

# Mustalipeän viskositeetti ja sen määrittäminen

Pro gradu -tutkielma  
Turun yliopisto  
Kemian laitos  
Fysikaalinen kemia  
Syyskuu 2024

Juuso Kuusisto

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Kemian laitos

JUUSO KUUSISTO: Mustalipeän viskositeetti ja sen määrittäminen

Pro gradu -tutkielma, 46 s.

Fysikaalinen kemia

Elokuu 2024

---

Mustalipeä on paperi- ja selluteollisuudessa syntyvä sivutuote, jota käytetään energian tuotannossa uusiutuvana polttoaineena. Mustalipeän energiantuotannon kannalta siitä saatavaa lämpöarvoa pyritään kasvattamaan, mutta samalla sen käyttäytyminen muuttuu ja käsittely vaikeutuu. Tämän takia mustalipeän reologisten ominaisuuksien tutkiminen on tärkeää. Tässä työssä tutkittiin mitkä ominaisuudet vaikuttavat mustalipeän viskositeettiin ja mitä ongelmia esiintyy sen määrittämiseen.

Tässä työssä mustalipeän viskositeettiä tutkittiin Eurofins Nab Labs Oy:n omistamalla laitteella, joka on varta vasten rakennettu mustalipeän viskositeetin määrittämiseen. Laitteella määritettiin viskositeettia koaksiaalisella rotatiivisella reometrillä, johon on liitetty näytteen syöttäjä. Tällä mahdollistettiin näytteen lisääminen avaamatta reometrin näytekammeria mikä mahdollisti nopeamman ja turvallisemman näytteiden analysoinnin.

Työssä havaittiin mustalipeän viskositeetille seuraavat korrelaatiot kuiva-ainepitoisuuden, lämpötilan ja leikkausnopeuden suhteen. Lämpötilan noustessa mustalipeän viskositeetti laskee. Kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa mustalipeän viskositeetti kasvaa. Leikkausnopeuden havaittiin ei-newtonilainen ja pseudoplastinen käyttäytyminen, eli leikkausnopeuden kasvaessa viskositeetti pienenee. Nämä tulokset ovat hyvin linjassa hypoteesien ja kirjallisuuden kanssa.

Mustalipeän viskositeetin määrittämisessä ongelmia ilmenee erityisesti korkeissa kuiva-ainepitoisuuksissa, kun viskositeetti on korkea. Tässä tilanteessa saattaa esiintyä näytteen irtoamista reometrin seinistä, jolloin määrittäminen ei ole enää luotettava. Vaikka näitä ongelmia ei saatu ratkaistua, työ oli kuitenkin onnistunut ja siinä saatiin arvokasta tietoa mustalipeän ominaisuuksista.

Asiasanat: Mustalipeä, Soodakattila, Viskositeetti, Reologia, Kuiva-ainepitoisuus, Lämpötila, Leikkausnopeus

# Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	1
1.1	Työn tavoitteet.....	2
2	Teoreettinen tausta.....	3
2.1	Puun rakenne .....	3
2.2	Kemikaalikierto .....	4
2.2.1	Keitto .....	5
2.2.2	Pesu.....	6
2.2.3	Haihduuttamo .....	6
2.2.4	Soodakattila .....	7
2.2.5	Lipeän poltto.....	7
2.2.6	Kaustisointi.....	9
2.2.7	Meesanpoltto .....	9
2.3	Mustalipeä .....	10
2.4	Reologia.....	12
2.4.1	Viskositeetti .....	12
2.4.2	Rotatiivinen reometria .....	14
2.5	Mustalipeän viskositeetti .....	17
2.5.1	Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus .....	17
2.5.2	Lämpötilan vaikutus .....	17
2.5.3	Leikkausnopeuden vaikutus .....	17
2.5.4	Määrittämenetelmät .....	18
3	Materiaalit ja menetelmät .....	22
3.1	Käytetyt mustalipeät .....	22
3.2	Kuiva-ainepitoisuusmittaukset .....	22
3.2.1	Pikakuiva-ainemenetelmä.....	22
3.2.2	Hiekkakuiva-ainemenetelmä .....	23
3.3	Viskositeettimittaukset .....	23
4	Tulokset .....	26
4.1	Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus viskositeettiin.....	26
4.2	Lämpötilan vaikutus viskositeettiin.....	28
4.3	Leikkausnopeuden vaikutus viskositeettiin.....	30

5	Tulosten tarkastelu.....	33
5.1	Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus viskositeettiin.....	33
5.2	Lämpötilan vaikutus viskositeettiin.....	35
5.3	Leikkausnopeuden vaikutus viskositeettiin.....	37
5.4	Eri laitteistot .....	39
5.5	Uuden laitteiston hankinta .....	40
6	Päätelmät ja yhteenveto .....	42
7	Lähteet .....	44

# 1 Johdanto

Selluloosan valmistusprosessin energiatehokkuutta on parannettu huomattavasti viimeisten vuosikymmenten aikana. Sellutehtaiden laitteistot ovat vuosien mittaan kehittyneet, ja sellutehtaat ovat kasvaneet suuremmiksi. Kehityksen myötä mustalipeän prosessoinnista takaisin keittokemikaaleiksi tuli ekologisempaa kuin tuoreiden keittokemikaalien käyttämisestä sulfaattikeitossa (Kara 2004). Tämän kehityksen ansiosta energiatehokkuuden parantamiseksi mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta on nostettu ja keittoprosessia kehitetty (Gullichsen ja Fogelholm 1999). Vuonna 2021 mustalipeän osuus uusiutuvasta energiantuotannosta oli 29 %, ja uusiutuvan energian kokonaisuus energiantuotannossa oli 44 % (*Energy in Finland 2022* 2022). Mustalipeän nettolämpöarvo kuiva-ainepitoisuutta kohti laskettuna on 11,5 GJ/tn (3,2 MWh/tn). (Gullichsen ja Fogelholm 1999; *Energy in Finland 2022* 2022)

Biomassa on uusiutuva orgaaninen materiaali, joka saadaan kasveista ja eläimistä. Suomessa puubiomassa on yleisin biomassalähde, ja se kattaa noin 85 prosenttia maan uusiutuvasta energiasta (*Energy in Finland 2022* 2022). Puubiomassalla on myös merkittävä rooli paperi- ja selluteollisuudessa, ja siitä syntyy hyödyllinen sivutuote nimeltä mustalipeä, jota yleisesti pidetään uusiutuvana polttoaineena (Holmberg ja Gustavsson 2007).

Mustalipeä syntyy sulfaattisellun valmistusprosessissa, ja vielä 1900-luvun alkupuolella sitä pidettiin jätteenä. Sitä alettiin kuitenkin käyttää energiantuotantoon ja keittokemikaalien kemialliseen talteenottoon vasta 1930-luvulla (Kuparinen ja Vakkilainen 2017), ja vuonna 2018 mustalipeä oli johtava polttoaine lämmöntuotannossa UPM-Kymmene Oyj:ssä Suomessa (Tilasto\_Upm-Kymmene-Oyj, 2018). Tilastokeskuksen mukaan vuonna 2021 uusiutuvilla polttoaineilla tuotettiin sähköä 10,9 terawattituntia vuonna 2020, ja mustalipeällä tuotettiin 6,0 terawattituntia (*Energy in Finland 2022* 2022).

Mustalipeän poltto tapahtuu soodakattilassa, joka on tärkeä ja monimutkainen osa sulfaattisellun valmistusprosessia. Soodakattilassa energiaa tuotetaan ja keittoprosessin kemikaalit talteen otetaan samanaikaisesti (Adams 1997).

Maailmanlaajuisesti käsitellään yli 1,3 miljardia tonnia laihaa mustalipeää vuodessa. Noin 200 miljoonaa tonnia mustalipeää poltetaan vuosittain talteenottokattiloissa, josta saadaan 50 miljoonaa tonnia keittokemikaaleja takaisin kiertoön ja samalla tuotetaan 700 miljoonaa tonnia korkeapainehöyryä. Tämä tekee mustalipeästä maailman viidenneksi tärkeimmän polttoaineen

heti kivihiilen, öljyn, maakaasun ja bensiinin jälkeen. Koska mustalipeä on puuperäistä, se on merkittävä uusiutuva biopolttoaine erityisesti Suomessa ja Ruotsissa. (Tran ja Vakkilainen 2016)

## 1.1 Työn tavoitteet

Tämän työn päätavoitteena on parantaa olemassa olevaa viskositeetin määrittämenetelmää, joka on käytössä Eurofins Nab Labs oy:llä Porin yksikössä. Lisäksi tavoitteena on suunnitella parannuksia laitteistoon. Samalla tavoitteena on tutkia mustalipeän viskositeetin käyttäytymistä kuiva-ainepitoisuuden, lämpötilan ja leikkausnopeuden suhteen.

