



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Vesikierroltaan suljettu
sellutehdas, osaraportti 3**

**OKSAALIHAPPO SELLUN-
VALMISTUSPROSESSISSA**

SPL-18719V-04



Vain rahoittajayhtiöille

OKSAALIHAPPO SELLUN- VALMISTUSPROSESSISSA

Taina Pöllänen
Olli Välttilä

Projektin nimi: Vesikierroltaan suljettu sellutehdas	Projektipäällikkö: Olli Välttilä
Osaprojektin nimi: Mustalipeän haihdutus ja poltto	Osaprojektin päällikkö: Liva Söderhjelm
Projektiryhmä: Olli Välttilä, Risto Järvinen, Raimo Rasimus, Reijo Saunamäki, Kurt Sirén, Liva Söderhjelm	Tutkimus Z131-6
Yhteysryhmä: Arvo Fredriksson, Kosti Kukkonen, Kenneth Winberg, Timo Piilonen, Hannu Sonni, Erkki Kiiskilä	Seloste nro 2194
Asiasanat: wood, black liquor, bleaching, filtrate, closed system, evaporation, chemical properties, oxalic acid, calcium, scaling	Pvm 22.5.1995

OKSAALIHAPPO SELLUNVALMISTUSPROSESSISSA

Alkuperä, määrä ja mahdolliset ongelmat

TIIVISTELMÄ

Tavoite: Selvityksen tavoitteena oli arvioida TCF-valkaisun suodosten oksalaatista aiheutuvien käyttöongelmien suuruus kierrätettäessä suodosten kuiva-aine mustalipeän joukkoon.

Suoritus: Kerättiin kirjallisuudesta tiedot, joiden mukaan voidaan arvioida oksalaatin määrää selluprosessissa. Lisäksi analysoitiin happi-, peroksidi- ja otsonivaiheiden suodoksia sekä laboratorio- että tehdasvalkaisussa. Vertailuaineistoksi määritettiin oksalaattipitoisuus muutamista mustalipeänäytteistä.

Tulokset: Puun mukana oksalaattia tulee selluprosessiin 0,3-1 kg/ADt. Happidelignifioinnissa, ECF-valkaisussa ja myös TCF-valkaisussa oksalaattia voidaan arvioida syntyvän kussakin noin 1 kg/ADt. Happi- ja otsonivaiheissa oksalaattia muodostuu enemmän kuin peroksidivaiheissa. Mustalipeänäytteistä oksalaattia löydettiin 2,5-5 kg/ADt, mikä viittaa edellä mainittua suurempaan määrään puun mukana, suurempaan muodostumiseen happidelignifioinnissa tai tunnistamattomaan lähteeseen. Mustalipeässä on oksalaattia mooleina selvästi enemmän kuin kalsiumia.

On todettu, että yhdistettäessä TCF-sekvenssin happamat, runsaasti liennutta kalsiumia sisältävät ja alkaliset, runsaasti oksalaattia sisältävä suodokset, saostuu kalsiumoksalaaattia. Siten näiden suodosten sekoittumisesta saattaa olla seurauksena saostumia kuitulinjan laitteissa. TCF-valkaisun suodosten kuiva-aineen yhdistäminen mustalipeään nostaisi viimeksi mainitun oksalaattipitoisuutta 20-40 %. Siten pelkästään oksalaattipitoisuuden kasvu mustalipeässä olisi suhteellisen pieni eikä se ilmeisesti aiheuttaisi radikaalia muutosta haihduttamon likaantumisessa. Kuitenkin, jos oksalaatti joutuu mustalipeään kalsiumoksalaaattina, likaantumisongelmia on odotettavissa lisääntyvänä kalsiumkarbonaatin kerrostumisena kuumille lämpöpinnoille.

Hyödyntäminen: Selvitys osoittaa karkeasti oksalaatin alkuperän ja määrän mustalipeässä ja muodostumisen erilaisissa valkaisuissa. Näitä tietoja voidaan käyttää arvioitaessa riskiä sen aiheuttamasta kerrostumien muodostumisesta kuitulinjan laitteissa ja mustalipeähaihduttamossa. Tiedot ovat tärkeitä arvioitaessa eri vaihtoehtojen paremmuutta kierrättää TCF-valkaisun suodosten kuiva-aine sellutehtaan talteenottokiertoon.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	5
2	KEMIAA.....	6
3	OKSALAATIN ALKUPERÄ SELLUPROSESSISSA.....	7
3.1	Raaka-aine ja keitto.....	7
3.2	Happidelignifointi ja valkaisu.....	8
4	RAPORTOIDUT LIKAANTUMISONGELMAT	9
4.1	Keitto.....	10
4.2	Valkaisu	10
4.3	Haihduuttamo.....	10
4.3.1	Sulfiittihaihduuttamo.....	10
4.3.2	Mustalipeähaihduuttamo	11
5	VALKAISUSUODOSTEN ANALYSOINTI	12
5.1	Laboratoriovalkaisujen suodokset.....	12
5.1.1	Happivaiheet.....	12
5.1.2	Peroksidivaiheet	13
5.1.3	Otsonivaihe.....	13
5.1.4	Peroksohapot, molybdeenivusteinen peroksidivaihe.....	14
5.1.5	ECF- ja TCF-sekvenssin vertailu	14
5.2	Tehdassuodokset	15
6	MUSTALIPEÄ	17
7	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	18
	VIITTEET	19

1 JOHDANTO

Vesikiertojen sulkeminen tuo sellutehtaalle yhden uuden prosessiin palautettavan virtauksen, valkaisu-suodokset. TCF-valkaisuissa nämä jaetaan yleensä happamiin metallien poistovaiheiden suodoksiin ja alkalisiin peroksidivaiheiden suodoksiin. Yksi vaihtoehto niiden käsittelemiseksi on haihduttaminen, jolloin lauhdesta saadaan tehtaalle puhdasta vettä ja käsiteltävän jätevesivirran kokonaismäärä vähenee.

Keväällä 1994 tehtiin Vesikierroltaan suljettu sellutehdas -projektin yhteydessä pilotmittakaavaisia haihdutuskokeita TCF-valkaisun eri suodosjakeille /23/. Kokeiden aikana todettiin, että jo alhaisilla kuiva-ainetasoilla alkoi suodoksensentraatteihin muodostua sakkaa. Osoittautui, että saostumien pääkomponentti oli kalsiumoksalaatti.

Eri suodosjakeiden analyysistä todettiin, että kaikissa suodosjakeissa oli vaihtelevia pitoisuuksia oksaalihappoa. Suurimmat pitoisuudet olivat alkalisisä suodoksissa, jotka sisälsivät suurimman osan TCF-valkaisuissa liuenneesta aineesta. Kalsiumia tulee sellunvalmistusprosessiin puun mukana ja keitossa se jakautuu mustalipeään ja massaan. Suuri osa massaan jäävästä kalsiumista peseytyy suodoksiin happamissa metallinpoistovaiheissa. Näyttää siltä, että alkalisten ja happamien suodosten yhdistyessä saostuvat kalsium ja oksaalihappo niukkaliukoisena kalsiumoksalaattina.

Kalsiumoksalaatti saattaa aiheuttaa likaantumisongelmia sellunvalmistusprosessin eri vaiheissa. Tämän vuoksi päätettiin tehdä kirjallisuusselvitys oksaalihapon ja kalsiumoksalaatin alkuperästä, määrästä ja käyttäytymisestä sellunvalmistusprosessissa. Erityistä huomiota on pyritty kiinnittämään niihin likaantumisongelmiin, joita kalsiumoksalaatin saostuminen on aiheuttanut prosessin eri vaiheissa. Sulfaattiprosessin lisäksi on pyritty kartoittamaan muitakin kalsiumoksalaatin kemiallisessa puunjalostusteollisuudessa aiheuttamia ongelmia.

