removal of methanol from the sulphate process. *Pap. Puu* 59(1977):11, 721–732.

Sarkanen KV, Hrutfiord BF, Johanson LN ja Gardner HS 1970. Kraft odor. *Tappi* 53(1970):5, 766–783.

Seiwert JJ 1997. Pulp mill TRS/VOC/HAPs reductions (HVLC NCGs) using regenerative thermal oxidation (RTO) technology. 1997 Environmental Conference and Exhibit, Minneapolis, MN, USA, May 5–7, 1997. Book 1, 67–78.

Sims GR, DeWitt G ja Dillard D 1997. Carbon monoxide emissions from chlorine dioxide bleaching. 1997 Environmental Conference and Exhibit, Minneapolis, MN, USA, May 5–7, 1997. Book 1, 7–11.

Talka E, Kulmala H ja Saunamäki R 1997. Haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC) metsäteollisuudessa. Analysointi, päästöt ja vähentäminen. KCL seloste 2345 (1997), 47 s.

Talka E ja Rainio K 1996. Kysely sellutehtaiden ilmaan purkautuvien päästöjen tarkkailusta. Tilanne vuonna 1995. KCL seloste 2292 (1996), 113 s.

Theander O ja Nelson DA 1988. Aqueous, high-temperature transformations of carbohydrates relative to utilization of biomass. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 46(1988), 273–326.

Tsuchiya G ja Johanson LN 1972. Prediction of generation and release of odorous gases from kraft pulp mills. *Tappi* 55(1972):5, 777–783.

Urbanski R, Lister S ja Raoul D 1998. Development of an effective TRS and odor reduction program. *Pulp Pap. Can.* 99(1998):8, 70–73.

Van der Merwe AJW, Viljoen FJ, Thom BD ja Lourens GJ 1980. Carbon monoxide generation during chlorine dioxide bleaching. *Tappi* 63(1980):8, 94–96.

Venkatesh V, Lapp WL ja Parr JL 1997. Millwide methanol balances: Predicting and evaluating HAP emissions by utilizing process simulation techniques. *Tappi J.* 80(1997):2, 171–176.

Veverka PJ, Nichols KM, Horton RR ja Adams TN 1993. On the form of nitrogen in wood and its fate during kraft pulping. Tappi Environmental Conference, Boston, MA, USA, March 28–31, 1993. Book 2, 777–780.

Voss RH 1984. Neutral organic compounds in biologically treated bleached kraft mill effluents. *Environ. Sci. Technol.* 18(1984):12, 938–946.

Watt AS 1998. An investigation into the use of low temperature catalytic oxidation for the control of volatile organic compounds released from forest product industry operations. International Environmental Conference and Exhibit, Vancouver, Canada, April 5–8, 1998. Book 3, 1131–1137.

Wilson DF ja Hrutfiord BF 1971. SEKOR IV. Formation of volatile organic compounds in the kraft pulping process. *Tappi* 54(1971):7, 1094–1098.

Wilson DF, Johanson LN ja Hrutfiord BF 1972. Methanol, ethanol, and acetone in kraft pulp mill condensate streams. *Tappi* 55(1972):8, 1244–1246.

Witek S ja Bukala M 1965. Investigations on the Polish sulphate turpentines. 3. Composition of the forerun: presence of heptan-2-one and heptan-2-ol. *Svensk Papperstidn.* 68(1965):3, 69–71.

Zhu J ja Chai X 1998. The vapor-liquid equilibrium of methanol in black liquor. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 2, 793–801.

Zhu J, Chai X-S ja Dhasmana B 1998. A database for VOC emission prediction in kraft mills. International Environmental Conference and Exhibit, Vancouver, Canada, April 5–8, 1998. Book 1, 169–172.

Zinkel DF ja Russell J (toim.) 1989. Naval stores. Production, chemistry, utilization. Pulp Chemicals Association, Inc., New York. 1060 s.

Yuan Z, d'Entremont M, Ni Y ja van Heiningen ARP 1998. The formation of gaseous products and its relation to pulp bleaching during the peracetic acid treatment. *J. Wood Chem. Technol.* 18(1998):3, 267–288.

3.7.3 Kotimaiset diplomityöt ja pro gradu -työt 1990–1999

Annola LT 1994. Use of evaporator condensates in bleaching. Teknillinen korkeakoulu.

Enroth J 1997. Soodakattilan savukaasuanalysaattori. Tampereen teknillinen korkeakoulu.

Erkkilä N 1995. Sellutehtaan kuitulinjan kierto- ja jätevesien mittaustarvetutkimus. Oulun yliopisto.

Fagerhed M 1996. Characterization of nitrogen compounds in the kraft pulping recovery process. Åbo Akademi.

Hartikainen M 1993. Sulfaatti- ja SAP-sellutehtaan likaisten lauhteiden kartoitus, käsittely ja mahdollisuudet kierrätykseen. Teknillinen korkeakoulu.

Holmström M 1999. Kvävet i en sulfatmassafabriks kemikalieåtervinningscykel. Åbo Akademi.

Hyvönen A 1997. Ozonation of condensates. Teknillinen korkeakoulu.

Kananen M 1996. Haihtuvien rikkiyhdisteiden ja metanolin muodostuminen sulfaattiselluloosan valmistuksen yhteydessä. Jyväskylän yliopisto.

Kiuru J 1998. Sellutehtaan hajukaasujen keräily- ja polttojärjestelmän kehittäminen. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Kottila M 1991. Sulfaattiselluloosaprosessissa ja mustalipeän lämpökäsittelyssä vapautuvat rikkiyhdisteet ja niiden regenerointi uudelleen käytettäväksi. Teknillinen korkeakoulu.

Leinonen V 1996. Happidelignifiointiprosessin kaasumaiset päästöt ja niiden vähentäminen. Oulun yliopisto [ei julkinen].

Malm H 1997. Bildning av ammoniak i alkaliska lösningar inom sulfatmassafabrikens kemikalieåtervinning. Åbo Akademi.

Mäenpää T 1997. Prevention of odorous gas emissions from a kraft pulp mill. Teknillinen korkeakoulu.

Niemi M 1995. Sellutehtaan hajukaasupolttimen kehittäminen. Tampereen teknillinen korkeakoulu.

Ohra-aho T 1997. Mustalipeälauhteiden puhdistaminen. Jyväskylän yliopisto.

Penttinen J 1995. Sellutehtaan hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmän toiminnan varmistaminen häiriötilanteissa. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Pirnes V 1993. Rikkiyhdisteiden erotus tärpätistä ja tärpättitisleistä. Oulun yliopisto.

Pitkonen M 1996. Ympäristövaikutusten mittauskokeilu. Case: Enso Oy, Imatran tehtaat. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Pohjolainen T 1991. Rikkipäästöjen vähentämisen vaikutus sulfaattisellutehtaan rikkinatriumtaseeseen. Teknillinen korkeakoulu.

Poikolainen V 1996. Sellun valmistus ja ilmaan pääsevät hajurikkiyhdisteet. Helsingin yliopisto.

Rantakari S 1997. Puun ja mustalipeän typpiyhdisteet sekä soodakattilan typpipäästöt. Jyväskylän yliopisto.

Regelin E 1994. Typpi kemiallisen puunjalostuksen prosesseissa ja sen merkitys jäteveden käsittelyssä. Teknillinen korkeakoulu.

Saahkari E 1994. Mäntyöljyhartsin haihtuvien rikkiyhdisteiden analytiikasta. Oulun yliopisto.

Saarinen K 1995. Sulfaattiselluloosatehtaan prosessimuutosten vaikutus ilmanlaatuun ja väestön terveyteen. Joensuun yliopisto.