Mustalipeän viskositeetin määrittämiseen on tällä hetkellä käytössä vain muutamia menetelmiä, ja näihin liittyy vain vähän erilaisia laitteita. Tämä rajoitettu menetelmien ja laitteiden valikoima korostaa haasteita, joita liittyy tarkan viskositeettitiedon saamiseen mustalipeästä.

Tutkimukselliset lähtökohdat tähän työhön liittyen keskittyvät viskositeetin määrittämisen parantamiseen mustalipeässä. Tavoitteena on vastata kysymykseen siitä, voiko viskositeettia mitata nykyistä paremmin ja luotettavammin, mikä puolestaan vaikuttaisi myönteisesti sellutehtaiden energiantuotannon tehokkuuteen. Tutkimuskysymykset ja hypoteesit keskittyvät viskositeetin määrittämiseen. Keskeiset kysymykset liittyvät siihen, miten voimme saavuttaa tarkan ja luotettavan viskositeetti-arvion mustalipeässä. Tutkimuksessa selvitetään, löytyykö viskositeetin määrittämiseen nykyistä parempia menetelmiä ja miten nykyistä menetelmää voitaisiin parantaa. Tulosten odotetaan osoittavan keinoja viskositeetin määrittämisen tarkkuuden parantamiseksi, mahdollisesti kehittämällä uusia menetelmiä, jotka ovat sekä tarkempia että vähemmän alttiita virheille. Näin saatujen tulosten avulla voidaan vahvistaa mustalipeän viskositeetin määrittämisen luotettavuutta. Tutkimuksen laajempi tavoite kattaa myös muiden vastaavien matriisien viskositeetin määrittämisen. Tällainen laajentuminen parantaisi yleistettävyyttä ja sovellettavuutta muissa teollisuudenaloissa, joissa käsitellään samankaltaisia viskoosin määrittämiseen liittyviä haasteita.

Lopulta tutkimuksen pohjalta saadut tulokset voisivat tuoda konkreettisia etuja selluteollisuudelle varmistaen, että mustalipeästä saatavan energian talteenotto tehostuu entisestään. Tämä puolestaan voisi edistää kestävämpää ja tehokkaampaa selluloosan tuotantoa.

## 2 Teoreettinen tausta

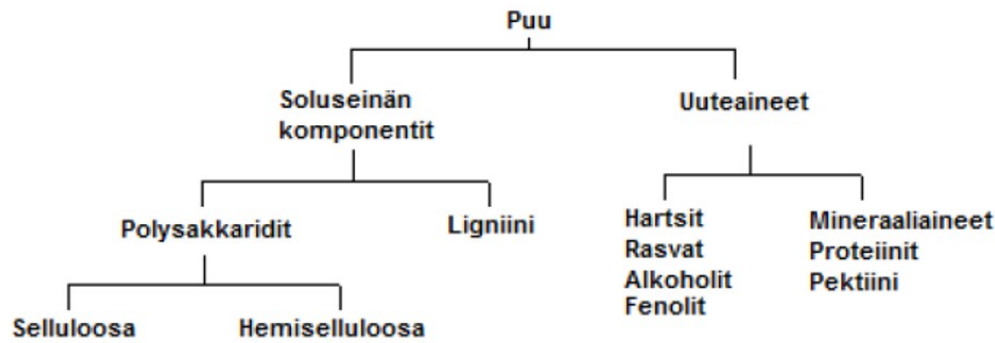
### 2.1 Puun rakenne

Puu muodostuu monenlaisista soluista, joilla on erilaisia tehtäviä sen rakenteen ja toiminnan kannalta. Solut ovat yhteydessä toisiinsa huokosten kautta, mikä luo kiinteän rakenteen. Nämä solut järjestäytyvät ryhmiin, joita kutsutaan solukoiksi. Solukoilla on spesifiset roolit, kuten rungon tukeminen, nesteiden kuljettaminen ja sokereiden varastointi. Useimmat solut ovat pitkittäisiä, lukuun ottamatta ydinsäteiden soluja, jotka ovat poikittaissuuntaisia ja vastaavat ravinteiden kuljetuksesta puun poikki. (Sixta 2006)

Puun poikkileikkaus näyttää selvästi eri kerrokset. Keskellä on ydin, joka erottuu tummempana. Ytimen ympärillä on puuaines, joka jakautuu sydänpuuhun ja pintapuuhun. Sydänpuu on tummempi ja koostuu kuolleista soluista, joilla on alhaisempi kosteuspitoisuus. Pintapuuta, joka ympäröi sydänpuuta, koostuu elävistä soluista ja on vastuussa veden ja ravinteiden kuljettamisesta sekä puun kasvusta. (Kärkkäinen 2003)

Pintapuun ulkopuolella on ohut jälsikerros, joka koostuu jakautumiskykyisistä soluista ja tuottaa uutta pintapuuta ja nilakerrosta. Kuori ympäröi jälsikerrosta ja jakautuu sisempään nilakerrokseen sekä ulompaan kaarnaan. Nila kuljettaa lehtien yhteyttämisessä syntyneet sokerit juuria kohti, kun taas kuori suojaa puuta kuivumiselta, tuholaisilta ja kylmältä talvella. (Isotalo 2004)

Puun kuiva-aine muodostuu pääasiassa kolmesta rakenteellisesta komponentista selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä, jotka ovat puupolymeerejä. Lisäksi puussa on pieniä määriä uuteaineita, jotka ovat muita kemiallisia yhdisteitä. Kun puu on elossa, noin 40–50 % sen massasta on vettä. Puun koostumus vaihtelee eri puulajien välillä. Esimerkiksi koivulla ja männyllä on erilainen kemiallinen koostumus, mikä vaikuttaa niiden ominaisuuksiin ja käyttömahdollisuuksiin. Kuvassa 1 on esitettyä puun koostumus. (Sixta 2006; Isotalo 2004; Kärkkäinen 2003)



Kuva 1. Puun koostumus (Isotalo 2004)

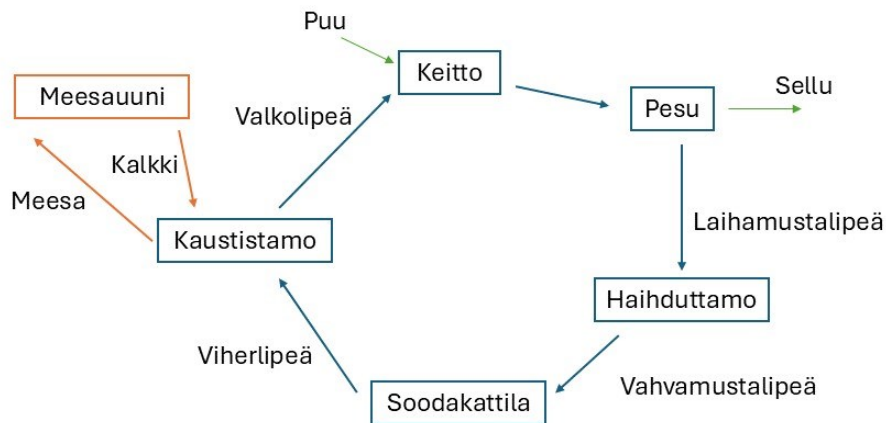
## 2.2 Kemikaalikierto

Kemikaalien kierrätys paperitehtaissa on keskeinen osa prosessia. Sen päätehtävät ovat prosessissa käytettävien kemikaalien NaOH ja Na<sub>2</sub>S talteenotto, energian tuotanto mustalipeän orgaanisesta aineksestä ja jätteen, eli mustalipeän, ympäristövaikutusten minimointi. Tämä kemikaalien kierto voidaan jakaa kolmeen pääosaan: lipeäkierto, kalkkikierto ja soodakattilan sekä meesauunin lentotuhkakierto. (Tran ja Vakkilainen 2016)

Sulfaattikeittoprosessissa noin puolet puusta liukenee, ja käytettyjen keittokemikaalien kanssa se muodostaa nestevirran, jota kutsutaan heikoksi mustalipeäksi. Heikko mustalipeä erotetaan sellusta pesemällä, josta se jatkaa kemikaalikiertoon. Kemikaalikierrrossa epäorgaaniset keittokemikaalit otetaan talteen ja käytetään uudelleen, kun taas liuenneet orgaaniset aineet käytetään polttoaineena höyryn ja energian tuottamiseen. (Vakkilainen 2005)