Tiedetään, että oksaalihappoa tulee prosessiin puun mukana, ja lisäksi sitä syntyy hajoamistuotteena keitossa ja valkaisuissa. Perinteisessä kloorikemikaaleilla tapahtuvassa valkaisuissa syntyvistä oksaalihapon määrästä löytyi tietoja kirjallisuudesta. Sensijaan TCF-sekvensseissä syntyvän oksaalihapon määrästä ei löytynyt tutkimustuloksia. Tämän vuoksi päätettiin tutkia, missä vaiheissa ja millaisia määriä oksaalihappoa syntyy TCF-valkaisuissa. Tätä varten määritettiin oksaalihappopitoisuuksia laboratoriovalkaisujen eri vaiheiden suodoksista.

Myös TCF-valkaisun suodoksilla tehtyjen haihdutuskokeiden yhteydessä (seloste no 2183) otetuista suodosnäytteistä määritettiin oksaalihappopitoisuudet. Analyysitulosten ja tehtaan antamien virtaustietojen perusteella arvioitiin, minkä verran oksaalihappoa suodokset sisältävät sellutonnia kohden laskettuna. Eri vaiheissa syntyvän oksaalihapon määrän tutkiminen tehdasnäytteistä on hankalaa, sillä tehtailla valkaisu-suodoksia kierrätetään.

2 KEMIAA

Oksaalihappo on aineenvaihdunnan lopputuote, joten sitä on luonnostaan kasveissa ja eläimissä. Esimerkkejä runsaasti oksaalihappoa sisältävistä kasveista ovat ketunleipä ja raparperi. Eläinkunnasta taas voidaan todeta, että esimerkiksi munuaiskivien pääkomponentti on kalsiumoksalaatti /1/.

Oksaalihappo, systemaattiselta nimeltään etaanidihappo, on yksinkertaisin dikarbonsyilihapoista. Sen kaava on $\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$. Oksaalihappo on kahdenarvoinen happo, joten se dissosioituu kahdessa vaiheessa. Sen happovakiot ovat $\text{pK}_{\text{a}1} = 1,23$ ja $\text{pK}_{\text{a}2} = 4,19$. Oksaalihappo itse liukenee suhteellisen hyvin veteen, n. 1 mol/l.

Oksaalihappo on selluprosessin kannalta ongelmallinen siksi, että sen kalsiumsuola (CaC_2O_4) on erittäin niukkaliukoinen. Taulukossa 1 on esitetty muutamien oksaali-hapon suolojen liukoisuuksia veteen eri lämpötiloissa. Niukkaliukoisin suoloista on kalsiumoksalaatti. Sen liukoisuustulo on $1,78 \cdot 10^{-9}$ (0,0054 g/l puhtaaseen veteen). Kalsiumoksalaatin liukoisuus riippuu lämpötilasta, pH:sta ja muista läsnäolevista alkuaineista. Kalsiumoksalaattia voi saostua missä tahansa pH:ssa, joka on arvon 2 yläpuolella.

Table 1. Solubility of calcium, magnesium, manganese and sodium oxalate in water at varying temperature /2/.

Temperature °C	Solubility in water, g/l				
	CaC_2O_4	MgC_2O_4	MnC_2O_4 dihydrate	MnC_2O_4 trihydrate	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
20	0,0066		0,285		33,0
25	0,0063	0,345 0,417	0,308 0,312	0,582 0,669	34,8
30	0,00827		0,335	0,769	36,7
36		0,32	0,369		
37	0,00711				
50	0,0095				43,7
65	0,0120				
80					54,0
92		0,40			
95	0,0140 0,0145				
100					61,0

Kalsiumoksalaatin liukoisuus suolaliuoksiin on suurempi kuin sen liukoisuus puhtaaseen veteen. Esimerkiksi NaCl :n, KCl :n ja Na_2SO_4 :n läsnäolo nostaa kalsiumoksalaatin liukoisuutta. Lämpötilassa 50 °C on kalsiumoksalaatin liukoisuus veteen 9,6 mg/l. Jos liuoksessa on natriumsulfaattia 3 g/l, on kalsiumoksalaatin liukoisuus samassa lämpötilassa 25,0 mg/l ja jos natriumsulfaattia on 40 g/l, liukenee kalsiumoksalaattia 84,3 mg/l /3, s. 1007/.

Oksaalihappo voi toimia kompleksinmuodostajana /4/. Sitä on kokeiltu esimerkiksi sellunvalkaisun otsonivaihetta edeltävään metallinpoistoon, jossa se voisi toimia EDTA:ta korvaavana tai täydentävänä kemikaalina /5/. Ainakin alumiini- (Al^{3+}) ja

rautaionit (Fe^{3+}) muodostavat oksalaatti-ionin kanssa voimakkaan liukoisen kompleksin, joten raudan tai alumiinin läsnäolo vaikuttaa oksalaattien liukoisuuteen /4, 6/.

Yleensä kaikissa sellunvalmistusprosessin eri vaiheissa kulkeutuu virtojen mukana kalsiumia. Oksalaatin ohella tästä kalsiumista kilpailevia vastaioneja ovat sulfaatti ja karbonaatti. Näistä kolmesta yhdisteestä on kalsiumoksalaatin vesiliukoisuus pienin, mutta kalsiumkarbonaatin liukoisuus on samaa suuruusluokkaa. Huoneen lämpötilassa on CaC_2O_4 :n liukoisuus veteen 6,3 mg/l (0,05 mmol/l) ja CaCO_3 :n liukoisuus on 13 mg/l (0,13 mmol/l) ja CaSO_4 :n liukoisuus 2,1 g/l (15 mmol/l) /2/.

Korkeissa lämpötiloissa kalsiumoksalaatti hajoaa kalsiumkarbonaatiksi ja hiilimonoksidiksi. Hajoaminen alkaa n. 370 °C lämpötilassa ja se on kvantitatiivista n. 450-500 °C:n lämpötilassa /3/.

3 OKSALAATIN ALKUPERÄ SELLUPROSESSISSA

Sellutehtaalla mahdollisia oksaalihapon lähteitä ovat raaka-aineena käytetty puu sekä keitossa ja valkaisuissa tapahtuva ligniinin ja hiilihydraattien hajoaminen.

3.1 Raaka-aine ja keitto

Puun kuorella on oksalaattia kymmenen- tai jopa satakertaisesti muuhun puumatriisiin verrattuna (taulukko 2) /1/. Lisäksi puun kuoreen sekä puumatriisiin kudoksiin on kiinnittynyt kiteitä, joista suurin osa on kalsiumoksalaattia /7/. Kokopuuhakkeen käyttö lisää prosessiin tulevaa oksalaatin määrää /8/.

Table 2. Oxalate content of wood and bark /1/.

	Oxalic acid kg/t		Calcium kg/t	
	Bark	Wood	Bark	Wood
Hardwood	9-15	0,1-0,3	4-5	0,3-0,6
Softwood	4-10	0,1-0,4	1-5	0,3-0,5

Keitossa syntynyt sekä keitossa puusta liennut oksaalihappo päätyvät mustalipeään. Niemelä /9/ on tunnistanut kvalitatiivisesti oksaalihapon erääksi koivumustalipeästä löytyväksi yhdisteeksi. Löwendahl et al. /10/ ovat selvittäneet myös mustalipeän sisältämän oksaalihapon määrää. Heidän mukaansa mäntymustalipeässä, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 18 %, oli oksaalihappoa 10 g/100 kg mustalipeää. Tämä tekee n. 560 mg oksaalihappoa mustalipeän kuiva-ainekiloa kohden laskettuna. Massatonna kohden laskettuna tämä tekisi 890 g/ADt, jos oletetaan, että sellun valmistuksessa syntyy mustalipeän kuiva-ainetta 1600 kg/ADt.