Timonen J 1993. Meesauunin savukaasujen NO_x-pitoisuuksien vähentämismenetelmä. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu.

Venermo M 1992. Upgrading the odour control system of a kraft pulp mill by pre-evaporating the black liquor. Teknillinen korkeakoulu.

3.7.4 Kotimaiset lisensiaatintyöt 1990–1999

Aho K 1994. Nitrogen oxides formation in recovery boilers. Åbo Akademi.

Pirhonen P 1991. Sulfaattiselluloosatehtaan väkevien hajukaasujen satunnaispäästöjen riskianalyysi. Teknillinen korkeakoulu.

Telkkinen U-T 1997. Typen määrä ja vaikutukset sulfaattisellutehtaan kemikaalikierrrossa johdattaessa valkaisun vedet kemikaalien talteenottoon. Teknillinen korkeakoulu.

3.7.5 Kotimaiset väitöskirjat 1990–1999

Herve S 1991. Mussel incubation method for monitoring organochlorine compounds in fresh-water recipients of pulp and paper industry. Jyväskylän yliopisto.

Lindell H 1991. A study of odour and taste originating from food packaging board analysed by chromatographic techniques and sensory evaluation. Åbo Akademi.

Marttila O 1995. Hajurikkiyhdisteet ulko- ja sisäilmassa ja yhdisteiden vaikutukset terveyteen. Helsingin yliopisto.

Niemelä K 1990. Organic low-molecular-weight compounds in birch kraft black liquor. Teknillinen korkeakoulu.

Rantio T 1997. Chlorohydrocarbons in pulp mill effluents and their fate in the environment. Jyväskylän yliopisto.

Vilkkä V 1990. Selluloosatehtaiden hajurikkipäästöjen terveysvaikutukset. Helsingin yliopisto.

4. ERÄÄT TUTKIMUSOHJELMAT

Vuodenvaihteessa 1998–1999 on Suomessa meneillään tai juuri päättymäisillään eräiden Tekesin (teknologia)ohjelmien esiselvityksiä tai aiehakuja, jotka liittyvät läheisesti tämänkin esiselvityksen aiheisiin. Näitä ovat:

1. Tietokonepohjaiset mallit polttoprosessien kehitystyön apuvälineinä (CODE, Modelling tools for **c**ombustion process **d**evelopment)
2. Prosessi-integraatio
3. Mustien selluprosessilipeiden ongelmat ja tutkimus Suomessa

Näiden lisäksi on keväällä 1999 käynnistymässä Suomen Soodakattilayhdistyksen toimeksiannosta esiselvitys aiheesta "Soodakattilassa poltettavat ainevirrat ja niiden vaikutukset ilmapäästöihin". Esiselvityksen teosta vastaa Jaakko Pöyry Oy, ja siinä tarkastellaan mm. seuraavia soodakattilaan johdettavia ainevirtoja: laimeat ja väkevät hajukaasut, liuottajan hönkä, suopa, klooridioksidilaitoksen jätehappo, bioliete, valkaisu-jätevesikonsentraatti, paperitehdas-jätevesikonsentraatti, kuorimojätevesikonsentraatti, ja CTMP-jäteliemi. Tehtävänä on kartoittaa kirjallisuuden ja käytössä olevien tehdasmittausten perusteella näiden ainevirtojen vaikutukset ilmapäästöihin.

CODE-ohjelmaa on suunniteltu Liekki 2 -ohjelman (1993–1998) jatkoksi, ja siinä kehitetään polttoprosessien mallituksen menetelmiä ja työkaluja tavoitteena entistä monipuolisempi tulipesäprosessin kuvaus. Erityisesti kehitetään päästöjen, tuhkan ja hiukkasten käyttäytymisen kuvausta, sekä tehdään mallien validointiin soveltuvia mittauksia täyden koon laitoksissa. Teknologiaohjelma lähtee siitä, että mallinnuksen perusohjelmat, kuten Phoenix ja Fluent, ovat jo olemassa. Niihin kytkettävät lukuisat alimallit kaipaavat kehitystyötä. Ohjelmassa tarkasteltavia laskentaympäristöjä ovat sooda-, hiilipöly- ja leijukerroskattilat sekä mahdollisesti dieselkoneet. Myös pienet alle 10 MW:n polttolaitteet, kuten arinapoltto sekä neste- ja kaasupolttimet luetaan joukkoon.

Suunnitellulla teknologiaohjelmalla on rajapintoja moniin Tekesin teknologiaohjelmiin, joita ovat Moottorialan teknologiaohjelma ProMOTOR, Jätteiden energiakäyttö, Virtausdynamiikan teknologiaohjelma ja Puunpolton teknologiaohjelma TULISIJA. Ohjelmalla on yhtymäkohtia myös Suomen Akatemian rahoittamaan, käynnistysvaiheessa olevaan Prosessiteknologian tutkimusohjelmaan (<http://www.aka.fi/fin/prosohj.htm>).

Teknologiaohjelman kokonaisvolyyminä on arvioitu 60–70 miljoonaa markkaa, josta noin puolet tulisi Tekesiltä. Ohjelmaan saatiin lokakuuhun 1998 mennessä noin 25 aiesuunnitelmaa, joista puolisen tusinaa liittyi mustalipeän polttoon ja soodakattiloihin. Ohjelman aloitusseminaari pidetään Helsingissä 24.–25.5.1999.

Prosessi-integraatio-ohjelma tulee esiselvityksen (Söderman ja Ahtila 1998) ja valmisteluseminaarin (Helsinki 11.11.1998) lukuisten puheenvuorojen perusteella todennäköisesti sisältämään merkittävän määrän selluteollisuuteenkin liittyviä hankkeita. Ohjelmaan pyydettiin aiesuunnitelmat joulukuuhun 1998 mennessä, ja näitä saatiinkin noin 60 kappaletta. Jatkokon valitut ideat (noin puolet saaduista) on jaettu kolmeen kokonaisuuteen, joissa keskitytään prosessioptimointiin, informaatiohallintaan, ja prosessi-integraatiomittareiden kehittämiseen.

Alkavan ohjelman avulla Tekes haluaa edistää prosessi-integraatiomenetelmien tuntemusta ja hyödyntämistä teollisuudessa, yhdistää eri toimialoilla hajanaisesti meneillään olevaa työkalukehitystä, sekä synnyttää hyvin verkottunutta ja teollisuutta palvelevaa prosessi-integraation osaamista. Prosessi-integraatioon liittyvistä tutkimuslaitoksista ja konsulttiyrityksistä on julkaistu tuore kansainvälinen kooste (Gundersen 1997).

Mustalipeään liittyvää esiselvitystä on Tekesille tehnyt Panu Tikka syksyn 1998 ja alkuvuoden 1999 aikana. Päätös ohjelman rakenteesta ja mahdollisesta käynnistämisestä tehdään valmistelevan seminaarin (19.3.1999) jälkeen. Koko hankkeen perusteluissa viitataan mm. selutehtaiden sulkemisasteen noston ja uusien prosessiratkaisujen mukanaan tuomiin vaikutuksiin (rajaten käsittely kuitulinjan alkupäähän hakkeesta happivalkaistuun massaan). Samoin perusteluissa todetaan, miten "mustalipeään siirtyvät ja siitä erottuvat aineet ja kaasut muodostavat merkittävän ongelman aiheuttaen ajovaikeuksia, tuotanto- ja laatuongelmia, päästöjä ja kohonneita kemikaalikustannuksia". Hyvin alustavasti on kaavailtu seuraavansisältöisiä alueita tai aiheita perustutkimukselle ja soveltavalle tutkimukselle:

I. Perustutkimus

- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1. Mustalipeän synty | 4. Mustalipeä-kuitusysteemit |
| 2. Mustalipeän fysikaalinen kemia | 5. Näytteenotto- ja mittaustekniikka |
| 3. Mustalipeän stabiilisuuden häiriöaineet | 6. Kaasujen liukeneminen nesteisiin |

II. Soveltava tutkimus

1. Mustalipeäsystemien käyttäytyminen tehdasolosuhteissa
2. Mustalipeästä erottuvien aineosien hallinta ja poistotekniikat
3. On-line-mittaustekniikan kehittäminen
4. Sulkemisasteen ja vastavirtaan tulevien ainesten vaikutukset
5. Mahdollisuudet vaikuttaa tilanteeseen keittämöllä, lajittamoissa ja pesulaitteissa

Vaikka mahdollinen uusi ohjelma tuleekin ilmeisesti voimakkaasti painottumaan mustalipeän vaikutuksiin kuitulinjan alkupäässä, on sillä epäilemättä runsaasti yhtymäkohtia lukuisiin tämän esiselvityksen aihealueisiin (koskien esimerkiksi prosessimuutosten vaikutuksia mustalipeän koostumukseen). Esiselvityksen käsikirjoitusluonnos (Tikka 1999) saatiin luettavaksi helmikuun 1999 lopulla. Ohjelmaan liittyviä kommentteja ja näkemyksiä otettiin Tekesissä vastaan maaliskuun 1999 loppuun saakka, minkä jälkeen tehdään päätös ohjelman rakenteesta ja seuraavista toteutusvaiheista. Täydennetty esiselvitysraportti ilmestyy kevään 1999 aikana.

Gundersen T 1997. International Energy Agency. Implementing agreement on process integration, Annex I (survey and strategy) supported by UK, Finland, Sweden, Switzerland, Denmark and Portugal. A worldwide catalogue on process integration. Telemark Institute of Technology, Porsgrunn, Norway. 80 s.

Söderman J ja Ahtila P 1998. Prosessi-integraatio - tuottavuutta uusilla suunnittelu- ja optimointimenetelmillä. Teknologiaohjelmaa valmisteleva selvitys. Tekes, 29 s.

Tikka P 1999. Mustien selluprosessilipeiden ongelmat ja tutkimus Suomessa. Esiselvitys TEKES-toimeksiantona. Käsikirjoitus (18.2.1999). 42 s.

5. AJANKOHTAISET TUTKIMUSAIHEET

Tässä luvussa kuvataan esiselvityksen aikana ilmi tulleet tutkimusaiheet, jaoteltuna neljään pääryhmään. Tällä tavoin on päädytty yhteensä noin 25 erilliseen aiheeseen. Monien aiheiden kohdalla voidaan kuitenkin todeta selvää päällekkäisyyttä, mikä mahdollistaa tarvittaessa useita muitakin ryhmittelyjä tai aiheiden kokoamista laajemmiksi kokonaisuuksiksi. Tämä tulee luonnollisesti riippumaan mm. siitä, miten laajoihin tutkimuskokonaisuuksiin päädytään.

Kunkin tutkimusaiheen kohdalla esitellään lyhyesti sen tausta ja tavoitteet sekä yhtymäkohdat muiden aiheiden kanssa. Lisäksi pyritään kuvaamaan viime aikoina toteutettuja tai meneillään olevia näitä aiheita sivuavia kotimaisia tutkimuksia, mikäli niitä on tiedossa. Samoin tehdään alustavia esityksiä laboratorioista tai tutkimuslaitoksista, joista löytyy tiedossa ollutta tai esiselvityksen aikana ilmennyttä valmiutta tai halukkuutta työskentelyyn kyseisellä alueella. Lisäksi viitataan mahdollisiin yhtymäkohtiin Tikan (1999) selvitystulosten kanssa.

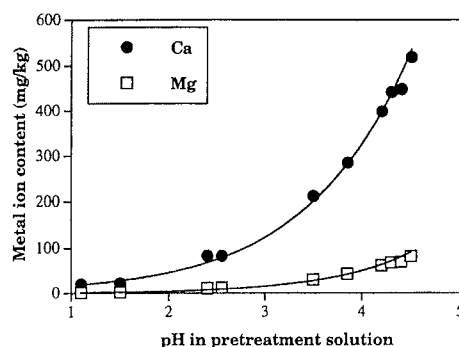
5.1 Mustalipeä ja sen koostumus

5.1.1 Metallien poisto hakkeesta

Tausta ja tavoitteet. – Huomattava osa sellutehtaan vierasaineista on tunnetusti peräisin keittoon käytettävästä hakkeesta, kuten mm. tuoreessa katsauksessa (Niemelä 1999) kuvataan. Nämä vierasaineet voivat aiheuttaa tehtaalla erinäisiä hyvin tunnettuja ongelmia (Ulmgren 1997), erityisesti sulkemisasteen noustessa. On kuitenkin mahdollista poistaa tai vapauttaa huomattavakin osa näistä vierasaineista (lähinnä metalleista) ennen keittoa (Brelid 1998; vrt. kuva 5.1, ja Väänänen 1998).

Kuva 5.1. Kuusihakkeen kalsium- ja magnesiumpitoisuuden lasku esikäsittely-pH:n funktiona (Brelid et al. 1998).

Fig. 5.1. Removal of calcium and magnesium from spruce chips at different pH values (Brelid et al. 1998).



On syytä kartoittaa niitä menetelmiä, joiden avulla keskeiset vierasaineet (lähinnä kalsium, mangaani, kalium, ja kloori) voidaan poistaa hakkeesta ennen varsinaista keittoa, sekä selvittää, miten tällainen käsittely voitaisiin liittää nykyisiin keittomenetelmiin. Työn laboratorio-koisuus voidaan toteuttaa esimerkiksi korkeakouluilla tai KCL:ssä. Lisäksi voidaan tarkemmin selvittää, sekä kirjallisuuden avulla että kokeellisesti, millaisina yhdisteinä tärkeimmät vierasaineet esiintyvät hakkeessa. Eräässä tuoreessa selvityksessä on äskettäin (Niemelä 1999) luotu katsaus kalsiumin tunnettuihin esiintymismuotoihin lehti- ja havupuissa.

Yhtymäkohdat. – 5.1.6; 5.2.3; 5.2.6; 5.4.7.

5.1.2 Uuteaineiden käyttäytyminen

Tausta ja tavoitteet. – Uuteaineisiin liittyvän tutkimuksen tarpeellisuus kävi selvityksen eri vaiheissa korostetusti ilmi; tämä näkyy hyvin myös Tikan selvityksessä. Kuten jo aikaisemminkin on mainittu, on eräässä äskeisessä (1996–1998) Tekes-projektissa selvitetty kolmen tehtaan TRS-, VOC-, tärpähti- ja suopataseita, sekä tutkittu suovan liukenemiseen tehdasoloissa vaikuttavia tekijöitä. Tutkimustulokset eivät kuitenkaan ole julkisia, mikä vaikeuttaa laajempaa jatkotarpeen arvioimista niiden pohjalta; jatkoprojekti on kuitenkin jo suunnitteilla. Tiettyjä tähän liittyviä tutkimuksia on lisäksi menossa mm. Jyväskylän yliopistossa (luku 2.8).

Puun uuteaineiden, suovan ja mäntyöljyn koostumuksesta sekä eri vaiheissa tapahtuvista kemiallisista reaktioista on tietoa saatavana runsaasti. Sen sijaan tietämys suopakomponenttien liukenemiestä, dispergoitumisesta ja yleensä fysikaalis-kemiallisesta käyttäytymisestä keiton aikana ja sen jälkeen on selvästi riittämätöntä. Erityisesti tulee yksityiskohtaisemmin selvittää suovan ja tärpätin yhteiskäyttäytymistä, sekä näiden saantoon ja erottumiseen vaikuttavia tekijöitä tavanomaisessa eräkeitossa, jatkuvassa keitossa ja esi-imeytyksellisessä eräkeitossa (RDH ja SuperBatch). Ei ole yleisesti tiedossa, missä määrin näin on jo tehty em. Tekes-projektin yhteydessä. Koko uuteainekysymykseen liittyy hyvin läheisesti myös lipeän varastoinnin aikaisten reaktioiden selvittäminen.