Kuvassa 2 on esitelty sulfaattikeittoprosessin kemikaalikierto. Sinisellä värillä on merkitty lipeäkierto ja ruskealla värillä kalkkikierto. (Tran ja Vakkilainen 2016)

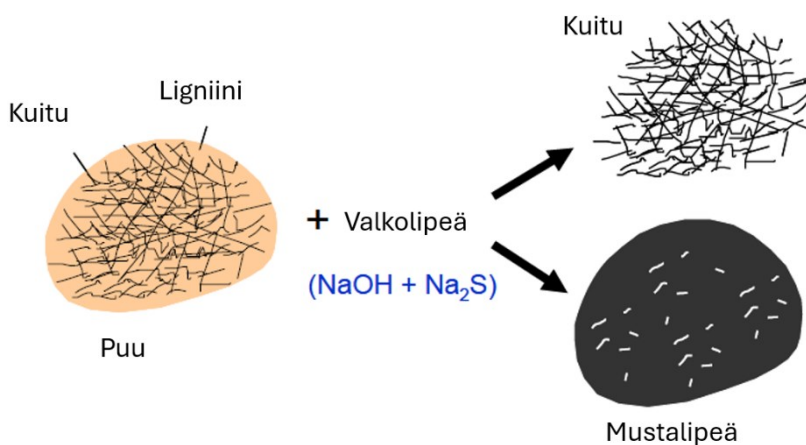




Kuva 2. Sellutehtaan kemikaalikierto (Tran ja Vakkilainen 2016, muokattu)

### 2.2.1 Keitto

Sulfaattikeitto on maailmanlaajuisesti yleisin käytetty kemiallinen massanvalmistusmenetelmä, jonka aktiivinen keittoliuos on valkolipeä. Valkolipeä sisältää aktiivisina keittokemikaaleina natriumhydroksidia ja natriumsulfidia. Keiton päämääränä on liuottaa puun kuidut sitova ligniini, ja siten vapauttaa puun kuidut, joita käytetään sellunvalmistukseen. Sulfaattikeiton tuloksena saadaan selluloosaa ja mustalipeää, jotka erotetaan toisistaan massan pesun avulla. Selluloosaa käytetään paperin ja kartongin valmistukseen, mutta mustalipeä jatkaa tehtaalla kemikaalikiertoon. Sulfaattikeiton etuna on mahdollisuus kemikaalien regenerointiin, mikä on etu muihin keittoprosesseihin verrattuna. Kuvassa 3 on esitettyä sulfaattikeiton prosessiä. (Cardoso, De Oliveira, ja Passos 2009; Ek, Gellerstedt, ja Henriksson 2009; Vakkilainen 2008)



Kuva 3. Sulfaattikeitto prosessi (Tran ja Vakkilainen 2016, muokattu)

### 2.2.2 Pesu

Sellun valmistusprosessissa massan pesu on vaihe, jossa poistetaan keitoksen aikana syntynyt jäteliemi eli mustalipeä. Mustalipeä sisältää liuennutta puuainesta ja kemikaaleja, ja se on erotettava massasta, jotta massa saadaan puhdistettua jatkokäsittelyä varten. Pesuprosessin ensisijaisena tavoitteena on erottaa mustalipeä ja kuidut erikseen mahdollisimman tehokkaasti, mikä mahdollistaa arvokkaiden kemikaalien uudelleenkäytön, ja liuenneen puuaineksen hyödyntämisen polttoaineena sekä sellun suuren saannon. Pesun aikana pyritään välttämään liiallista laimennusta, sillä tämä parantaa haihdutusvaiheen taloudellisuutta. Tästä mustalipeä jatkaa matkaansa haihduttamoon. (Ek, Gellerstedt, ja Henriksson 2009)

### 2.2.3 Haihduttamo

Haihduttamossa keitossa ja pesussa syntynyt mustalipeä tiivistetään poistamalla siitä vettä. Haihduttamon päätehtävä on vähentää mustalipeän vesipitoisuutta, mikä parantaa sen energiasisältöä ja taloudellista arvoa polttoaineena, mutta samalla mustalipeän viskositeetti kasvaa. Haihduttamossa poistetaan yli 90 % sisään tulevan laihan mustalipeän sisältämästä vedestä, jolloin saadaan vahvaa mustalipeää. Haihduttamoprosessi koostuu useista vaiheista, joissa mustalipeä kulkee sarjassa toisiinsa kytkettyjen haihduttimien läpi. Jokaisessa vaiheessa mustalipeän vesipitoisuus vähenee höyrystämällä, ja tiivistetty mustalipeä siirtyy seuraavaan haihduttimeen, kunnes haluttu kuiva-ainepitoisuus saavutetaan. Haihdutuksen jälkeen mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on 70–80 %. Tämän mustalipeän lämpöarvo on merkittävä, sillä siinä on suhteellisen vähän vettä jäljellä. Suurin osa haihdutetusta nesteestä on vettä, mutta jotkut orgaaniset yhdisteet, kuten metanoli, haihtuvat lähes kokonaan. Muut orgaaniset yhdisteet, joiden höyrönpaine on alhaisempi, haihtuvat vain osittain. Haihduttamon toiminta perustuu lämpöenergian käyttöön, ja useiden haihduttimien käyttö rinnakkain tehostaa lämmön talteenottoa. Tämä on tärkeää energiatehokkuuden ja kustannussäästöjen kannalta. (Ek, Gellerstedt, ja Henriksson 2009)

Yleisesti haihduttamoissa höyryä hyödynnetään peräkkäisissä haihduttimissa maksimaalisen hyödyn saavuttamiseksi. Kun mustalipeä on haihdutettu haluttuun kuiva-ainepitoisuuteen, se johdetaan soodakattilaan poltettavaksi. Haihduttamon tehokkuus on tärkeä tekijä sellunvalmistuksen taloudellisuudessa ja ympäristöystävällisyydessä. (Vakkilainen 2008)

#### 2.2.4 Soodakattila

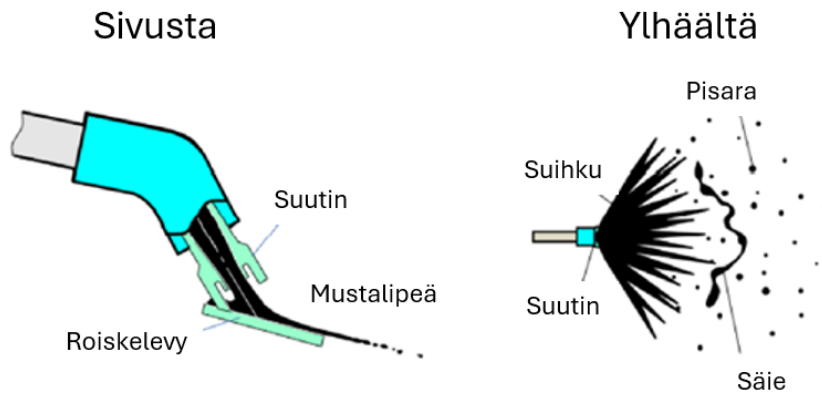
Mustalipeän polttaminen tapahtuu Soodakattilassa. Soodakattilan päätehtävät ovat mustalipeän orgaanisten aineiden polttaminen höyryn ja lämmön tuottamiseksi, mustalipeän epäorgaanisten kemikaalien regenerointi, sekä jätevirtojen vähentäminen ympäristöystävällisesti. Soodakattila koostuu erilaisista erikoislaitteista, kuten ylikuumenneista, lipeäruiskuista, nokipuhdistimista, hiilikerroksesta ja sulatussuuttimista, jotka mahdollistavat kattilan toimintojen suorittamisen mahdollisimman tehokkaasti. Soodakattilassa on useita osia, kuten uuni, konvektiolämpösasto ja hiilikerros. Kattilan seinille asennetut suuttimet suihkuttavat mustalipeää kattilaan, jossa lipeän sekoittuminen ilman kanssa. Mustalipeän palaminen tapahtuvat uuniosastossa, ja noin 40 % palokaasujen lämmönsiirrosta tapahtuu uunissa. (Adams 1997; Vakkilainen 2005)

#### 2.2.5 Lipeän poltto

Mustalipeä syötetään Soodakattilaan käyttäen polttimia. Polttimien määrä vaihtelee palamiskattilan koosta, ja joissain kattiloissa niitä on jopa 30 kappaletta. Polttimet sijoitetaan yleensä 5–9 metrin korkeuteen uunin lattiasta. (Vakkilainen 2008)