Krasowskin et al. /1/ mukaan puussa on oksaalihappoa 0,1-0,4 kg/t puuta ja pestyssä ruskeassa massassa on oksaalihappoa 0,1-0,6 kg/t massaa. Näin 40-80 % siitä

oksaalihaposta, jonka laskettiin olleen puussa, on poistunut keiton aikana. Puusta tulee oksaalihapoa keittoon korkeintaan noin kilo massatonna kohden.

3.2 Happidelignifiointi ja valkaisu

Krasowski et al. /1/ määrittivät oksaalihapoa myös tehdasnäytteistä ja totesivat, että sen määrä kasvaa valkaisussa. He eivät kuitenkaan pystyneet varmasti sanomaan, johtuiko nousu siitä, että oksaalihapoa oli syntynyt lisää vai siitä, että sitä oli rikastunut suodoksiin kierrätyksen johdosta. Tämän vuoksi he tekivät myös laboratorio-tutkimuksen valkaisuista ja totesivat, että perinteisissä CEDED- ja CEHD-sekvensseissä syntyi oksaalihapoa 0,8-1,0 kg massatonna kohden.

Dikarboksyylihapot syntyvät sellunvalmistusprosessissa pääosin ligniinin hajoamistuotteina, mutta myös selluloosan ja ksylaanin hajoamistuotteina saattaa syntyä pieniä määriä omena-, glyseraari- ja oksaalihapoa /11,12/. Ligniinistä syntyy oksaalihapoa tai muita dikarboksyylihappoja niissä tapauksissa, kun hapettava valkaisukemikaali hajoittaa ligniinin aromaattisen renkaan. Perinteisissä klooraussekvensseissä käytettyjä hapettavia kemikaaleja ovat kloori, hypokloriitti ja klooridioksidi. Ehdotus oksaalihapon muodostumisen eri vaiheiksi on esitetty kuvassa 1.

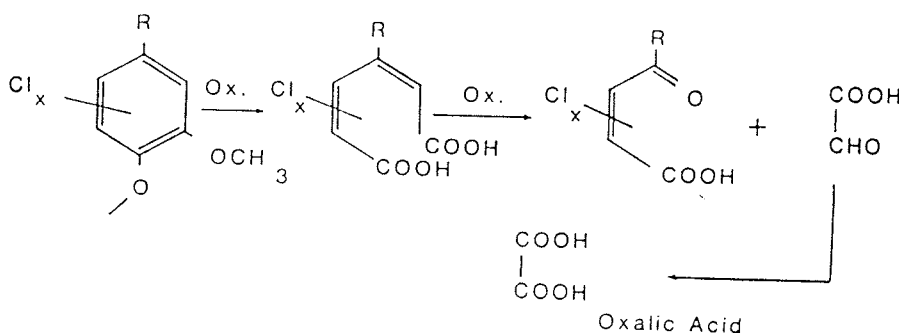


Fig. 1. Formation of oxalic acid from lignin /1/.

Oksaalihapon muodostuminen selluloosasta vähentää selluloosan keskimääräistä moolimassaa. Tällöin hajoaminen voitaisiin huomata massan viskositeetin laskuna.

Krasowskin et al. /1/ laboriomiittakaavaisissa tutkimuksissa havaittiin, että kloorivalkaisussa syntyvän oksaalihapon määrään vaikutti eniten massasta poistetun ligniinin määrä. Hapettavan kemikaalin konsentraatiolla ja reaktiolämpötilalla ei ollut vaikutusta syntyvään oksaalihappomäärään. Myöskään massan viskositeetin muutoksilla ei ollut vaikutusta oksaalihapon syntymiseen. Tämä viittaa siihen, että kloorivalkaisussa syntyvä oksaalihapo on peräisin pääosin ligniinin hapettumisesta ja selluloosan hapettuminen on oksaalihapon lähteenä toissijainen reaktio.

Pfister ja Sjöström /11,12,13,14,15,16/ ovat tutkineet eri valkaisu vaiheissa syntyviä pienimolekyylisiä orgaanisia aineosia käyttäen kaasukromatografiaa ja massaspektrometriaa. He tutkivat sekvenssejä CEH ja OCE. He löysivät eri vaiheiden suodoksista vaihtelevia määriä dikarboksyylihappoja. Yksi näistä oli oksaalihappo. Kloorausvaiheessa syntyi oksaalihappoa 0,13 kg massatonna kohden, sitä seuraavassa alkalisessa uutossa 0,59 kg massatonna kohden ja hypokloriittivaiheessa 0,16 kg massatonna kohden. CEH-sekvenssissä suodoksista löytyy siis oksaalihappoa yhteensä 0,88 kg massatonna kohden. Määrä on lähes sama kuin Krasowskin julkaisema.

Scholander et al. /17/ ovat tunnistaneet oksaalihapon happidelignifiointivaiheen suodoksesta. He eivät kuitenkaan ole yrittäneet määrittää oksaalihapon määrää. Sensijaan Pfister ja Sjöström /12/ ovat julkaisseet arvion myös happidelignifioinnissa syntyvän oksaalihapon määrästä. Tässä tutkimuksessa tehty happivaihe on ollut varsin raju: paine 900 kPa, lämpötila 110 °C, aika 45 min ja NaOH-annos 2,8 %. Lähtömassa on ollut mäntysulfaattimassaa ja sen kappaluku on happivaiheessa pudonnut arvosta 37,5 arvoon 13,7. Kappareduktio on siis ollut n. 60 % ja saanto 96,8 % /13/. Oksaalihappoa syntyi 1,09 kg valkaisuamatonta massatonna kohden.

Pfisterin ja Sjöströmin /16/ tutkimuksessa syntyi happivaiheen jälkeisessä kloorausvaiheessa oksaalihappoa 0,04 kg massatonna kohden ja sitä seuraavassa alkali-vaiheessa 0,20 kg massatonna kohden.

Table 3. Oxalic acid in filtrates of CEH and OCE sequences. (Pfister and Sjöström) /12,13,14,15,16/.

Sequence CEH	Oxalic acid kg/t pulp	Sequence OCE	Oxalic acid kg/t pulp
C	0,13	O	1,09
E	0,59	C	0,04
H	0,16	E	0,20
Total	0,88	Total	1,33

Oksaalihapon syntymisestä peroksidi ja otsonivaiheissa ei löydetty sellaisia tutkimustuloksia, joissa olisi julkaistu syntyvän oksaalihapon määriä. On kuitenkin olemassa tuloksia, joiden mukaan ligniinin malliaineilla on syntynyt oksaalihappoa, kun sitä on käsitelty otsonilla /17, 18, 19/.

4 RAPORTOIDUT LIKAANTUMISONGELMAT

Saostuvan kalsiumoksalaatin aiheuttamista likaantumisongelmista paperi- ja selluteollisuudessa löytyy useita mainintoja. Sellutehtaassa kalsiumoksalaattikerrostumia on löydetty erityisesti haihduttamolta, keittämöltä ja valkaisimolta /1, 20/. Yleensä keittämöllä ja haihduttamolla esiintyy kuitenkin enemmän kalsiumkarbonaatti- kuin kalsiumoksalaattikerrostumia.

Myös siistausprosessissa, jossa kierrätyspaperin mukana tulee prosessiin runsaasti kalsiumia, esiintyy kalsiumin, pääasiassa kalsiumkarbonaatin, aiheuttamaa likaantumista.

Likakerroksia esiintyy pumpuissa, sihdeissä, pesureissa ja puhdistimissa. Siistausprosessissakin toinen likakerrostumissa esiintyvä yhdiste on kalsiumoksalaatti. Kalsiumkarbonaattikerrostumia syntyy lähinnä korkeassa pH:ssa. Sensijaan kalsiumoksalaattia voi saostua missä tahansa pH:ssa arvon pH 2 yläpuolella /21/.

4.1 Keitto

Keittämöllä on raportoitu saostumista, joita on muodostunut keittimen lämmönvaihtimiin. Pääosaksi nämä likakerrostumat koostuvat kalsiumkarbonaatista, mutta myös kalsiumoksalaattikerrostumia on löydetty /22/.