Nykykäsityksen mukaan huomattava osa hakkeesta liuenneesta kalsiumista saattaa kulkeutua hartsi- ja rasvahappojen mukana. Tämän tiedetään aiheuttavan ajoittain vakaviakin haihduttamossaostumia, mikäli syöttölipeän suopapitoisuus on korkea. Samoin erotetun suovan tiedetään sisältävän huomattavia kalsiummääriä, mutta toistaiseksi ei ole kyetty varmuudella selvittämään missä muodossa kalsium tällöin esiintyy. Samoin on riittämättömästi tunnettua, miten kalsium-suopasysteemit käyttäytyvät eri lämpötiloissa ja miten tehtaiden erilaiset lipeäkytkennät voivat vaikuttaa tähän systeemiin. Tämänkin tiedon avulla voitaisiin tehokkaammin hallita tehtaiden kalsiumtaseita erilaisten kalsiumsaostumaongelmien vähentämiseksi.

Riittävän perusteellinen tutkimus tällä alueella edellyttää useiden eri tahojen osallistumista, mikä voisi esimerkiksi merkitä tiettyjen korkeakoululaboratorioiden, KCL:n, laitevalmistajien ja mäntyöljytislaajan yhteishankkeita.

Yhtymäkohdat. – 5.1.3; 5.2.3; 5.3.3; 5.4.8; 5.4.9.

5.1.3 Reaktiot lipeän varastoinnin aikana

Tausta ja tavoitteet. – Erityisesti kuumalipeäakuissa tapahtuu mm. erilaisia alkalia ja rikkiä kuluttavia reaktioita, suopakomponenttien reaktioita, hajukaasujen muodostumista ja useita muita huonosti tunnettuja reaktioita. Nämä voivat muodostaa jopa tietyn turvallisuusongelman. Epäilemättä ainakin osa näistä reaktioista on samoja tai hyvin samankaltaisia kuin keiton lopulla tai esimerkiksi lipeän väkevöintivaiheessa tai haihdutuksen loppuvaiheissa tapahtuvat reaktiot. Ajoittain tiedetään tällaisten reaktioiden voivan johtaa erilaisiin käytännön vaikeuksiin, kuten mustalipeäsäiliöiden kuohaamiseen seisokkien aikana. Lipeän varastoinnin aikaiset reaktiot tulee selvittää laboratoriokokein ja tehdasanalyysin.

Yhtymäkohdat. – 5.1.5; 5.2.1; 5.2.2; 5.2.5; 5.3.4; 5.4.1.

5.1.4 Mustalipeän kaasupitoisuus

Tausta ja tavoitteet. – Kuten myös Tikka (1999) toteaa, erilaiset mustalipeä-kaasu-, mustalipeä-vaakto- ja mustalipeä-suopa-kaasusysteemit ovat huonosti tunnettuja, vaikka tiettyjä mittaustuloksia onkin kehitetty. Lipeän kaasupitoisuudella on keiton ja pesun lisäksi merkitystä myös mm. lipeän polton kannalta. On tarvetta selvittää esimerkiksi eri tekijöiden (kuten metanolin) vaikutusta lipeän kaasupitoisuuteen, kaasun esiintymistä sulpuissa (kuidun sisällä, liuenneena vesifaasiin, tai esimerkiksi mikrokuplina) ja sen käyttäytymistä ja vaikutusta mm. kuidun turpoamiseen ja aineensiirtoon. Samoin tulee selvittää kaasunpoiston eri mahdollisuuksia. Ainakin osittain näihin kysymyksiin liittyvä kaksivuotinen (1998–1999) hanke ”Kuituprosessien kaasumäärien hallinta” on jo meneillään Oulun yliopiston mekaanisen prosessiteknikan laboratorioissa, osittain Tekes-rahoituksen turvin.

Yhtymäkohdat. – 5.1.2.

5.1.5 Mustalipeän fysikaaliset ominaisuudet

Tausta ja tavoitteet. – Mustalipeän fysikaalisten ominaisuuksien mittausten menetelmien kehittämiseen on KCL:ssä kiinnitetty runsaasti huomiota. Tiettyä lisätarvetta on kuitenkin nähtävissä, mikä liittyy erityisesti korkean kuiva-aineen omaavien lipeiden kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen (vrt. Väänänen et al. 1993) siten, että sulfidin hapettuminen ja haihtuvien aineiden vaikutus tiedetään nykyistä selkeämmin. Lisäksi on ilmennyt tarvetta kehittää lipeän dynaamisen pintajännityksen mittausten menetelmiä korkeassa kuiva-ainepitoisuudessa, hyödynnettäväksi erityisesti lipeän pisaroitumis- ja polttotutkimuksissa ja vastaavissa mallinnustöissä. Tutkimustarvetta on myös mustalipeän lämmönjohtavuuden kohdalla sekä kiehumapisteen käyttäytymisessä korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla. On kuitenkin ensin selvitettävä kehitystyön erilaiset tarpeet tutkimuslaboratorion ja tehdassovellusten näkökulmista.

On lisäksi ilmenemässä tarvetta mitata mustalipeän keskeisimpien ominaisuuksien arvot toisaalta 1–5 bar ja toisaalta 10–20 bar ylipaineessa, mitä tarvitaan korkean kuiva-ainepitoisuuden ja paineistetun polton lipeille. Tämä voi vaatia jonkin verran mittalaitteiden kehittelyä.

Yhtymäkohdat. – 5.1.4; 5.1.6; 5.2.4; 5.2.7.

5.1.6 Valkaisusuodosten kierrätyksen vaikutus

Tausta ja tavoitteet. – Kuten luvussa 2.5 on kuvattu, on valkaisu-suodosten kuiva-aineen vientiä talteenottoon tutkittu viime vuosina varsin perusteellisesti. Tulokset ovat pääsääntöisesti lupaavia, vaikka tehdasmittakaavan tuloksia onkin vielä rajallisesti. Tulee edelleen jatkaa tutkimuksia, joissa selvitetään mm. uusissa valkaisuvaiheissa ja -kytkennöissä syntyvien suodosten koostumusta sekä niiden kuiva-aineen viennin vaikutusta soodakattilapolttoon. Tällaisessa yhtyedessä voidaan lisäksi pyrkiä laatimaan selvempiä ylärajoja sallittaville vierasainepitoisuuksille. Tällainen työ sopisi esimerkiksi korkeakouluilla, VTT:llä tai KCL:ssä tehtäväksi.

Yhtymäkohdat. – 5.1.5; 5.2.3; 5.2.5; 5.2.6.