Polttimen päässä on suutin. Yleisin suutintyyppi on roiskelauttasuutin, mutta käytössä on myös muunlaisia suuttimia. Suuttimien ideana on tuottaa suihku, joka koostuu 0,5–5 mm:n pisaroista, ja keskimääräinen pisaran halkaisija on 2–3 mm. Mustalipeän pisarakoko vaikuttaa sekä ilmassa liikkumisaikaan että eri palamisvaiheiden keston. (Vakkilainen 2008; Adams 1997)

Roiskelevysuutin koostuu tyypillisesti putkesta, jonka päähän on kiinnitetty pyöreä levy tiettyssä kulmassa, kuten kuvassa 4 on esitetty. Kun mustalipeä virtaa korkealla paineella levyyn, muodostuu nestelevy, joka leviää vaakatasossa laajalla kulmalla. Roiskelevyn tyypillinen kulma suhteessa tulevaan virtaukseen on 35–55 °C riippuen valmistajasta ja sovelluksesta. Nestelevyn edetessä se ohenee ja lopulta hajoaa pitkiksi säikeiksi. Säikeet puolestaan hajoavat pienemmiksi pisaroiksi. Mustalipeä syötetään polttimelle 120–135 °C lämpötilassa, mikä on noin 10–20 °C korkeampi kuin mustalipeän kiehumispiste normaalissa ilmanpaineessa. Tarkkoihin lämpötiloihin vaikuttaa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus ja muut ominaisuudet. Tämän jälkeen tapahtuu mustalipeän nopea haihtuminen, mikä edesauttaa virtausta. (Karami ym. 2013)



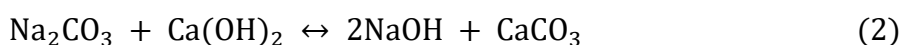
Kuva 4. Roiskelevysuutin (Karami ym. 2013, muokattu)

Mustalipeän palamisprosessi jakautuu neljään eri vaiheeseen, joista ensimmäinen on kuivuminen. Tässä vaiheessa vesi haihtuu mustalipeätiposta. Veden haihtuminen vaatii lämpöä, ja mustalipeän kuivumisnopeus riippuu lämmönsiirtonopeudesta pisaroihin. Polttoprosessin toinen vaihe on haihtuvien aineiden vapautuminen eli devolatilisaatio. Adams ym. (1988) mukaan devolatilisaation nopeus ja määrä määräävät, missä kohtaa polttoprosessia palaminen tapahtuu ja missä kohdassa kattilaa lämpö vapautuu. Tässä vaiheessa mustalipeäpisarat turpoavat merkittävästi ja vapauttavat kaasuja, kuten rikkidioksidia ( $\text{SO}_2$ ) ja vetysulfidia ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Tässä vaiheessa voidaan myös havaita näkyvä liekki. (Vakkilainen 2005)

Kolmas vaihe on kiinteän hiilen palaminen, joka alkaa haihtuvien kaasujen vapautumisen loppuessa. Tällöin muodostuu kiinteä hiilikerros, joka sisältää orgaanisen aineen kiinteää hiiltä ja muodostaa seoksen epäorgaanisten suolojen kanssa. Hiilen palamisen aikana ei näy liekkiä. Tässä vaiheessa tapahtuu pelkistysreaktioita. Neljäs vaihe polttoprosessissa on sulan muodostuminen. Sula syntyy mustalipeän epäorgaanisista komponenteista. Se koostuu yhdisteistä, kuten natriumsulfidista ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ja natriumkarbonaatista, sekä muista liuenneista epäorgaanisista aineista. Sula kerääntyy talteenottokattilan pohjalle ja poistuu sulakourujen kautta. Tämä mahdollistaa keittokemikaalien talteenoton sulasta, jotka käytetään uudelleen massanvalmistusprosessissa, mikä vähentää uusien kemikaalien tarvetta ja minimoi jätteen määrän. Lopulta sula liuotetaan laihavalkolipeään, jolloin syntyy viherlipeää, joka jatkaa eteenpäin kemikaalikierrossa. (Vakkilainen 2005)

### 2.2.6 Kaustisointi

Kaustisointi on tärkeä vaihe sellunvalmistusprosessissa, jossa mustalipeän palamisen jälkeen syntynyt viherlipeä muunnetaan takaisin valkolipeäksi. Viherlipeän kiinteä aines, jota kutsutaan viherlipeäsakaksi, poistetaan suodattamalla tai selkeyttämällä. Kaustisointiprosessin alussa viherlipeä, joka sisältää pääasiassa natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ja natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), johdetaan kaustisointialtaaseen. Viherlipeä sekoitetaan kalkin ( $\text{CaO}$ ) kanssa, jolloin poltetun kalkin kalsiumoksidi ( $\text{CaO}$ ) reagoi ensin viherlipeän sisältämän veden kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Tämä edelleen reagoi viherlipeän natriumkarbonaatin kanssa, jolloin syntyy natriumhydroksidia ( $\text{NaOH}$ ) ja kalsiumkarbonaattia ( $\text{CaCO}_3$ ) eli meesaa. Tämä reaktio on kaustisointiprosessin ydin, ja siinä natriumkarbonaatti muuttuu takaisin käyttökelpoiseksi natriumhydroksidiksi. Kokonaisreaktio voidaan esittää kahden reaktion avulla, jotka on esitetty kaavoissa 1 ja 2. ("Knowpulp" 2024)



Reaktiossa syntynyt liuos sisältää natriumhydroksidia ja kiinteää kalsiumkarbonaattia. Tämä liuos siirtyy selkeytysaltaisiin, joissa kiinteä kalsiumkarbonaatti erotetaan nesteestä. Kiinteä aines palautetaan meesanpoltoon, jolloin prosessi muuttuu kierrättäväksi ja tehokkaaksi. Selkeytyksen jälkeen syntynyt kirkas liuos, eli valkolipeä, johdetaan takaisin sellun keittoprosessiin. Valkolipeän tehokas regenerointi ja kierrätys ovat välttämättömiä sellutehtaan taloudellisen toiminnan ja ympäristövaikutusten minimoinnin kannalta. ("Knowpulp" 2024)

Kaustisoinnin tehokkuus vaikuttaa suoraan prosessin kustannuksiin ja ympäristöystävällisyyteen. Tehokas kaustisointiprosessi varmistaa, että suurin osa kemikaaleista saadaan talteen ja uudelleen käyttöön, mikä vähentää uusien kemikaalien tarvetta ja minimoi jätevirtojen määrän. Kaustisointiprosessi yhdessä meesan polton kanssa muodostaa kalkkikierron. ("Knowpulp" 2024)

### 2.2.7 Meesanpoltto

Meesanpoltto on osa sellunvalmistusprosessin kemikaalikierron sisällä olevaa kalkkikiertoa. Meesanpoltossa kaustisoinnissa syntyvä kalsiumkarbonaatti ( $\text{CaCO}_3$ ), eli meesa, muutetaan lämmön avulla takaisin kalkiksi eli kalsiumoksidiksi ( $\text{CaO}$ ). Kalkki toimii kiertävänä apukemikaalina, jota hyödynnetään kaustisointiprosessissa. ("Knowpulp" 2024)

Kalkkikierto on kriittinen osa sellutehtaan toimintaa, sillä se mahdollistaa kemikaalien tehokkaan kierrätyksen ja vähentää uusien kemikaalien tarvetta. Prosessi edistää tehtaan taloudellista ja ympäristöystävällistä toimintaa, koska se minimoi jätteiden muodostumista ja energiankulutusta. ("Knowpulp" 2024)

### 2.3 Mustalipeä

Mustalipeä on sulfaattikeiton sivutuote. Ennen 1940-lukua mustalipeää ei kierrätetty, vaan keittoon käytettiin aina tuoreita kemikaaleja (Vakkilainen 2008). Nykyään sitä käytetään polttoaineena tuottamaan energiaa. Mustalipeä on haastava polttoaine, koska se sisältää paljon epäorgaanisia aineita ja vettä. Mustalipeä on yleensä haihdutettava ennen polttoa, jotta se muuttuu helpommin poltettavaksi. Poltossa muodostuu myös paljon tuhkaa, joka on poistettava. Mustalipeän poltto on kuitenkin tärkeä osa sellutehtaiden energiantuotantoa. (Bajpai 2017)