Kalsiumia tulee keittämölle puun ja valkoliipeän mukana. Oksaalihappoa tulee puun mukana ja lisäksi sitä saattaa syntyä keittoreaktioiden sivutuotteena.

4.2 Valkaisu

Kalsiumoksalaatin saostumista voi tapahtua hapettavien valkaisuvaiheiden ympärillä, luultavasti siksi, että oksaalihappoa syntyy ligniinin ja hiilihydraattien hapettumisen sivutuotteena. Kun kalsiumkarbonaattia sisältävän prosessiveden pH laskee, liukenee osa kalsiumista. Jos läsnä on oksalaatti-ioni, liuennut kalsiumioni saostuu uudelleen kalsiumoksalaattina /21/. Saostuminen voi tapahtua kuitujen pinnoille tai saostunut kalsiumoksalaatti voi tukkia pesureiden viirat ja näin heikentää pesutulosta /1/. Keinot välttää kalsiumoksalaattisaostumia keskittyvät kalsiumpitoisuuden pitämiseen mahdollisimman alhaisena (30).

Näyttää siltä, että TCF-valkaisussa pääosa oksalaatista tulee alkalisista suodoksista /23/. Happamat metallinpoistovaiheiden suodokset taas sisältävät runsaasti kalsiumia. Kun nämä suodokset yhdistetään ylittyy kalsiumoksalaatin liukoisuusraja.

4.3 Haihduttamo

4.3.1 Sulfiittihaihduttamo

Sulfiittihaihduttamolla on raportoitu puhtaasti kalsiumoksalaatin aiheuttamista likaantumisongelmista /6/. Kerrostumien syntyyn vaikuttaa kalsium- ja oksalaatti-ionien konsentraatiot, sekä sellaiset läsnäolevat aineet, jotka voivat muodostaa kompleksin joko kalsiumin tai oksalaatin kanssa. Keinoja kalsiumoksalaattikerrostumien torjumiseksi ovat kompleksimuodostajat, jotka sitovat kalsium- tai oksalaatti-ionin, tai kalsiumin tai oksalaatin poistaminen saostamalla tai ionivaihdolla.

Eräällä ruotsalaisella sulfiittiselutehtaalla kehiteltiin menetelmä, jossa haihduttamon likaantumisongelmien torjunnassa käytetään hyväksi oksalaatti-ionin taipumusta muodostaa liukoisia komplekseja rauta- ja alumiini-ionien kanssa. Käytännön syistä tehtaalla oli valittu alumiini. Sen lisääminen sulfiittiliemeen nostaa kalsiumoksalaatin liukoi-

suutta pH:n 6 alapuolella (kuva 2). Kalsiumoksalaatin liukoisuus sulfiittijätelipeään on minimissään pH:n ollessa 3. Ilman alumiinilisäystä kalsiumoksalaatin liukoisuus on $10^{-3,5}$ mol/l, joka vastaa pitoisuutta 28 mg oksalaattia litrassa. Alumiinin läsnäollessa liukoisuusraja kasvaa arvoon $10^{-2,6}$ mol/l, joka vastaa pitoisuutta 220 mg/l /6/.

4.3.2 Mustalipeähaihduttamo

Mustalipeähaihduttamoilla pääasiallinen kalsiumin aiheuttama likaantumisongelma on kalsiumkarbonaattikerrostumien syntyminen. Niiden syntymekanismi on monimutkaisempi kuin puhdas liukoisuusongelma ja joissakin tapauksissa voi oksalaatti-ionilla olla osuutta kerrostumien syntymiseen /24, 25/.

Lämpöpinnoille syntyvät kalsiumkarbonaattikerrostumat ovat peräisin niiden välittömässä läheisyydessä saostuneesta kalsiumkarbonaatista. Mustalipeässä jo valmiiksi saostuneena oleva kalsiumkarbonaatti taas on hyvin pysyvää eikä juurikaan likaa lämpöpintoja. Näin likaamistaipumukseen vaikuttaa vain se osa kalsiumista, joka on liukoissa muodossa tai voi haihdutuksen edistyessä muuttua liukoiseen muotoon. Likaantuminen voidaan saada aikaan lisäämällä mustalipeään kalsiumyhdisteitä kuten kalsiumkloridia, -asetaattia, -hydroksidia tai -oksalaattia /26/.

Mustalipeässä on huomattavasti enemmän kalsiumia kuin kalsiumkarbonaatin liukoisuuden perusteella voitaisiin olettaa. Tämä johtuu siitä, että osa kalsiumista on sitoutuneena ligniinin kanssa orgaanisiksi komplekseiksi. Kalsiumkomplekseja voivat muodostaa sellaiset ligniinin rakenteet, joissa aromaattisessa renkaassa on kaksi ortoasemassa olevaa hydroksyyli ryhmää. Osa orgaanisista kalsiumkomplekseista on termisesti epästabiileja. Kun lämpötila nousee yli tietyn rajan, kompleksit hajoavat ja vapauttavat kalsiumionin. Vapautunut kalsium reagoi nopeasti karbonaatin kanssa, ja syntynyt kalsiumkarbonaatti saostuu /26, 27/.

On todettu, että liukenemattoman kalsiumoksalaatin lisääminen mustalipeään lisää kalsiumkarbonaattikerrostumien syntymistä. Kalsiumoksalaatti on alkalisissa oloissa niukkaliukoinen, mutta lämpötilan kasvaessa sen liukoisuus kasvaa. Korkeissa lämpötiloissa liukeneva kalsiumoksalaatti vapauttaa kalsiumia saostumaan kalsiumkarbonaattikerrostumiksi /28/.

Suomalaisilla sellutehtailla kalsiumpohjaiset saostumisongelmat ovat tähän mennessä olleet melko harvinaisia /29/. Sensijaan pohjois-amerikkalaisilla tehtailla niitä esiintyy.

Jos vesikierrot suljetaan siten, että valkaisu-jätevedet viedään mustalipeähaihduttamolle, kulkeutuu niiden mukana haihduttamolle lisää kalsiumia ja oksalaattia. Tällä hetkellä ei vielä pystytä varmuudella sanomaan nostavatko valkaisu-suodokset mustalipeän oksalaattipitoisuutta niin paljon, että tämä aiheuttasi ongelmia.

Jo nyt ne tehtaot, joilla on käytössä happivaihe, ajavat vaiheen suodokset vastavirta-pesuun siten, että niiden sisältämät ainesosat päätyvät mustalipeähaihduttamolle. Kirjallisuuden perusteella happidelignifioinnissa syntyy oksaalihappoa noin kilo

sellutonnin kohden. Kuitenkaan tehtaat eivät ole raportoineet, että happivaiheen suodosten käyttö pesussa olisi lisännyt haihduttamon likaantumista, joten pelkän oksalaatin lisääminen ei näyttäisi lisäävän haihduttamon likaantumista.

5 VALKAISUSUODOSTEN ANALYSOINTI

TCF-valkaisun eri vaiheissa syntyvän oksaalihapon määrän arvioimiseksi analysoitiin erilaisia valkaisu-suodoksia. Analysointi tehtiin ionikromatografilla liitteen 1 mukaisesti. Suurin osa suodoksista oli peräisin laboratoriovalkaisuista, joissa sellu on jokaisen valkaisu-vaiheen jälkeen pesty ionivaihdetulla vedellä. Analysoitu suodos on otettu kunkin valkaisu-vaiheen jälkeen suoraan valkaisu-vaiheen sakeudessa olevasta sellusulpusta, tai joissakin tapauksissa vaiheen jälkeen 5 %:n sakeuteen laimennetusta sulpusta.

Oksalaattipitoisuudet määritettiin myös TCF-valkaisua käyttävän tehtaan suodoksissa sekä valkaisu-vaiheiden vesifaasissa.