5.2 Mustalipeän haihdutus ja poltto

5.2.1 Reaktiot haihdutuksen aikana

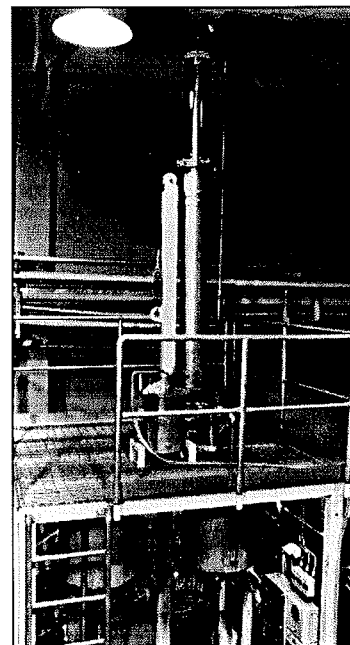
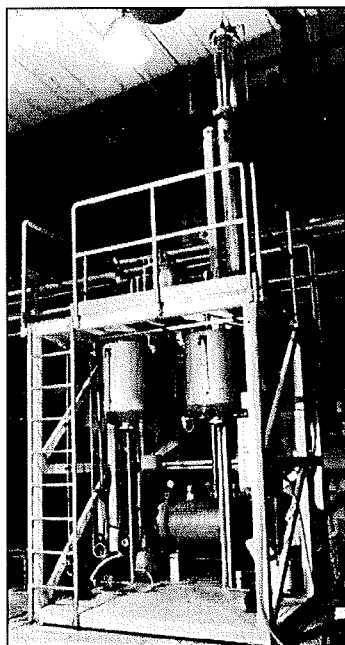
Tausta ja tavoitteet. – Lipeän haihdutuksen aikana tapahtuvat reaktiot liittyvät mm. alkalien kulutukseen, lauhdekomponenttien muodostumiseen tai vapautumiseen, sekä saostumien muodostumiseen. Onkin tarkoituksenmukaista pyrkiä tarkastelemaan haihdutuksen aikana tapahtuvia reaktioita mahdollisimman laajasti. Itse reaktioiden laajuus ja luonne riippuvat paljon mm. käytetystä puulajista, keittomenetelmästä ja lipeän (tai lipeäseoksen) historiasta sekä haihduttamo-olosuhteista, joten tarkastelun piiriin tulee saada mahdollisimman edustavasti eri tyyppisiä tehtaita.

Mustalipeän haihdutukseen liittyvissä tutkimuksissa joudutaan todennäköisesti tekemään kokeita sekä laboratorio-, pilot-, että tehdasmittakaavassa, jolloin tarvitaan useiden eri tahojen valmiuksia. Pilot-mittakaavan työskentelyä voidaan tehdä esimerkiksi Keskuslaboratoriossa käytössä olevalla falling-film-tyyppisellä haihduttimella (kuvat 5.2 ja 5.3). VTT:llä on menossa vuoden 1999 aikana pienimuotoinen mustalipeän haihdutukseen liittyvä hanke.

Kuvat 5.2 ja 5.3. Keskuslaboratoriossa käytössä oleva falling-film-tyyppinen alipainehaihdutin, jota on käytetty sekä valkaisusuo-
dosten (esimerkiksi Lievon diplomityössä, s. 80) että mustalipeän konsentrointiin.

Figs. 5.2 and 5.3. Falling-film type pilot-scale evaporator at the KCL. The evaporator has been used to concentrate both bleach filtrates and black liquor.

Yhtymäkohdat. – 5.2.2; 5.2.3; 5.2.5; 5.3.1; 5.3.3.



5.2.2 Reaktiot väkevöintivaiheessa

Tausta ja tavoitteet. – Lipeän lämpötilat väkevöintivaiheessa ovat tyypillisesti luokkaa 130–140 °C (Ahlstrom Machinery) tai 170–175 °C (Kvaerner Pulping, cf. Nurmi et al. 1995, Olausson et al. 1998). Yhä korkeampien kuiva-ainetasojen tavoittelu tulee lisäämään toimintaa näillä lämpötila-alueilla. Varsinkin jälkimmäisessä tapauksessa, samoin kuin LHT-prosesseissa (cf. Jaakkola et al. 1998), vapautuu huomattava määrä rikkiä, kuten metyyliimerkaptaania ja dimetyylisulfidia. Näiden lisäksi tapahtuu muita huonosti tunnettuja reaktioita, joiden selvittäminen osana haihdutukseen ja polttoon liittyvää kokonaisuutta on perusteltua.

Yhtymäkohdat. – 5.1.1; 5.1.3; 5.2.1; 5.2.3; 5.2.5; 5.3.

5.2.3 Saostumien muodostuminen

Tausta ja tavoitteet. – Mustalipeähaihduttamojen saostumamuodostuksesta on tehty kansallinen kartoitus 1990-luvun alussa (Timonen 1991). Tämän jälkeen on ainakin eräillä kotimaisilla tehtailta havaittu vakaviakin kalsiumkarbonaattisaostumia, jotka ainakin tietyssä määrin johtuvat keitossa ja lipeän koostumuksessa tapahtuneista muutoksista (esim. Kauppinen 1997). Viimeaikaisista tutkimuksista huolimatta ei kalsiumkarbonaattisaostumien muodostuminen ole riittävän hyvin hallinnassa, vaan tutkimuksia tulee jatkaa.

Vesikiertojen sulkeminen tulee todennäköisesti lisäämään lipeäkiertoon rikastuvan kaliumin määrää, mikä puolestaan saattaa aiheuttaa uudentyyppisiä haihduttamosaostumia glaseriitin ($3 \text{ K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) muodossa. Tarvitaan kuitenkin perustutkimusta siitä, missä olosuhteissa ja minkälaisen koostumuksen omaavasta lipeästä näitä saostumia voi muodostua, sekä siitä, miten niiden muodostuminen on ehkäistävissä tai miten muodostuneet saostumat on poistettavissa.

Sulkeutuvia kiertoja varten tarvitaan yhä selvempiä pitoisuusrajoja muillekin erilaisille tunneuille ja potentiaalisille likaantumista aiheuttaville yhdisteille mustalipeässä. On esimerkiksi selvitettävä, mille tasolle alumiinipitoisuus mustalipeässä voi nousta ilman, että se aiheuttaa ongelmia.

Tavanomaisimman saostumatyyppin, burkeitin ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$), muodostumista haihduttamon lämpöpinnoille voidaan vähentää lentotuhkan lisäyksellä. On kuitenkin riittämättömästi tietoa mm. siitä, mikä on tietyissä tapauksissa suositeltavin tuhkan lisäyskohta, joten tästä tarvitaan lisätutkimuksia. Erilaisia saostumatutkimuksia on viime vuosina tehty mm. KCL:ssä, joten siellä kehitettyjä valmiuksia kannattaa pyrkiä edelleen hyödyntämään. Tosin osa hankkeista voitaisiin hyvinkin toteuttaa esimerkiksi tietyissä korkeakoululaboratorioissa.

Yhtymäkohdat. – 5.1.6; 5.2.6; 5.27; 5.2.8.

5.2.4 Lipeän lämpöarvon vaihtelu

Tausta ja tavoitteet. – Polttolipeän lämpöarvossa esiintyy tehtailta ajoittain muutoksia tai vaihtelua, joita ei ole voitu selittää esimerkiksi tavanomaisilla syy-yhteyksillä kuiva-aineen tai epäorgaaninen/orgaaninen-suhteen kanssa. Tuleekin tarkemmin selvittää, miten laajaa lämpöarvon vaihtelu voi olla, ja mitkä tekijät siihen voivat vaikuttaa eri keittomenetelmiä käyttävillä tehtailta.

5.2.5 Typpiyhdisteiden reaktiot

Tausta ja tavoitteet. – Typpiyhdisteiden käyttäytymistä kemikaalikierrossa on Suomessa tutkittu jo usean vuoden ajan (esim. Kymäläinen et al. 1998), mikä on samalla osoittanut useita jatkotutkimustarpeita typen ja eri typpiyhdisteiden käyttäytymisen ja hallinnan selvittämisessä. On esimerkiksi epäselvää, miten orgaaninen koksityppi muuntuu polton aikana epäorgaaniseksi sulan typpiyhdisteeksi; samoin on epäselvää missä epäorgaanisissa muodoissa typpiyhdisteet esiintyvät. Edelleen on tutkittava, miten polttoa voidaan ohjata siten, että NO_x -

määrät jäävät mahdollisimman pieniksi. Erillisinä kysymyksinä on tarpeen selvittää, miten valkaisuudostus- ja biolietelisykset vaikuttavat soodakattilan typpipäästöihin ja tehtaan typpitaseisiin.