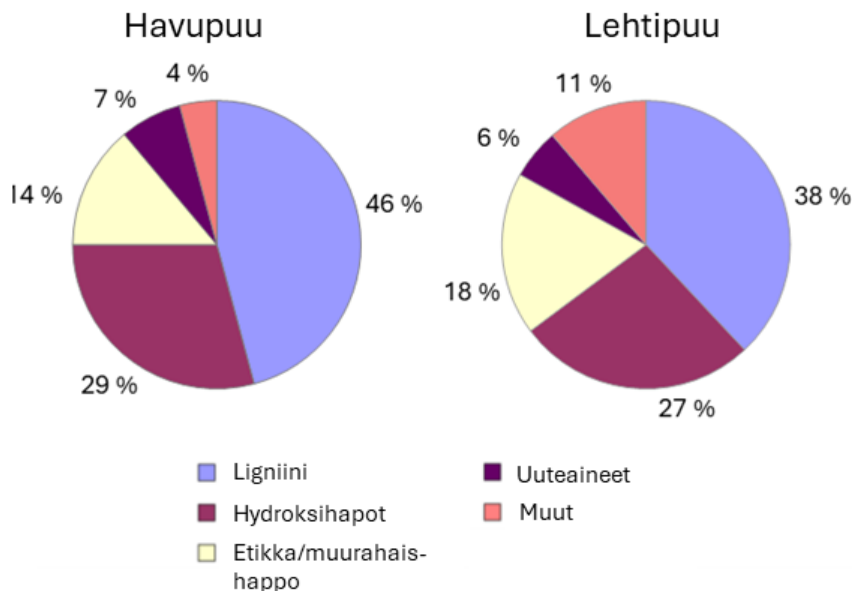
Mustalipeä koostuu pääosin epäorgaanisista yhdisteistä. Näitä epäorgaanisia yhdisteitä ovat esimerkiksi natriumhydroksidi ja natriumsulfidi, jotka ovat keittokemikaalien vaikuttavat alkalit. Mustalipeää muodostuu, kun puukuituja sitovat orgaaniset aineet liukenevat keittokemikaalien joukkoon. Mustalipeä sisältää myös orgaanisia yhdisteitä, kuten ligniiniä, hemiselluloosaa ja uuteaineita, jotka palavat helposti ja palaessaan luovuttavat runsaasti lämpöä soodakattilassa. Näiden lisäksi mustalipeä sisältää myös natriumkarbonaattia, natriumsulfaattia ja natriumtiosulfaattia. Mustalipeän koostumus muuttuu prosessien aikana, ja esimerkiksi sellun pesu ja haihdutus muuttavat mustalipeän koostumusta. Pesuvaiheessa ilman happi hapettaa mustalipeän natriumsulfidin polysulfidiksi tai natriumtiosulfaatiksi, ja haihduttaessa mustalipeän sisältämä rikkivety ja metanoli haihtuvat. (Alén, Noopila, ja Hupa 1989)

Mustalipeän polttoon vaikuttavat kemiallisten ominaisuuksien lisäksi myös fysikaaliset ominaisuudet. Näitä fysikaalisia ominaisuuksia ovat muun muassa viskositeetti ja pintajännitys. Viskositeetti on merkittävin mustalipeän polttoon vaikuttava fysikaalinen ominaisuus. Mustalipeän viskositeetti on korkea, ja se riippuu mustalipeän koostumuksesta, lämpötilasta ja kuiva-ainepitoisuudesta. (Raiko 2002)

Haihduttamolta saatavan vahvamustalipeän viskositeetti on erityisen korkea. Tämän takia vahvamustalipeä lämmitetään vähintään 100 °C lämpötilaan. Tällöin mustalipeää voidaan pumpata, ja se saadaan pisaroitumaan poltossa. Mustalipeän viskositeettiin vaikuttavat lipeän lämpökäsittely, esihapetus ja koostumus. Korkeassa lämpötilassa pitkään seisovan

vahvamustalipeän viskositeetti laskee. Koostumuksien vaihtelu vaikuttaa myös viskositeetin käyttäytymiseen. Mustalipeän pintajännitys vaikuttaa pisaran muodostumiseen ruiskuilla. Mustalipeän pintajännityksen tarkka mittaaminen on varsin hankalaa, ja yli 60 % kuiva-ainepitoisuuksissa mittaustuloksia ei ole saatavilla. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden ollessa 20–60 % pintajännitys on noin puolet veden pintajännityksestä. (Tran ja Vakkilainen 2016)

Mustalipeän kemialliset, fysikaaliset ja palamisominaisuudet vaihtelevat tehdaskohtaisesti monien tekijöiden mukaan. Näihin ominaisuuksiin vaikuttaa tehtaan sijainti (esim. sijaitseeko se sisämaassa tai rannikolla), keittimen olosuhteet, sellun saanto, käytetty puulaji, valkolipeän ominaisuudet, kemikaalien ja puun suhteet sekä pesutehokkuus. Yleisesti lehtipuiden keittäminen vaatii vähemmän kemikaaleja, tuottaa enemmän sellua, ja sen seurauksena vähemmän mustalipeän kiintoaineita kuin havupuiden keittäminen. Lehtipuiden mustalipeä sisältää yleensä vähemmän orgaanisia aineita, mäntyöljyä ja suopaa, ja sillä on noin 5 % alhaisempi lämpöarvo kuin havupuiden mustalipeällä. Kuvassa 5 on esitetty havu- ja lehtipuiden mustalipeiden tyypillisiä koostumuseroja orgaanisten aineiden osalta. Trooppisissa maissa eukalyptus on hallitseva puulaji sellun valmistuksessa. Koska eukalyptuksesta saatavan mustalipeän ominaisuudet ovat samanlaiset kuin muiden lehtipuiden mustalipeän, siitä saatavat mittaukset ovat verrannollisia lehtipuista saatavan mustalipeän tuloksiin. (Tran ja Vakkilainen 2016; Alén, Rytönen, ja McKeough 1995)



Kuva 5. Havu- ja lehtipuiden mustalipeiden orgaanisten aineiden koostumusten erot (Alén, Rytönen, ja McKeough 1995)

## 2.4 Reologia

Reologia on tieteenala, joka tutkii aineiden virtaus- ja muodonmuutosominaisuuksia. Se keskittyy erityisesti aineiden käyttäytymiseen, kun niihin kohdistetaan voimia, kuten jännitystä tai venytystä. Reologia on tärkeä useilla teollisuudenaloilla, kuten kemianteollisuudessa, elintarviketeollisuudessa, lääkeaineiden valmistuksessa sekä materiaalitieteissä. (Isayev ja Ya. Malkin 2022)

Reologian peruskäsitteitä ovat viskositeetti, elastisuus ja plastisuus. Viskositeetti mittaa aineen vastusta virtausta vastaan. Se määrittää, kuinka "paksu" tai "ohut" aine on. Esimerkiksi hunajalla on korkeampi viskositeetti kuin vedellä. Elastisuus kuvaa aineen kykyä palautua alkuperäiseen muotoonsa sen jälkeen, kun siihen kohdistettu voima poistetaan. Esimerkiksi kuminauha venyy ja palaa sitten takaisin alkuperäiseen muotoonsa. Plastisuus viittaa aineen kykyyn säilyttää muodonmuutos sen jälkeen, kun siihen kohdistettu voima poistetaan. Muovailuvaha on esimerkki aineesta, jolla on plastisia ominaisuuksia. (Isayev ja Ya. Malkin 2022)

Aineet voidaan jakaa reologisesti kolmeen pääryhmään: newtonilaiset nesteet, ei-newtonilaiset nesteet ja säikeiset aineet. Newtonilaisten nesteiden viskositeetti pysyy vakiona riippumatta niihin kohdistuvasta leikkausnopeudesta. Esimerkiksi vesi ja monet muut puhtaat nesteet ovat newtonilaisia. Ei-newtonilaiset nesteiden viskositeetti muuttuu, kun leikkausnopeus muuttuu. Ei-newtonilaisia nesteitä ovat muun muassa pseudoplastiset nesteet, dilatantit nesteet ja tiksotrooppiset nesteet. Pseudoplastisten nesteiden viskositeetti pienenee, kun leikkausnopeus kasvaa. Esimerkiksi maalit ovat tällaisia nesteitä. Dilatanttisten nesteiden viskositeetti kasvaa, kun leikkausnopeus kasvaa (esim. maissitärkkelyksen ja veden seos). Tiksotrooppisten nesteiden viskositeetti pienenee ajan myötä, kun ne altistetaan jatkuvalla leikkaukselle (esim. jogurtti). Säikeisillä aineilla on sekä nesteen että kiinteän aineen ominaisuuksia. Tästä hyviä esimerkkejä ovat geelit ja vaahdot. (Isayev ja Ya. Malkin 2022)