5.1 Laboratoriovalkaisujen suodokset

Eri valkaisu-vaiheissa syntyvän oksaalihapon määrien selvittämiseksi analysoitiin erilaisten laboratoriovalkaisujen suodoksia. Tehtäessä laboratoriovalkaisua käytetään laimennusvetenä tislattua/ionivaihdettua vettä. Lisäksi sellu pestään eri vaiheiden välillä ionivaihdetulla vedellä. Näin oksalaatti ei pääse rikastumaan suodoksiin. Varmoja voidaan olla ainakin siitä, että kunkin vaiheen suodoksesta löydettävä oksaalihappomäärä on tullut suodokseen juuri nimenomaisessa valkaisu-vaiheessa. Sensijaan ei olla varmoja siitä, onko oksalaatti myös syntynyt nimenomaisessa vaiheessa, vai onko se muodostuessaan adsorboitunut kuidun pintaan ja peseytyy ulos vasta siinä vaiheessa, jonka suodoksesta se löydetään.

Analysoidut laboratoriosuodokset olivat peräisin Keskuslaboratorion Massatekniikan-osastolla tehdyistä koevalkaisuista. Osassa valkaisu-vaiheista sulppu on ennen suodoksenäytteen ottamista laimennettu 5 %:n sakeuteen. Osassa suodokset on otettu valkaisu-vaiheen jälkeen siinä sakeudessa, jossa vaihe on tehty.

Kaikkien sekvenssien eri vaiheiden suodosten oksalaattipitoisuudet sekä oksalaattimäärät sellutonnin kohden laskettuna on esitetty liitteessä 2. Seuraavassa esitetään huomioita tuloksista.

5.1.1 Happivaiheet

Kun kappalukuun 17,7 keitettyä sellua delignifioitiin hapella kappalukuun 7,4, oksalaattia muodostui 1040 g/BDt (sarja 1 liitteessä 2).

Kaksivaiheisen happidelignifioinnin jälkimmäisessä vaiheessa, jossa kappaluku on aleni tasolta 15,5-17,0 tasolle n. 9,5, suodoksessa olevan oksalaatin määrä vaihteli välillä 550-750 g/BDt. (Sarjat 2-3 liitteessä 2).

5.1.2 Peroksidivaiheet

Kun peroksidivaiheeseen, joka on TCF-valkaisun ensimmäisenä vaiheena, tulevan sellun kappaluku on ollut 9,5-10,5, suodoksista löytyi oksalaattia 300-530 g/BDt (sarjat 3, 5, 7 liitteessä 2).

TCF-valkaisun viimeisenä vaiheena olevassa peroksidivaiheessa muodostuu ilmeisesti suhteellisen vähän oksalaattia (noin 50 g/BDt sarjoissa 3, 8 ja 9). Selvän poikkeuksen muodostaa peroksidivaiheet, jotka seuraavat otsonivaihetta ilman välissä olevaa alkaliuuttoa. Tällaisessa tapauksessa muodostuvan oksalaatin määrä voi nousta 1000 g:aan sellutonna kohden (sarja 7). Jo neutralointi otsonoinnin jälkeen, mikä tapahtuu Z/Q-vaiheessa, kasvattaa oksalaatin määrää tämän vaiheen suodoksessa ja pienentää sitä seuraavan peroksidivaiheen suodoksessa (sarja 5). Jos peroksidin kulutus jostain syystä kasvaa hyvin suureksi, voi myös oksalaattia muodostua poikkeuksellisen paljon (sarja 6).

5.1.3 Otsonivaihe

TCF-valkaisussa otsonin vaikutuksesta syntyvä oksalaatti näyttää tyypillisesti poistuvan vasta vaihetta seuraavassa alkalisessa vaiheessa. Tämä näkyy selvästi taulukosta 4. Jo pH:n nosto otsonivaihetta seuraavassa Q-vaiheessa (pH 4,4) näyttäisi olevan riittävä oksalaatin poistamiseksi (sarja 5 liitteessä 2). Myös TCF-sekvensseissä välittömästi otsonivaihetta seuraavien peroksidivaiheiden suodosten korkeat oksalaattipitoisuudet (sarjat 5-7 liitteessä 2) ovat mitä ilmeisimmin otsonivaiheen aiheuttamia.

Kuten taulukossa 4 esitetyt tulokset osoittavat, oksalaatin määrä kasvaa otsoniannoksen kasvaessa. Annoksen kasvaessa suurempi osa muodostuvasta oksalaatista joutuu jo otsonivaiheen suodokseen.

Table 4. Oxalate in laboratory ozone bleaching filtrates.

	Charge %	Consumption %	C2O4 g/ADt	
Kappa number			7,4	9.6
Z	0.25	0.2	83	115
E			290	248
Total			373	363
Z	0.75	0.6	183	232
E			498	484
Total			680	717
Z	1.25	0.8	578	654
E			472	440
Total			1049	1094

5.1.4 Peroksohapot, molybdeenivusteinen peroksidivaihe

Caron hapolla ja peroksietikkahapolla suoritetuissa valkaisu vaiheissa on toisessa koesarjassa (sarja 4) muodostunut oksalaattia n. 200 g/BDt ja toisessa sarjassa (sarja 8) Caron hapolla vain 20-70 g/BDt. Ero selittynee osittain alhaisemmalla kappaluvulla jälkimmäisessä tapauksessa (6,0 vs 10,1) osittain katalyyttien vaikutuksella. Myös molybdeenivusteisessa peroksidivaiheessa oksalaattia on muodostunut vain noin 20 g/BDt, kun vaiheeseen tulevan sellun kappaluku on ollut n. 6 (sarja 9).

5.1.5 ECF- ja TCF-sekvenssin vertailu

Taulukossa 5 on verrattu ECF- ja TCF-sekvenssien (P-Z-E-P) eri vaiheiden suodoksista määritettyjä oksalaatin määriä. Molemmissa sekvensseissä oksalaattia näyttäisi muodostuvan noin 1 kg/BDt, ECF-sekvenssissä vähän alle ja TCF-sekvenssissä vähän yli. ECF-sekvenssissä eniten oksalaattia oli D0-vaiheen suodoksessa ja TCF-sekvenssissä otsonivaihe näyttäisi muodostavan sitä eniten.

Table 5. Oxalate formation in ECF and ozone sequences.
Laboratory bleaching filtrates.

	Kappa number	C2O4 g/BDt
Oxygen bleached	9.4	549
Sequence D0-E1-D1-E2-D2		
D0	5.3	472
E1	4.1	169
D1	1.1	164
E2	0.9	95
D2	0.6	34
Total		934
Sequence P1-Z-E-P2		
P1	6.0	308
Z	2.9	223
E	1.5	656
P2	1.2	50
Total		1237

5.2 Tehdassuodokset

Tutkittaessa otsonisekvenssiin perustuvan TCF-valkaisun suodosten haihdutusta määritettiin valkaisu-suodosten oksalaattipitoisuudet. Haihdutuskokeita koskevasta raportista (KCL seloste no 2183) /23/ on otettu tulokset oheiseen taulukkoon 6. Siitä näkyy, että oksalaatin määrä oli sama, 1,6-1,8 kg/ADt, eri kokeiden aikana. Kokeet kattoivat tehtaan TCF-jaksot noin neljän kuukauden ajalta. Noin 3/4 oksalaatista löytyi alkalista suodoksesta, johon pääosa TCF-sekvenssissä liuenneista aineista joutuu.

Samasta tehtaasta kerättiin myöhemmin näytteet TCF-sekvenssin erivaiheista vaiheiden sisäisestä vesifaasista. Näytteet olivat kokoomanäytteitä kolmesta noin 3 tunnin välein otetusta näytteestä. Näiden näytteiden pitoisuuksista pyrittiin arvioimaan kussakin vaiheessa muodostuneen oksalaatin määrä ottaen huomioon tehtaan vesikierron ja olettaen, että vaiheen jälkeiseen pesuun tulevan sellun ja pesuun käytettyjen suodosten mukana tuleva oksalaatti käyttäytyy pesussa tietyllä tavalla. Sellun mukana tulevasta oksalaatista oletettiin 80 % joutuvan pesusuodokseen ja pesuun käytettyjen suodosten mukana tulleesta 30 %.