Muina tyypeen liittyvinä kysymyksinä on selvitettävä miten voidaan vaikuttaa ammoniakin muodostumiseen lipeäkierrossa ja edelleen sen vapautumiseen hajukaasuihin eri prosessivaiheissa, sekä sen (ja mahdollisesti muiden typpiyhdisteiden) siirtymiseen lauhteisiin ja sitä kautta metanoliin. Tätä kautta ammoniakin osallisuus tehtaan NO_x- ja typpipäästöihin vaatii lisäselvitystä. Edelleen voidaan lisäksi selvittää, voidaanko typen eri muotoihin ja jakaantumiseen vaikuttaa mm. keiton aikana. Tämä puolestaan edellyttää yhä tarkempia selvityksiä puun typpiyhdisteiden rakenteista ja pitoisuuksista, sekä näiden yhdisteiden reaktioista keiton kuluessa.

Vesikertojen sulkemisen vaikutukset typpipäästöihin ovat todennäköisesti vähäiset (Telkkinen 1997), mutta silti vielä puutteellisesti ennakoitavissa.

Tehtaiden typpitaseiden tutkimuksissa ja typen polttokemiassa on Åbo Akademin Liekki-ohjelman osanottajilla tunnetusti vankka ja hyödynnettävissä oleva kokemus, mitä voidaan tarvittaessa vahvistaa muiden laboratorioden valmiuksilla.

Yhtymäkohdat. – 5.1.3; 5.1.6; 5.2.1; 5.2.2; 5.2.7; 5.3.1; 5.3.2; 5.4.1; 5.4.2; 5.4.3; 5.4.5; 5.4.9.

5.2.6 Soodakattilan likaantuminen

Tausta ja tavoitteet. – Soodakattilan likaantumiseen vaikuttavia tekijöitä on tunnetusti tutkittu perusteellisesti (esim. taulukko 2.17). On kuitenkin esimerkiksi tiettyjä kiertojen sulkemiseen liittyviä kysymyksiä, joita ei tunneta riittävän hyvin. Keskeinen tällainen koskee sitä tasoa, jolle kalium- ja klooripitoisuudet voivat kotimaisissa sellutehtaissa kohota ilman häiriöiden esiintymistä. Samoin tulee selvittää, miten erilaiset kiertojen sulkemistoimenpiteet vaikuttavat olemassaolevien tehtaiden kalium- ja klooritasoihin. Tämän tyyppisiä hankkeita voitaisiin toteuttaa esimerkiksi Åbo Akademiassa ja VTT:llä.

Yhtymäkohdat. – 5.1.1; 5.1.6; ”Soodakattilan uudet rakennemateriaalit”.

5.2.7 Biolietteen poltto

Tietyissä tehtaissa lisätään mustalipeään biolietettä (esim. Liimatainen 1994, Mäntyniemi et al. 1995), mistä saattaa olla tulossa yhä yleisempi käytäntö. Tuleekin selvittää, mikä on tällaisen lietteen optimaalinen lisäyskohta haihduttamalla (ja mitkä tekijät mahdollisesti estävät biolietteen lisäyksen haihduttamon alkuvaiheisiin). Lisäksi on tarkemmin selvitettävä, miten bioliete käyttäytyy haihdutuksen aikana tai miten se vaikuttaa mustalipeän käyttäytymiseen.

Yhtymäkohdat. – 5.1.5; 5.1.6; 5.2.1; 5.2.2; 5.2.3; 5.2.4; 5.2.5; 5.2.6; 5.2.8; 5.3.

5.2.8 Lisä- ja poistovirrat

Mustalipeään lisätään haihdutuksen aikana erilaisia lisäainevirtoja, joita ovat esimerkiksi kemikaalien valmistuksen sivutuotteet, tuhka, bioliete, mäntyöljy, ja mäntyöljyn valmistuksen emävesi. Toisaalta mustalipeästä poistetaan esimerkiksi suopaa, metanolia, tärpähtiä, ja hajukaasuja. Niinpä tuleekin kehittää aine- ja materiaalitasevalmiuksia siten, että tällaiset lisä- ja poistovirrat voitaisiin käsitellä elementaarianalyysitasolla. Samoin olisi yksityiskohtaisemmin selvitettävä lisäysten ja poistojen vaikutus mustalipeän aineominaisuuksiin.

Yhtymäkohdat. – 5.1.5; 5.1.6; 5.2.1; 5.2.4; 5.2.5; 5.2.7; 5.3.

5.3 Mustalipeälauhteet

5.3.1 Analytiikan kehittäminen

Tausta ja tavoitteet. – Yksityiskohtaisissa analyyseissä on viime aikoina osoitettu (esim. Annola 1994, Niemelä et al. 1999) mustalipeälauhteiden voivan sisältää suuren joukon aikaisemmin tuntemattomia haihtuvia yhdisteitä. Näiden joukosta on kyetty tunnistamaan lukuisia sulfaattikeiton kemian kannalta uusia rikkiyhdisteitä, typpiyhdisteitä ja muita orgaanisia yhdisteitä. Kehitettyä analytiikkaa hyödyntämällä ja tarvittaessa edelleen parantamalla on mahdollista saada entistä tarkempi kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen kokonaiskuva haihtuvien yhdisteiden jakautumisesta eri lauhdefraktioihin, hyödynnettäväksi monin eri tavoin.

Lauhdefraktioiden sisältämän kokonaisrikin määrittäminen on osoittautunut haasteelliseksi tehtäväksi. On esimerkiksi todettu, että alunperin mustalipeän kokonaisrikin määrittämiseen kehitetty menetelmä antaa lauhteille sovellettuna liian pieniä tuloksia, mikä johtuu tutkittavien yhdisteiden haihtuvuudesta. Onkin ensiarvoisen tärkeää kehittää juuri lauhdenäytteille soveltuva kokonaisrikin määrittämenetelmä, mikä mahdollistaa mm. korrelaatioiden etsinnän kokonaisrikin ja tunnettujen TRS-yhdisteiden välille. Parantuneet analyysivalmiudet mahdollistavat myös selkeämpien korrelaatioiden etsinnän lauhdeiden COD- tai TOC-arvojen ja kvantitoitavissa olevien orgaanisten yhdisteiden välille. Mustalipeälauhteisiin liittyvää analytiikkaa on viime aikoina jonkin verran kehitetty KCL:ssä, mitä voitaisiin hyödyntää mahdollisissa jatkotutkimuksissa. Samoin tiedetään, että VTT:llä on tiettyjä näihin kysymyksiin liittyviä tutkimusvalmiuksia.

Yhtymäkohdat. – 5.2.1; 5.2.2; 5.2.5; 5.3.2; 5.3.3; 5.4.6.

5.3.2 Puhtauskriteerit eri käyttökohteisiin

Tausta ja tavoitteet. – Mustalipeälauhteita on perinteisesti käytetty esimerkiksi keittolipeän valmistukseen sekä ruskean massan ja meesan pesuun, mutta kiertojen sulkemisen myötä on näille lauhteille löydettävä muitakin käyttökohteita. Eräissä tutkimuksissa on osoitettu (Annola 1994, Niemelä et al. 1999), että ainakin tietyn puhtausasteen omaavat lauhteet soveltuvat myös eri valkaisuvaiheissa käytettäväksi. On kuitenkin hyvin vähän perustietoa siitä, millaisin kriteerein laadultaan erilaisten lauhdeiden käyttökelpoisuutta eri kohteisiin voidaan arvioida, ja miten lauhdeiden käytöstä mahdollisesti aiheutuvia muutoksia (esim. massan laadussa)

selvitetään. Lauhteiden käyttöön liittyviä kysymyksiä on viime vuosina tutkittu mm. Teknillisessä korkeakoulussa ja KCL:ssä.