### 2.4.1 Viskositeetti

Viskositeetti on fysikaalinen ominaisuus, joka kuvaa aineen sisäistä kitkaa ja sen vastustusta virtausta vastaan. Se määritellään matemaattisesti voiman ja nopeuden gradientin suhteenä, joka tarvitaan ylläpitämään aineen jatkuva virtaus. Viskositeetti on keskeinen käsite reologiassa, sillä se antaa kvantitatiivisen kuvan aineen virtausominaisuuksista. Viskositeettiin



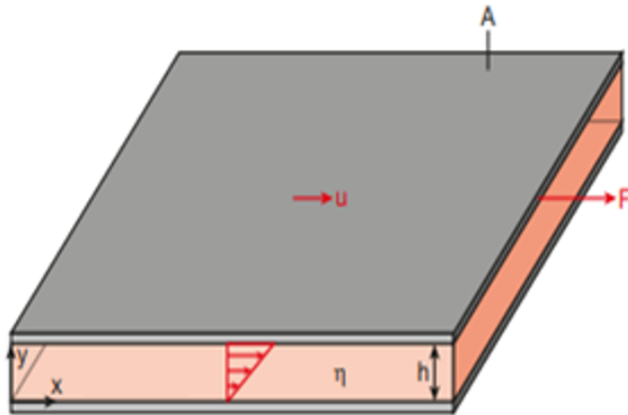
vaikuttavat muun muassa paine, lämpötila, leikkausjännitys ja molekyylipaino. Viskositeetti voidaan jakaa kahteen pääluokkaan: dynaaminen viskositeetti ja kinemaattinen viskositeetti. Viskositeetin yksikkö SI-järjestelmässä on kilogrammaa per metri per sekunti ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ), mutta se voidaan myös esittää ekvivalenttina yksikkönä pascal sekuntia (Pa s). Vaikka SI-järjestelmän ulkopuoliset yksiköt poise (P) ja sentipoise (cP) ovat yhä laajalti käytössä, niiden muuntaminen SI-yksiköihin on yksinkertaista:  $1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa s}$  ja siten  $1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa s}$ . (Atkins, De Paula, ja Keeler 2018)

Dynaaminen viskositeetti ( $\eta$ ), joka tunnetaan myös absoluuttisena viskositeettina, ilmaisee aineen kyvyn vastustaa muodonmuutosta. Se määritellään leikkausjännityksen ( $\tau$ ) ja leikkausnopeuden gradientin ( $du/dy$ ) suhteena. Kinemaattinen viskositeetti ( $\nu$ ) on dynaamisen viskositeetin ja aineen tiheyden ( $\rho$ ) suhde. Viskositeetin ja leikkausjännityksen välinen suhde ilmaistaan Newtonin viskositeettilain avulla, joka on esitetty kaavassa 3. Tämä laki toteaa, että vierekkäisten nesteiden kerrosten välinen leikkausjännitys on suoraan verrannollinen kerrosten välisiin nopeusgradientteihin. Toisin sanoen, mitä suurempi on nesteiden kerrosten välinen nopeusero, sitä suurempi on niiden välinen leikkausjännitys. (Carreau, De Kee, ja Chhabra 2021; Rudolph ja Osswald 2015)

$$\tau = \eta \frac{du}{dy}, \quad (3)$$

jossa  $\tau$  = leikkausjännitys  
 $\eta$  = viskositeetti  
 $\frac{du}{dy}$  = nopeusgradientti.

Kahden tason välissä olevalle nesteelle (kuva 6) voidaan kirjoittaa seuraavaa yhtälö 4.



Kuva 6. Kahden tason välinen viskositeetti (Rudolph ja Osswald 2015)

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{u}{h}, \quad (4)$$

jossa  $F$  = voima, joka vaaditaan tasaiseen liikkeeseen  
 $A$  = levyjen pinta-ala  
 $\eta$  = viskositeetti  
 $u$  = nopeus  
 $h$  = levyjen välinen etäisyys.

Voiman ja pinta-alan suhde ( $F/A$ ) voidaan ilmaista leikkausjännityksenä ( $\tau$ ). Levyjen välinen etäisyys ( $h$ ) on oltava riittävän pieni, jotta nopeusgradientin voidaan olettaa olevan vakio. Tästä seuraa, että nopeuden ja levyjen välinen etäisyyden välinen suhde ( $u/h$ ) voidaan ilmaista leikkausnopeutena ( $\gamma$ ). Tämän avulla kaava 4 voidaan ilmaista yksinkertaisemmassa muodossa kaavan 5 avulla. (Rudolph ja Osswald 2015)

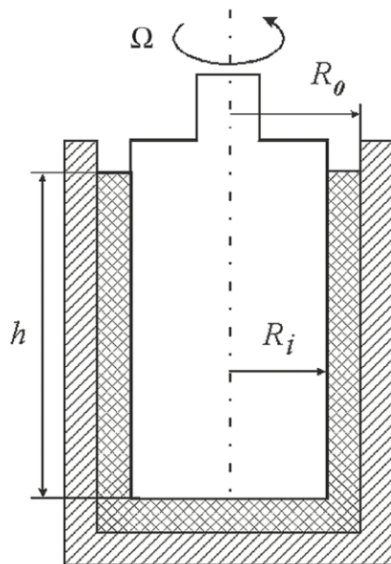
$$\tau = \eta \gamma, \quad (5)$$

jossa  $\tau$  = leikkausjännitys  
 $\eta$  = viskositeetti  
 $\gamma = \frac{du}{dy}$  = leikkausnopeus.

#### 2.4.2 Rotatiivinen reometria

Rotaatioreometrissa on kaksi pääkomponenttia, jotka pyörivät toistensa suhteen: sisempi ja ulompi sylinteri. Sisempi sylinteri on liikkuva ja pyörii, kun taas ulompi sylinteri pysyy paikallaan. Mittauksen aikana tutkittava aine sijoitetaan näiden kahden sylinterin väliin, jolloin sisemmän sylinterin pyörimisliike kohdistaa aineille leikkausvoimia. Aineen viskositeetti määräytyy sen mukaan, kuinka paljon vastusta se tarjoaa pyörivälle sisemmälle sylinterille.

Tämä vastus ilmenee momenttina, joka on suoraan verrannollinen viskositeettiin: mitä suurempi viskositeetti aineella on, sitä suurempi on myös momentin vastus. Rotaatioreometrin mittalaitteet mittaavat sekä momentin vastusta että pyörimisnopeutta, ja näiden mittaustulosten avulla lasketaan aineen viskositeetti. Rotaatioreometrin kaaviokuva on esitetty kuvassa 7. (Rudolph ja Osswald 2015)

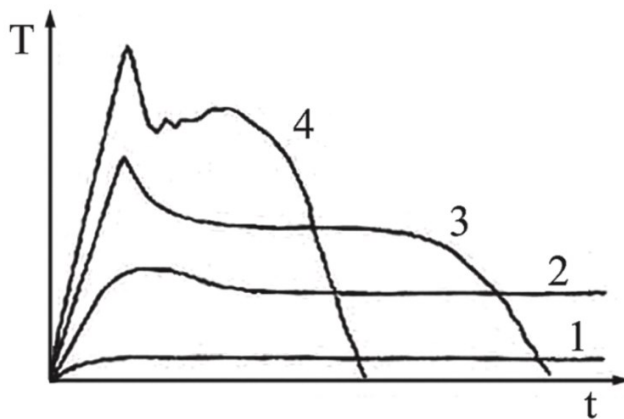


Kuva 7. Rotaatioreometri (Rudolph ja Osswald 2015)

Rotaatioreometriä käytetään reometrisissa mittauksissa tarjoaa kaksi keskeistä etua. Ensimmäinen etu on se, että näillä voidaan luoda näytteeseen homogeeninen deformaatio-tila, jossa kinematiikka ja dynamiikka ovat tarkasti kontrolloituja. Toiseksi näiden avulla voidaan ylläpitää haluttua virtausolosuhdetta niin pitkään kuin on tarpeen, mikä on erityisen hyödyllistä pitkäkestoisissa mittauksissa. Kun materiaaleja testataan rotaatioreometrialla, voidaan soveltaa erilaisia deformaatio-tiloja. Tärkeimpiä näistä ovat vakioinen leikkausnopeus ( $\Omega$ ) ja vakioinen vääntömomentti ( $T$ ). Lisäksi monissa nykyaikaisissa reometreissa käytetään skannausmenetelmää, jossa leikkausnopeutta tai vääntömomenttia muutetaan hallitusti ajan kuluessa. Tämä mahdollistaa aineen reologisten ominaisuuksien monipuolisemman ja tarkemman karakterisoinnin. (Isayev ja Ya. Malkin 2022)