Table 6. Oxalate in bleach plant filtrates. Mill samples of ozone TCF bleach plant.

Trial	Oxalate	
	mg/l	g/ADt
Open wash filtrate		
Trial 4, SW	23	191
Trial 6, SW	17	136
Trial 8, SW	22	163
Trial 5, HW	46	363
Trial 7, HW	10	88
Q-stage filtrate		
Trial 4, SW	20	180
Trial 6, SW	18	144
Trial 8, SW	23	191
Trial 5, HW	21	202
Trial 7, HW	10	104
Alkaline filtrate		
Trial 1, SW	165	1221
Trial 4, SW	129	1238
Trial 6, SW	151	1540
Trial 8, SW	137	1274
Trial 3, HW	145	1305
Trial 5, HW	129	1161
Trial 7, HW	155	1612
Total		
Trial 4, SW		1609
Trial 6, SW		1820
Trial 8, SW		1628
Trial 5, HW		1726
Trial 7, HW		1804

Table 7. Formation of oxalate in bleaching stages with oxygen chemicals. Calculated from concentrations in stages simulating the water circulation of the bleach plant.

Stage	Oxalate	
	mg/l	Formed kg/ADt
O ₂	400	abt. 0.9
EO	140	abt. 0.6
P	80	abt. 0.1
Z	90	abt. 0.6

Samalla kertaa otettiin näytteet myös tehtaan happireaktorista poistuvasta sellusta.

Taulukossa 7 on esitetty oksalaattipitoisuudet reaktoreissa ja niistä arvioidut muodostumismäärät. Tulokset sopivat varsin hyvin yhteen laboratoriokokeiden tulosten kanssa. Niiden mukaan oksalaattia muodostuisi pääasiassa happi- ja otsonivaiheissa. Näihin verrattuna muodostuminen olisi peroksidivaiheissa merkittävästi vähäisempää.

Määrittämällä erikseen happireaktorin liuosfaasin ja kuitufaasin oksalaattipitoisuus tultiin tulokseen, että kaikki määritetystä oksalaatista happivaiheessa oli sen liuosfaasissa. Toisaalta KCL:n jäännösligniinitutkimusten yhteydessä on kuitujen hydrolysoinnissa saatu kalsiumoksalattia, mikä viittaa siihen, että sitä kulkee mahdollisesti kuitujen sisällä keitosta happidelignifiointiin ja edelleen valkaisuun.

6 MUSTALIPEÄ

Oksalaatti määritettiin valikoiduista mustalipeistä, jotka oli kerätty Suomen sellutehtaiden vierasainepitoisuuksien kartoituksen yhteydessä (KCL-seloste valmisteilla). Lipeitä valittaessa oli tavoitteena saada tietoa myös mahdollisesta erosta oksalaattipitoisuudessa, jos tehtaalla on happidelignifiointi tai ei. Määritykset tehtiin suoraan laimennetuista mustalipeistä ionikromatografisesti. Siten tulokset kertovat vain mustalipeissä liuenneena olevan oksalaatin määrän.

Tulokset on esitetty taulukossa 8. Löydetty oksalaattimäärät vaihtelivat välillä 2.5 - 5 kg/ADt, mikä on enemmän kuin edellä esitetyn kirjallisuusselvityksen perusteella olisi ollut odotettavissa. Näytteet, jotka on otettu samassa tehtaassa ennen happidelignifioinnin käyttöönottoa ja sen jälkeen, eivät eronneet toisistaan merkittävästi. Toisaalta tehtaassa C, jossa on happidelignifiointi, mustalipeässä on selvästi enemmän oksalaattia kuin tehtaassa B, jossa ei happidelignifiointia ole. Viimeksi mainittujen välinen ero voi kyllä johtua muistakin tehdaskohtaisista tekijöistä. Siten happivalkaisun vaikutuksesta mustalipeän oksalaattipitoisuuteen ei näiden analyysien perusteella voida sanoa mitään varmaa.

Pitoisuuksina määritetty oksalaatti vaihteli välillä 250-500 mg/l mustalipeää. Samoissa mustalipeissä oli kalsiumia 13-35 mg/l. Pitoisuuksien vertailu osoittaa, että oksalaatin pitää esiintyä mustalipeässä suurimmaksi osaksi, jollei kokonaan, muuna kuin kalsiumoksalaattina.

Table 8. Oxalate in weak black liquor. Mill samples.

Mill	Wood	Oxygen delign.	Dry solids		Calcium mg/l	Oxalate		
			%	t/ADt		mg/l	g/kg ka	kg/ADt
A	HW	Before install.	13.4	1.39	28	240	1.9	2.7
A	HW	After install.	13.9	1.49	24	264	2.0	3.0
B	HW	No	20.3	1.52	36	336	1.8	2.7
B	SW	No	18.5	1.88	17	323	1.9	3.5
C	HW	Yes	19.3	1.71	35	509	2.8	4.8
C	SW	Yes	18.9	1.96	18	413	2.3	4.6
D	SW	Yes	18.3	1.84	13	268	1.4	2.5

Tämä puolestaan merkitsisi, ettei pelkästään oksalaattipitoisuuden kasvu mustalipeässä lisäisi kalsiumoksalaatista johtuvaa haihdutinpintojen likaantumista. Tilanne voi kuitenkin olla oleellisesti toinen, jos mustalipeään viedään kalsiumoksalaattia, josta korkeassa lämpötilassa lämpöpintojen läheisyydessä voi liueta kalsiumia, joka sitten saostuu karbonaattina lämpöpinnalle. Ilmiötä on käsitelty KCL:n selosteessa 2166 /31/. Kalsiumoksalaatin saostumista tapahtuu TCF-valkaisun happamien suodosten ja alkalisten suodosten sekoituksessa, joista ensinmainitussa on runsaasti liuennutta kalsiumia ja jälkimmäisessä oksalaattia. Saostuminen tuli selvästi esille tutkittaessa näiden suodosten haihdutettavuutta (KCL seloste 2183) /23/.

7 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Kirjallisuustietojen perusteella oksalaattia tulisi selluprosessiin puun mukana 0,3-1 kg/ADt. Puun kuoren suuren oksalaattipitoisuuden perusteella huono kuorinta suurentaisi prosessiin tulevaa määrää. Happidelignifioinnissa oksalaattia voidaan arvioida syntyvän noin 1 kg/ADt. Samoin valkaisuissa, sekä ECF-sekvenssissä että TCF-sekvenssissä, syntyy oksalaattia n. 1 kg/ADt.

Oksalaattia näyttää muodostuvan happivaiheiden lisäksi eniten otsonivaiheessa. Peroksidivaiheissa muodostuva määrä on pienempi ainakin, jos vaiheeseen tulevan sellun kappaluku ei ole korkea eikä käytetä ylisuurta peroksidiannosta.

Mustalipeänäytteistä löydettiin liukoista oksalaattia 2,5-5 kg/ADt, mikä viittaa edellä mainittuja suurempiin määriin puun mukana, suurempaan muodostumiseen happidelignifioinnissa tai tunnistamattomaan lähteeseen.

Oksalaatin muodostuminen otsonisekvensseissä ei näytä merkittävästi poikkeavan siitä, mitä se on kloorikemikaaleihin perustuvissa sekvensseissä.

On todettu, että yhdistettäessä TCF-sekvenssin happamat, runsaasti liuennutta kalsiumia sisältävät ja alkaliset, runsaasti oksalaattia sisältävä suodokset, saostuu kalsiumoksalaaattia. Siten näiden suodosten sekoittumisesta saattaa olla seurauksena saostumia kuitulinjan laitteissa.