Yhtymäkohdat. – 5.2.1; 5.2.5; 5.3.1.

5.3.3 Tärpätin esiintyminen

Tausta ja tavoitteet. – Tärpätin esiintyminen sellutehtaiden prosessivirroissa on ajoittain hyvinkin ongelmallista, sitä saatetaan tavata huomattavia määriä esimerkiksi metanolin joukosta (luku 5.4.8). Onkin selvittävää, miten tärpätin esiintymistä voidaan tuloksekkaammin hallita. Näissä tutkimuksissa voitaisiin hyödyntää jo mainitun Tekes-projektin yhteydessä kehitettyjä valmiuksia (luku 5.1.2), joiden yksityiskohtia ei kuitenkaan ole julkistettu. Näitä kysymyksiä saatetaan kuitenkin tarkastella Tekes-projektille suunnitellussa jatkohankkeessa.

Yhtymäkohdat. – 5.1.2; 5.4.8.

5.3.4 Väkevöinnissä vapautuvat yhdisteet

Tausta ja tavoitteet. – Lipeästä vapautuu väkevöintivaiheessa vaihtelevia määriä sekä hyvin tunnettuja että vielä puutteellisesti tunnettuja haihtuvia yhdisteitä, joiden identifiointia ja kvantitointia (eri olosuhteissa) tulee selvittää. Kyseinen työ voisi sopia esimerkiksi korkeakouluilla, VTT:llä tai KCL:ssä toteutettavaksi.

Yhtymäkohdat. – 5.2.1; 5.2.2; 5.2.5.

5.4 Haihtuvat yhdisteet

5.4.1 Muodostuminen lipeän varastoinnissa

Tausta ja tavoitteet. – Lipeän varastoinnin aikana muodostuu vaihtelevia määriä metanolia, TRS-yhdisteitä ja muita haihtuvia komponentteja. Yksittäisiä mittaustietoja ja prosessikohtaisia määriä on julkaistu runsaastikin, mutta perustieto muodostuvien yhdisteiden määristä ja kinetiikasta on vähäistä. Tuleekin selvittää, miten mm. lämpötila, lipeän koostumus ja aika vaikuttavat näiden komponenttien muodostumiseen.

Yhtymäkohdat. – 5.1.3; 5.2.1; 5.2.5; 5.4.2; 5.4.3; 5.4.4; 5.4.5; 5.4.6.

5.4.2 Muodostuminen happidelignifioinnissa

Tausta ja tavoitteet. – Happivaiheen aikana muodostuvien haihtuvien yhdisteiden määrän on tehtäillä todettu voivan ajoittain vaihdella huomattavastikin, mutta vaihtelun syitä ei tunneta. Ei myöskään tunneta riittävän hyvin esimerkiksi haihtuvien yhdisteiden muodostumista kaksivaiheisessa happidelignifioinnissa.

Yhtymäkohdat. – 5.1.3; 5.2.1; 5.2.5; 5.4.1; 5.4.3; 5.4.4; 5.4.5; 5.4.6.

5.4.3 Muodostuminen valkaisuvaiheissa

Tausta ja tavoitteet. – Useimpien haihtuvien yhdisteiden muodostumisesta eri valkaisuvaiheissa on vähän systemaattista tietoa; erityisen vähän sitä on uusista tai potentiaalisista valkaisuvaiheista (kuten peroksietikkahappo, hapan peroksidi). Erilaisista tehdasmittauksista tietoa on kuitenkin kertynyt runsaasti, lähinnä vakiintuneimpien vaiheiden kohdalla. Joka tapauksessa on tarvetta selvittää systemaattisesti ainakin perinteisten hajukaasujen muodostuminen ja muodostumiseen eniten vaikuttavat tekijät eri vaiheissa. Työ edellyttää sekä laboratorioettä tehdasmittakaavan selvityksiä.

Yhtymäkohdat. – 5.1.3; 5.2.1; 5.4.1; 5.4.2; 5.4.4; 5.4.5; 5.4.6.

5.4.4 Hajukaasujen keräilyn tehostaminen

Tausta ja tavoitteet. – Hajukaasujen keräilyn tehostaminen on useissa yhteyksissä mainittu keskeiseksi tutkimusalueeksi. Tämä on kuitenkin hyvin tapauskohtainen kysymys, joka vaatii tehdaskohtaisia selvityksiä käytettävissä olevista tekniikoista ja hajukaasujen muodostumisesta. Tässä voidaan hyödyntää esimerkiksi eräiden korkeakoulujen ja VTT:n olemassaolevia valmiuksia.

Keräilyn yhteydessä hajukaasut jaetaan väkeviin ja laihoihin; jos laihojen joukkoon joutuu väkeviä hajukaasuja, saattaa seurauksena olla räjähdys. Tehtaiden normaalin käytön aikana ei ongelmia yleensä ole, mutta seisokkien ja häiriöiden aikana on ajoittain onnistuttu sekoittamaan väkevät ja laihat. Tällöin on seurauksena ollut useita onnettomuuksia, joten kaasujen keräilyyn liittyvää ja standardointia yhtenäisine ohjeineen tulee kehittää edelleen.

Yhtymäkohdat. – 5.2.5; 5.4.1; 5.4.2; 5.4.3; 5.4.5.

5.4.5 Hajukaasujen poltto

Tausta ja tavoitteet. – Yhä suurempi määrä hajukaasuja viedään polttoon. Lähes ainoa laite sellutehtaalla, jossa näin suuria määriä voidaan käsitellä, on soodakattila. Mitattaessa eri yhdisteiden pitoisuuksia polttoon tulevissa virroissa on havaittu suuria hetkellisiä pitoisuusvaihteluja. Näiden lähdettä ei kuitenkaan tarkkaan tunneta, joten tällä alalla tarvitaan lisätutkimuksia. Samoin tulee selvittää, miten hajukaasujen poltolla (mahdollisesti eri paikoissa) voidaan vaikuttaa tehtaan kokonais-NO_x-päästöihin.

Yhtymäkohdat. – 5.2.5; 5.3; 5.4.4.

5.4.6 Merkaptoetyylipentanonin muodostuminen

Tausta ja tavoitteet. – Eräs kiusallisimpia sellutehtailla muodostuvia yksittäisiä hajukomponentteja on 4-merkapto-4-metyyli-2-pentanoni (luku 3.1). Kyseisestä yhdisteestä ei ole sellutehtaan olosuhteissa kuitenkaan mitään julkaistua tietoa, mutta sen muodostuminen näyttää ainakin jossain määrin olevan sidoksissa uusiin keittomuunnelmiin tai talteenottopuolella tapahtuneisiin muutoksiin. Yhdisteellä on pistävän voimakas haju jo äärimmäisen pienissä

pitoisuuksissa, joten on tarkoin selvitettävä ne olosuhteet, missä sitä muodostuu ja miten sen muodostuminen voidaan ehkäistä. Yhdisteen tunnusomaisen tuoksun vuoksi tarvitaan tutkimuslaboratorio, jossa haisevien komponenttien käsittelyyn liittyvät valmiudet ovat mahdollisimman korkeatasoiset.

Yhtymäkohdat. – 5.4.4; 5.4.5.