Kuvassa 8 esitetään tyypilliset kokeelliset tulokset, jotka on saatu rotaatioreometrisilla mittauksilla. Näissä tuloksissa vääntömomentti ( $T$ ) esitetään ajan funktiona, ja se liittyy leikkausjännitykseen. Kaikissa tapauksissa deformaatio aiheuttaa aluksi siirtymävasteen. Alhaisimmalla pyörimisnopeudella (käyrä 1) vääntömomentin  $T$  havaitaan kasvavan tasaisesti,

kunnes saavutetaan vakaa virtaustila. Kun pyörimisnopeus kasvaa (käyrä 2), siirtymävaiheen aikana esiintyy leikkausjännityksen maksimi, eli jännityksen ylilyönti. Suuremmilla nopeuksilla (käyrä 3) jännityksen ylilyönti korostuu entisestään, ja vakaan virtausalueen jälkeen vääntömomentti laskee, mikä viittaa epävakaan deformaatiotilan lähestymiseen. Erittäin suurilla nopeuksilla (käyrä 4) vakaan virtauksen saavuttaminen on yleensä mahdotonta. Vääntömomentin lasku on usein merkki näytteen repeämisestä tai sen irtoamisesta kiinteästä pinnasta, olipa kyseessä sitten koheesiivinen tai adhesiivinen repeämä. (Isayev ja Ya. Malkin 2022)



Kuva 8. Tyypilliset vääntömomentin ja ajan väliset riippuvuudet eri leikkausnopeuksilla. Leikkausnopeus kasvaa käyrästä 1 käyrään 4 (Isayev ja Ya. Malkin 2022)

Rotatiivisella reometrialla on rajoituksia, erityisesti matalilla ja korkeilla leikkausnopeuksilla. Matalilla leikkausnopeuksilla laitteistossa voi ilmetä epäjohtonmukaisuuksia rotaationopeudessa, mikä voi ilmetä iskuina. Tämä voi johtua huonosti suunnitelluista osista tai suurista toleransseista niiden valmistuksessa, jolloin osat eivät välttämättä sovi täydellisesti yhteen. Korkealaatuisten osien, kuten hammaspyörien, avulla voidaan lieventää tätä ongelmaa, mikä mahdollistaa viskositeetin mittaamisen jopa  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  leikkausnopeuksilla. Viskositeetin mittaamiseksi jatkuvalla momentilla, kuten rotatiivisella reometrilla, liikkuvien osien kitka on minimoitava tai kompensoitava. Näistä haasteista huolimatta rotaatiivisella reometrialla voidaan mitata matalan viskositeetin nesteiden ja kaasujen viskositeettia. (Isayev ja Ya. Malkin 2022)

Korkeilla leikkausnopeuksilla rajoituksia tuovat kitkan aiheuttama lämpö ja tämän lämmön siirtyminen mitattavaan aineeseen, jolloin aineen lämpötila ei pysy vakiona, mikä voi vaikuttaa viskositeettiin. Toinen ongelma on Weissenberg-ilmiön aiheuttama nesteen pakeneminen keskipakovoiman takia ja tästä aiheutuvat virtausepästabiilisuudet. (Isayev ja Ya. Malkin 2022)

## 2.5 Mustalipeän viskositeetti

Mustalipeän viskositeetti on kriittinen parametri, joka vaikuttaa sen käsittelyyn, kuten haihdutukseen ja polttoon. Mustalipeän viskositeettiin vaikuttaa useat tekijät, kuten kuiva-ainepitoisuus, lämpötila ja leikkausnopeus.

### 2.5.1 Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus

Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden hallinta on keskeistä haluttujen reologisten ominaisuuksien saavuttamisessa. Korkeampi kuiva-ainepitoisuus johtaa viskositeetin kasvuun. Korkean kuiva-ainepitoisuuden mustalipeä tuottaa enemmän lämpöä poltettaessa, mutta sen pumppaaminen on haastavaa ja kuluttaa enemmän energiaa (Sjöström 1989). On myös havaittu, että matalan kuiva-ainepitoisuuden mustalipeä käyttäytyy newtonilaisena nesteinä, kun taas kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa se muuttuu ei-newtonilaiseksi, ja viskositeetti nousee eksponentiaalisesti. (Singh ym. 2015)

### 2.5.2 Lämpötilan vaikutus

Mustalipeän viskositeetti muuttuu lämpötilan muuttuessa, ja lämpötilan nousu vähentää viskositeettia. Tämä johtuu molekyylien välisen liikkuvuuden lisääntymisestä mustalipeässä lämpötilan kasvaessa (Singh ym. 2023). Zaman ja Fricke (1996) osoittivat, että dynaaminen viskositeetti muuttuu merkittävästi aina, kun lämpötilaa tai kuiva-ainepitoisuutta muutetaan (Zaman ja Fricke 1996).

### 2.5.3 Leikkausnopeuden vaikutus

Leikkausnopeus kuvaa nesteen muodonmuutoksen nopeutta ja se ilmaistaan matemaattisesti leikkauskulman derivaatalla ajan suhteen. Leikkausnopeuden yksikkö on sekuntia kohti, ja muutokset leikkausnopeudessa vaikuttavat nesteiden reologiseen käyttäytymiseen (Carreau, De Kee, ja Chhabra 2021). Mustalipeän tapauksessa viskositeetti riippuu leikkausnopeuden muutoksista, ja Singh ym. (2015) mukaan viskositeetin ja leikkausnopeuden välinen suhde osoittaa pseudoplastista ei-newtonilaista käyttäytymistä leikkausnopeuden kasvaessa. Yleisesti alhaisilla leikkausnopeuksilla mustalipeän ligniinimakromolekyylit voivat helposti vuorovaikuttaa, mikä johtaa korkeampaan viskositeettiin. Leikkausnopeuden kasvaessa

ligniini-makromolekyylit orientoituvat toistensa suhteen, mikä vähentää virtausvastusta ja siten viskositeettia (Singh ym. 2015).

#### 2.5.4 Määrittäminen menetelmät

Useassa tutkimuksessa mitattiin mustalipeän viskositeettia perinteisillä reometrisilla mittaustavoilla, jolloin käytettiin rotatiivista reometriä mittauksissa. Näissä tutkimuksissa ilmeni paljon vaihtelua käytettyjen laitteiden välillä ja tutkittujen parametrien suhteen. Näissä tutkimuksissa mustalipeän viskositeettia on mitattu alla olevan taulukon 1 mukaisilla laitteilla ja parametreilla.

Näiden tutkimusten lisäksi Pohjois-Amerikassa on tehty tutkimus, joka esittelee uudenlaisen menetelmän viskositeetin määrittämiseksi sellutehtaan vahvoista mustalipeistä. Menetelmä perustuu metanolin vapautumiseen näytteestä usean headspace-uuton avulla. Tämän jälkeen näyte analysoidaan kaasukromatografilla. Menetelmä antaa erinomaisen korrelaation testatuille mustalipeänäytteille 110 °C lämpötilassa. (Hu ja Chai 2013)

Toisessa tutkimuksessa käytettiin tekoölypohjaista laskentaa, jolla arvioitiin mustalipeän viskositeettia. Työssä huomattiin, että keskipakovoimapumpun rasitus muuttuu, kun pumpun läpi virtaavan mustalipeän viskositeetti muuttuu. Tekoölymallin avulla rasituksen muutoksesta voitiin päätellä pumpun läpi virtaavan mustalipeän viskositeetti reaaliaikaisesti. Tekoölypohjaista mallia tarvittiin, sillä vanhoilla malleilla ei päästy yhtä hyviin tuloksiin, eikä niissä saatu yhtä hyvin huomioitua pumpun ikääntymisestä aiheutuvia muutoksia. Lisäksi tekoöly pohjaiselle mallille riitti pienempi määrä datapisteitä mallin uudelleen kalibrointiin. (Alabi ja Williamson 2011)

Taulukko 1. Tutkimuksia mustalipeän viskositeetista ja niissä käytetyt parametrit