Tämän suppean selvityksen perusteella TCF-valkaisun suodosten kuiva-aineen yhdistäminen mustalipeään nostaisi viimeksi mainitun oksalaattipitoisuutta 20-40%. Siten oksalaattipitoisuuden kasvu mustalipeässä olisi suhteellisen pieni. Tiedetään, että kalsiumoksalaaatilla on osuutta kalsiumkarbonaattikerrostumien syntymiseen mustalipeähaihduttamalla. Tämän on arveltu johtuvan siitä, että korkeissa lämpötiloissa kalsiumoksalaaatti liukenee ja vapauttaa kalsiumia, joka sitten saostuu karbonaattina lämpöpinnoille. Mustalipeässä olevan oksalaatin määrä on paljon suurempi kuin siinä olevan kalsiumin määrä, minkä perusteella oksalaatti näyttäisi esiintyvän siellä vapaana ionina. Siten tässä arvioitu suhteellisen vähäinen oksalaattipitoisuuden kasvu sinänsä ei ilmeisesti aiheuttaisi radikaalia muutosta haihduttamon likaantumisen. Toisaalta, jos oksalaatti viedään mustalipeään kalsiumoksalaaattina kalsiumin vapautuminen tästä lämpöpintojen läheisyydessä ilmeisesti lisäisi likaantumista.

VIITTEET

1. *Krasowski, J. A., Marton, J.*, The formation of oxalic acid during bleaching of kraft pulp, *Journal of wood chemistry and technology* 3(1983):4, 445-458.
2. *Seidell, Linke*, Solubilities of inorganic and metalorganic compounds, Vol 1, Fourth edition, p. 557.
3. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Calcium, Teil B, Lieferung 3, p 996.
4. *Ringbom, A.*, Complexation in analytical chemistry, 1963, Interscience Publishers, p. 324.
5. *Chirat, C., Viardin, T. M., Lachenl, D.*, Protection of cellulose during ozone bleaching, *Paperi ja Puu* 75(1993):5, 338-342.
6. *Hultman, B., Nilsson, G., Sjöberg, S.*, Inhibition of calcium oxalate deposits in a sulfite mill by addition of aluminium sulfate, *Svensk Papperstidning* 84 (1981):12, R163-R168.
7. *Itoh, T., Kang, K. D.*, The occurrence of calcium oxalate crystals in the cell walls of the secondary phloem of taxodiaceae, *Holzforschung* 47(1993):6, 465-472.
8. *Marton, R., Amidon, T. E., Koepf, R.*, Origins of some problems in whole-three pulping, *Tappi J.* 59(1976):12, 107-112.
9. *Niemelä, K.*, Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor, *Teknillinen korkeakoulu, puukemian laboratorio*, 1990, Väitöskirja, 142.
10. *Löwendahl, L., Petersson, G., Samuelson, O.*, Formation of carboxylic acids by degradation of carbohydrates during kraft cooking of pine, *Tappi J.* 59(1976):9, 118-121.
11. *Pfister, K., Sjöström, E.*, Characterization of spent bleaching liquors, Part 2. Composition of material dissolved during chlorination (CEH sequence), *Paperi ja Puu* 61(1979):4a, 220-230.
12. *Pfister, K., Sjöström, E.*, Characterization of spent bleaching liquors, Part 5. Composition of material dissolved during oxygen-alkali delignification. *Paperi ja Puu* 61(1979):8, 525-528.
13. *Pfister, K., Sjöström, E.*, Characterization of spent bleaching liquors, Part 1. Ultra-filtration of effluents from conventional and oxygen bleaching sequences, *Svensk papperstidning*, 81(1978):6, 195-205.
14. *Pfister, K., Sjöström, E.*, Characterization of spent bleaching liquors, Part 3. Composition of material dissolved during alkali extraction (CEH sequence), *Paperi ja Puu* 61(1979):4, 367-370.
15. *Pfister, K., Sjöström, E.*, Characterization of spent bleaching liquors, Part 4. Composition of material dissolved during hypochlorite bleaching (CEH sequence), *Paperi ja Puu* 61(1979):6-7, 449-452.

16. *Pfister, K., Sjöström, E.*, Characterization of spent bleaching liquors, Part 6. Composition of material dissolved during chlorination and alkali extraction (OCE sequence), *Paperi ja Puu* 61(1979):10, 619-622.
17. *Scholander, E., Durst, W. B., Pearce G., Dence, C. W.*, The characterization of spent alkali/oxygen bleaching liquor, *Tappi J.*, 57(1974):3, 142-145.
18. *Holocher-Ertel, M., Fricko, P., Kratzl, K.*, Oxygen oxidations of lignins. Chemistry and Biochemistry of Wood-based Processes and Products. International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Stockholm, June 9-12, 1981, Vol 2, 83-89.
19. *Krazl, K., Claus, P., Reichel, G.*, Reactions of lignin and lignin model compounds with ozone, *Tappi J.*, 59 (1976):11, 86-87.
20. *Bergmann, B. E., Rying, S.*, Control of deposit formation and related problems in the bleach plant and pulp mill, *Tappi J.*, 58(1975):4, 147-151.
21. *Keselica, D. S.*, Scale control in the deinking process, *Tappi J.* 76(1993), 262-264.
22. *Windhager, R. H.*, An effective sequestrant for use in controlling digester scale, *Paper Trade Journal*, 157(1973):45, 42-44.
23. *Kuusio, M., Kottila, M., Pöllänen, T., Vähttilä, O.*, TCF-valkaisun suodosten haihduttaminen. ZEDIVAP-pilotkoheet. KCL seloste 2183. 1995.
24. *Lamy, E. J.*, Process changes reduce mill's concentrator fouling problems, *Pulp & Paper* 53(1979):14, 92-95.
25. *Harrison, R.*, New operational strategies for kraft evaporators can reduce scale, *Pulp & Paper* 54(1980):3, 156-159.
26. *Frederick, W. J., Grace, T. M.*, Preventing calcium carbonate scaling in black liquor evaporators, *Southern Pulp and Paper Manufacturer*, 42(1979):8, 22-24.
27. *Westervelt, H. H., Frederick, W. J., Malcolm, E. W., Easty, D. E.*, New evidence concerning the role of black liquor organics in calcium carbonate scale formation, *Tappi J.*, 65(1982):5, 179-180.
28. *Pulp and Paper Manufacture, Vol. 5, Alkaline Pulping*, 3rd ed., Ed. Grece, T. M., Leopold, B., Malcolm, E. W., Joint Textbook Committee of the Paper Industry, Canada 1989, p. 636.
29. *Timonen, T.*, Mustalipeähaihduttamojen likaantumis- ja tukkeutumisongelmat Suomen sulfaattiselluteollisuudessa, Teknillinen Korkeakoulu, Konetekniikan osasto, 1991, Diplomityö, 72 s.
30. *Ester, D.R.*, Reduction of Bleach Plant Deposits Yields Better Pulp, Less Downtime. *Pulp & Paper*, 68(1994):9, 135.
31. *Pöllänen, T.*, Vesikierroltaan suljettu sellutehdas. TCF-valkaisun suodosten vaikutus mustalipeän koostumukseen ja ominaisuuksiin. KCL seloste 2166, 1994.

OKSALAATIN MÄÄRITTÄMINEN

MÄÄRITELMÄT

Liuenneella oksalaatilla tarkoitetaan esitettävässä menetelmässä sitä oksalaattipitoisuutta, jonka ionikromatografinen määrittäminen (IC) antaa suoraan liuoksesta tehtynä. **Kokonaisoksalaatilla** tarkoitetaan vastaavasti sitä oksalaattipitoisuutta, jonka ionikromatografinen määrittäminen antaa, kun näyte on ensin tehty happamaksi (pH=2).