5.4.7 Kloroformin muodostuminen

Tausta ja tavoitteet. – Kloroformi CHCl_3 on tyypillinen erityisesti klooraus- ja hypokloriittivaiheissa muodostuva klooriyhdiste (luku 3.3), jonka pitoisuudet valkaisuodoksissa on saatu erittäin alhaiselle tasolle klooridioksidin käytön myötä. On kuitenkin esitetty, että kloroformia ja muita klooriyhdisteitä voisi tietyissä valkaisuolosuhteissa muodostua hakkeen mukana tulevasta (ja kiertojen sulkemisen myötä kerääntyvästä) kloridista. On tarkemmin selvitettävä, voiko rikastuvalla kloridilla olla tällaisia vaikutuksia.

5.4.8 Metanoli-tärpättisysteemien hallinnan tehostaminen

Tausta ja tavoitteet. – Eri tehtailla on todettu vaikeuksia hallita metanolin ja tärpätin erotusta, ja huomattaviakin tärpättimääriä on ajoittain todettu metanolin joukosta. Pyrittäessä tärpätin tehokkaaseen talteenottoon tulee tähänkin kysymykseen kiinnittää huomiota. Työn toteutus, kts. luku 5.3.3.

Yhtymäkohdat. – 5.12; 5.3.3; 5.4.9.

5.4.9 Tärpätin laadun parantaminen

Tausta ja tavoitteet. – Ainakin eräillä tehtailla on todettu tärpätin sisältävän varsin huomattaviakin rikkipitoisuuksia, joten on selvitettävä mm. keittomenetelmän ja tärpätin talteenotto-vaiheen vaikutus sen rikkipitoisuuteen, sekä kartoitettava vaihtoehtoja rikkipitoisuuden hallitsemiseksi. Samassa yhteydessä voidaan selvittää myös mahdollisten haihtuvien typpi-yhdisteiden esiintymistä tärpätissä. Tiettyjä tämänsuuntaisia kysymyksiä on todennäköisesti jo selvitetty päättyneessä Tekes-rahoitteisessa projektissa.

Yhtymäkohdat. – 5.2.5; 5.4.8.

5.5 Kirjallisuusluettelo

Annola LT 1994. Use of evaporator condensates in bleaching. Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, puunjalostustekniikan osasto. 89 s.

Jaakkola H, Kaila J ja Kottila M 1998. Sulfur release in high dry solids black liquor concentration and heat treatment. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Book 3, 957–959.

Kauppinen M 1997. Haihduttamon likaantuminen ja sen taloudelliset vaikutukset. Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu. 81 s. + liitt.

Kymäläinen M, Forssén M ja Hupa M 1998. Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden käyttäytyminen talteenotto-prosessissa. Loppuraportti. Suomen Soodakattilayhdistyksen raporttisarja, raportti 7/98. 13 s. + liitt.

Liimatainen M 1994. Menetelmä biolietteen polttamiseksi soodakattilassa. Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, ympäristönsuojelutekniikan laboratorio. 128 s. + liitt.

Mäntyniemi J, Isoniemi M ja Harila P 1995. Biosludge and NCG incineration in a recovery boiler. 1995 International Chemical Recovery Conference, Toronto, Ontario, Canada, April 24–27, 1995. Book B, B57–B61.

Niemelä K 1999. Mustalipeähaihduttamojen likaantumisongelmat. Osa 1. Kirjallisuuskatsaus. KCL seloste (tekeillä).

Niemelä K, Saunamäki R ja Rasimus R 1999. Use of black liquor evaporation condensates at different bleaching stages. 10th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Yokohama, Japan, June 7–10, 1999. Hyväksytty esitettäväksi.

Nurmi J, Tamminen A, Backman R ja Hupa M 1995. Sulfur removal from strong black liquor during pressurized concentration. International Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, April 24–27, 1995. Book A, A273–A278.

Olaussen L, Knuutila M ja Södersten L 1998. Evaporation of black liquor to high dry solids content. Invest. Téc. Pap. 35(1988):136, 320–333.

Telkkinen U-T 1997. Typen määrä ja vaikutukset sulfaattisellutehtaan kemikaalikierrrossa johdattaessa valkaisun vedet kemikaalien talteenottoon. Lisensiaatintyö, Teknillinen korkeakoulu, ympäristönsuojelutekniikan laboratorio. 118 s.

Tikka P 1999. Mustien selluprosessilipeiden ongelmat ja tutkimus Suomessa. Esiselvitys TEKES-toimeksiantona. Käsikirjoitus (18.2.1999). 42 s.

Timonen T 1991. Mustalipeähaihduttamojen likaantumis- ja tukkeumisongelmat Suomen sulfaattiselluteollisuudessa. Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, konetekniikan osasto. 83 + 15 s.

Ulmgren P 1997. Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure – state of the art. Nord. Pulp Pap. Res. J. 12(1997):1, 32–41.

Väänänen P 1998. Puuraaka-aineen klooripitoisuuden vaikutus sulfaattiselluloosatehtaan klooritaseeseen. Pro gradu -työ, Jyväskylän yliopisto, soveltavan kemian laitos. 97 s.

Väänänen V, Söderhjelm L ja Sågfors P-E 1993. Vahvan mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen. KCL tiedote 125 (1993), 19 s.

6. KIITOKSET

Ajankohtaisten tutkimustarpeiden kartoittamisessa saatiin ensiarvoisen tärkeää tukea ja apua useilta SKY:n jäseniltä ja lukuisilta muilta tahoilta. Aktiivisia osallistujia olivat eräiden tehtaiden lisäksi erityisesti Ahlstrom Machinery ja Kvaerner Pulping, sekä mm. tietyt Åbo Akademin ja Teknillisen korkeakoulun laboratoriot. Kaikkien näiden kautta saatiin lisätietoa muista meneillään olevista projekteista, ja lisäksi arvokkaita kommentteja raportin viimeistelyvaiheeseen. Lämpimät kiitokset kuuluvat lukuisille henkilöille, jotka valitettavasti joutuvat kaikki jäämään tasapuolisuuden vuoksi anonyymeiksi. Tällä käytännöllä vältetään tarpeettomat arvailut esimerkiksi esitettyjen tutkimustarpeiden ja yksittäisten tehtaiden välisistä yhteyksistä. Työn valvonnasta kuuluu kiitos SKY:n Lipeätyöryhmälle.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1998, 22.1.1998 Tampere, esitelmät
60V01308-V070-001
- 2/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta, Vuosikertomus 1997
60V01295-V070-001
- 3/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1998, 26.3.1998 Tampere, Pöytäkirja
60V01309-V080-001
- 4/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Automaatio- ja turvajärjestelmien sähkönsyötöt
Insinööritö
60V00930-V070-004
- 5/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Sirén, K, Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä
Kirjallisuuskatsaus, 17.7.1998
16A0913-8, 00-A221-16A/E1
- 6/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1998, 14.10.1998 Vantaa, esitelmät
16A0913-9, 00-A221-16A/E2
- 7/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Projektien LIEKKI 2- Y60 (+ LIEKKI 2- 524)
Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden käyttäytyminen talteenottoprosesseissa
Loppuraportti, Åbo Akademi
Maritta Kymäläinen, Mikael Forssén, Mikko Hupa, 1.11.1998 Turku
16A0913-16, 00-A221-16A/E3

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1999, 20.-21.1.1999 Joensuu, esitelmät
16A0913-21, 00-A221-16A/E4
- 2/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta. Vuosikertomus 1998.
16A0913-26, 00-A221-16A/E5
- 3/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1999, 25.3.1999 Lappeenranta, Pöytäkirja
16A0913-31, 00-A221-16A/E6
- 4/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Niemelä, K/ Jyväskylän yliopisto, Alén, R
Puun delignifioinnin eri vaiheissa muodostuvat liukoiset ja haihtuvat yhdisteet
Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys, 2.5.1999
16A0913-36, 00-A221-16A/E7