TYÖN SUORITUS

Oksalaatti määritettiin suuren erotuskyvyn ionikromatografialla (HPIC), joka on eräs nestekromatografian muoto. Erotusmekanismi perustuu anionien erilaiseen affiniteettiin kolonnimateriaalina käytettyyn heikkoon anioininvaihtimeen. Kaavio näytteen esikäsittelystä ja kromatografiset ajo-olosuhteet on esitetty liitteessä 1.

NÄYTTEEN KÄSITTELY

Liukoinen oksalaatti: Näyteliuos laimennettiin tarpeen vaatiessa vedellä. Laimennuskerroin (LK) voi olla näytteen alkuperästä riippuen 0 - 200. Suodatuksen jälkeen oksalaatti erotettiin ionikromatografisesti isokraattisella ajolla käyttäen tunnistamiseen johtokykydetektointia.

Kokonaisoksalaatti: Näyteliuos laimennettiin vedellä (LK= 200), jonka jälkeen se tehtiin happamaksi (pH=2) 1N suolahapolla, suodatettiin ja lopuksi liuennut oksalaatti määritettiin ionikromatografisesti kuten edellä.

Massanäyte sulputettiin veteen noin 5 % sakeuteen. Sulpun pH laskettiin 2:een 1N suolahapolla hyvin sekoittaen. Suodatettu massa pestiin vedellä. Suodos ja pesuvedet yhdistettiin ja liuennut oksalaatti määritettiin ionikromatografisesti kuten edellä. Kiinteä näyte liuotettiin veteen ja tehtiin happamaksi (pH=2) 1N suolahapolla, suodatettiin ja liuennut oksalaatti määritettiin ionikromatografisesti kuten edellä.

KROMATOGRAFISET OLOSUHTEET

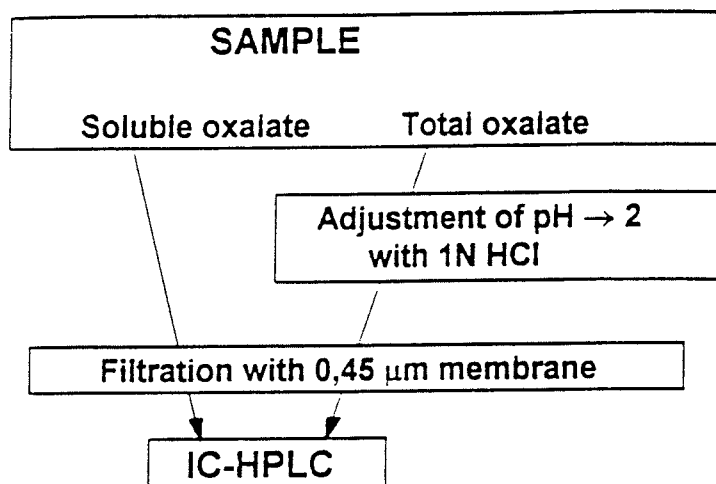
Kaikki kromatografiset erottelut tehtiin isokraattisesti sähkönjohtavuusdetektointia hyväksikäyttäen. Eluentin muodosti natriumvetykarbonaatin (1,5 mM) ja natriumkarbonaatin seos (4,0 mM). Eluentin aiheuttama johtokykytausta eliminoiditi itse-regeneroituvalla suppressorilla ennen oksalaatin detektointia. Tarkemmat tiedot kromatografisista olosuhteista on nähtävissä liitteessä 1.

Arvioitu **määrittämiss raja** oksalaatille on 0,5 mg/l käytetyllä näytekoolla 25 µl ja detektorin herkkyysalueella 10 µS.

Oksalaatin **kalibrointisuora** on lineaarinen tutkitulla pitoisuusalueella 0 - 30 mg/l.

Menetelmän **toistotarkkuus** ilmoitettuna rinnakkaismäärittäysten hajontana (RSD%) on oksalaatin pitoisuusalueella

0-40 mg/l	3,2 %
40-160 mg/l	2,0 %
160-640 mg/l	1,5 %
> 640 mg/l	1,0 %.

SAMPLE HANDLINGCHROMATOGRAPHIC CONDITIONS

<i>APPARATUS</i>	ION CHROMATOGRAPH MODEL DX-100 (Dionex Co.)
<i>COLUMN</i>	SEPARATION COLUMN AS4A-SC (250 x 4 mm) GUARD COLUMN AG4A-SC (50 x 4 mm) (Dionex Co.)
<i>ELUENT</i> - Flow rate	1,5 mM NaHCO ₃ + 4,0 mM Na ₂ CO ₃ 2,0 ml/min
<i>SUPPRESSION</i>	ANION SELF-REGENERATING SUPPRESSOR MODEL ASRS-1 (Dionex Co.)
<i>DETECTION</i> - Sensitivity	CONDUCTIVITY DETECTOR. CELL IN TEMPERATURE TERMISTOR TS-1 (Dionex Co.) 10 μS
<i>INJECTION</i> - Sample volume	PNEUMATIC INJECTOR (Dionex Co.) 25 μl
<i>DATA HANDLING</i>	AI-450 CHROMATOGRAPHY AUTOMATION SOFTWARE (Dionex Co.)

DETERMINATION OF OXALATE BY ION CHROMATOGRAPHY.
 SCHEME OF SAMPLE HANDLING AND CHROMATOGRAPHIC
 CONDITIONS.

Oxalate in laboratory bleaching filtrates

	Charge %	Kappa number	Viscosity dm ³ /kg	C2O4 g/BDt
Serie 1 ZE-bleaching		17.7		
		7,4	750	1040
	0.25	5,5	730	83
		4,2	670	290
				373
	0.75	2,7	670	183
		1,8	620	498
				680
	1.25	1,6	570	578
		0,9	530	472
				1049
Serie 2 ZE-bleaching		17.1		
		9.6	830	741
	0.25	6.8	750	115
		6.1	780	248
				363
	0.75	4.2	680	232
		2.9	690	484
				717
	1.25	2.1	630	654
		1.4	630	440
				1094
Serie 3 Comparison of ECF and ozone sequence		15.4		
		9.4	840	549
		5.3	870	472
		4.1	810	169
		1.1	800	164
		0.9	780	95
		0.6	760	34
				934
		6.0	750	308
	0.50	2.9	640	223
		1.5	580	656
		1.2	590	50
				1237
Serie 4 OxO , x = Z, Caa or Paa		10.1		
		7.7	760	<7
	0.60	5.7	710	136
		6.8	770	196
		5.5	750	202
	In these experiments water used contained catalytic metals			

	Consumption kg/BDt unbl	Kappa number	Viscosity dm ³ /kg	C2O4 g/BDt
Serie 5 Sequence O/O-Q-P1-Z/Q-P2, moderate charge				
Mill birch pulp				
Oxygen bleached		10.3	860	
Q		9.4	860	38
P1	23	6.9	820	304
Z/Q	4	1.6	700	760
P2	4	1.3		304
SO2			670	49
Total				1455
Serie 6 Sequence O/O-Q-P1-Z-P2, high charge				
Mill birch pulp				
Oxygen bleached		10.3	860	
Q		9.5	860	9
P1	24	7	800	531
Z	4	2.8	710	308
P2	16	1.6		1539
SO2			610	49
Total				2436
Serie 7 Sequence OO-Q-P1-Z-P2				
Pine pulp				
Oxygen bleached		10.4		
P1	8.2	6,2		348
Z	2.4	3,1		230
P2	5.9	1,3		988
Total				1566
Serie 8 Sequence OO-Q-P1-Caa1-P2-Caa2-P3				
Pine pulp				
Oxygen bleached		10.2		
P1	7	6,0		
Caa1*	22	3,0		67
P2	4	2,4		48
Caa2*	4.3	1,7		19
P3	5	1,6		42
Total				175
Serie 9 Sequence OO-QQ-P1-PX-P2				
Birch pulp				
Oxygen bleached		9.3		
P1	7.1	6.3		
Pmo**	6.2	1,9		23
P2	6.8	1,6		49
Total				