Viskositeetti-laitteisto	Kuiva-ainepitoisuus (w/w%)	Leikkausnopeus (S <sup>-1</sup> )	Lämpötila (°C)	Puulaji	Lähde
Dobetter instruments SNB-1	20–60	10	50–90	Ei puuta (riisiolki)	(Zhang ja Chen 2016)
Dobetter instruments SNB-1	10–75	-	90	Ei puuta (vehnän olki)	(H. Xu ym. 2021)
Haake RV-12, muokattu painekammio	80	0–10000	40–140	Havupuu	(Zaman ja Fricke 1996)
Haake, RV-20	83	0–2000	25–85	Havupuu	(Alabi, Williamson, ja Lee 2010)
Haake, RV-20	12–80	10–2000	0–115	Havupuu ja lehtipuu	(Alabi, Williamson, ja Lee 2012)
Haake, VT500	62–72	0–500	<90	Lehtipuu	(Llamas ym. 2007)
Haake, RS1	13–60	0–1200	25–65	Lehtipuu	(Costa ym. 2011)
Haake mars III	26–32	10–2000	25–80	Lehtipuu	(Machado ja Dangelo 2023)
Bohlin instruments, Rheometer CS50	14–61	0–300	30–90	Havupuu	(Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2006)

Viskositeetti-laitteisto	Kuiva-ainepitoisuus (w/w%)	Leikkausnopeus (S <sup>-1</sup> )	Lämpötila (°C)	Puulaji	Lähde
Bohlin instruments, Rheometer CS50	40–70	150	40–136	Havupuu ja lehtipuu	(Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2009)
-	23–34	-	120	Havupuu	(Öhman, Wallmo, ja Theliander 2007)
TA instruments, AR2000ex	47–80	0–950	98	Ei puuta (Bambu)	(Chen ym. 2022)
TA instruments, AR2000ex	63–77	0–950	50–80	Ei puuta (Bambu)	(Y. Xu ym. 2016)
TA instruments, AR2000ex	70–80	0–950	70–98	Ei puuta (Bambu)	(Yue, Du, ja Xu 2017)
Ostwald, capillary viscometer	11–52	0,2–97	-	Havupuu ja Lehtipuu	(Kobe ja McCormack 1949)
Rheometric Scientific RFSII	43–63	0,1–1000	45–70	Ei puuta (Bagassi)	(Yang ym. 2007)
Anton Paar, Rheomat RM 115	12–80	10–2000	0–115	Havupuu ja lehtipuu	(Alabi, Williamson, ja Lee 2012)
Physica MCR 100	36–52	10–1000	60–100	Ei puuta (vehnän olki)	(Singh ym. 2015)



Viskositeetti-laitteisto	Kuiva-ainepitoisuus (w/w%)	Leikkausnopeus (S <sup>-1</sup> )	Lämpötila (°C)	Puulaji	Lähde
Physica MCR 100	36–52	10–1000	60–100	Ei puuta (vehnän olki)	(Singh ym. 2023)
-	54	20	70–120	Ei puuta (vehnän olki)	(Y. Xu ym. 2015)
-	48–80	0,1–100	98	Ei puuta (Bambu)	(Chen ym. 2022)
Brookfield, LV	15–39	0–60	20	Lehtipuu	(Andreuccetti, Leite, ja d'Angelo 2011)
Cole-Palmer, Rotational	40–51	0–250	30–70	Havupuu, lehtipuu ja bambu	(Cardoso, De Oliveira, ja Passos 2009)

### 3 Materiaalit ja menetelmät

#### 3.1 Käytetyt mustalipeät

Tässä työssä käytetyt mustalipeät olivat suomalaisesta havupuusta ja lehtipuusta peräisin olevia mustalipeitä. Niiden kuiva-ainepitoisuudet olivat saapuessaan noin 14–81 %, ja ne laimennettiin mittauksiin sopiviksi ultrapuhtaalla vedellä tai konsentroidiin vesihauteessa haihduttamalla. Alla olevassa taulukossa 2 on lueteltu työssä käytetyt mustalipeät ja niiden kuiva-ainepitoisuudet saapumistilassa.

*Taulukko 2. Työssä käytetyt mustalipeänäytteet*

Näyte	Kuiva-aineen alkupitoisuus (%)
ML1	14,07
ML2	73,39
ML3	73,71
ML4	81,70

#### 3.2 Kuiva-ainepitoisuusmittaukset

Työn aikana kuiva-ainepitoisuutta jouduttiin määrittämään usein, koska jokainen viskositeettitulokset laskettiin kuiva-ainepitoisuutta kohden. Ensimmäinen käytetty menetelmä oli pikakuiva-ainemenetelmä SCAN-N 22:96, jolla varmistettiin sopiva kuiva-ainepitoisuus viskositeettimittauksia varten. Tämä on nopea menetelmä, jolla varmistetaan saapuneen mustalipeän kuiva-aineen alkupitoisuus, jotta tiedetään pitääkö näytettä laimentaa tai haihduttaa ennen viskositeettianalyysiä. Toinen käytetty menetelmä oli hiekkamenetelmä, joka perustuu standardimenetelmään mustalipeän kuiva-ainepitoisuudelle SCAN-N 22:77. Tällä menetelmällä saadaan luotettavia kuiva-ainepitoisuustuloksia.

##### 3.2.1 Pikakuiva-ainemenetelmä

Tarvittaessa matalille, alle 40 % kuiva-ainepitoisuuksille, voidaan määrittää kuiva-ainepitoisuus nopeammin SCAN-N 22:96 standardiin perustuvalla menetelmällä. Siinä laimentamatonta mustalipeänäytettä kuivataan vakiopainoiseksi alumiinifolion päälle asetetulla lasikuitusuodattimella 105 °C lämpötilassa vähintään 30 minuuttia. Menetelmä soveltuu

mustalipeille, joiden kuiva-ainepitoisuus on alle 40 %. Korkeammilla kuiva-ainepitoisuuksilla on vaarana kalvon muodostuminen mustalipeän pinnalle, joka estää kosteutta haihtumasta ja vääristää tuloksia liian mataliksi. Toinen vaihtoehtoinen pikamenetelmä on käyttää halogeenikuivainta, mutta tässä työssä tätä menetelmää ei käytetty.

### 3.2.2 Hiekkakuiva-ainemenetelmä

Kaikille mustalipeänäytteille voidaan käyttää hitaampaa mutta parempaa hiekkamenetelmää kuiva-ainepitoisuuksien määrittämiseen. Hiekkamenetelmä perustuu SCAN-N 22:77 standardimenetelmään, jossa kuvataan mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen. Menetelmässä mustalipeänäyte sekoitetaan kvartsihiekkään haihtumispinnan lisäämiseksi ja kuivatetaan 105 °C:ssa lämpökaapissa vakiopainoiseksi 18–24 h:n ajan. Lisäksi hiekkaan sekoittaminen estää kalvon muodostumisen mustalipeän pinnalle, joka voi vaikuttaa saatuun kuiva-ainepitoisuuteen. Menetelmä soveltuu mustalipeille riippumatta niiden kuiva-ainepitoisuudesta.

### 3.3 Viskositeettimittaukset

Työn tarkoitus oli määrittää mustalipeän viskositeettiä. Viskositeetin määrittämiseen käytettiin Thermo Fisherin Haake Rheo Stress 6000 reometria. Ohjainyksikkönä toimi Thermo Haake TC 501 laitteisto. Laitteistoa ohjattiin tietokoneella RheoWin ohjelmalla. Reometrilaitteistoon oli yhdistetty haihdutuskammio, jossa voidaan haihduttaa näytettä suurempaan kuiva-ainepitoisuuteen, vaikka laite mittaa vielä edellistä pistettä. Haihdutuskammioista voidaan johtaa tutkittava aine suoraan mittauskammioon purkamatta välillä reometrillä näytekammiota.

Näytettä lämmitettiin haihdutuskammiossa öljyhauteen avulla, joka oli asetettuna 105 asteeseen. Toinen öljyhaude lämmitti putkea, jolla näyte johdettiin mittauskammioon. Itse mittauskammio lämmitettiin Haake Rheo Stress 6000 laitteistoon kuuluvilla sähkövastuksilla, joilla on oma ohjainyksikkö TC 501.

Näyte johdettiin haihdutuskammioista mittauskammioon metalliputkea pitkin paineilmalla 1 bar paineella. Tämä on sopiva paine, jotta näyte liikkuu, mutta ilma ei tunge näytteen edellä mittauskammioon. Laitteisto käyttää paineilmaa näytteen siirtämisen lisäksi reometrillä näytekammiossa olevan näytteen jäähdyttämiseen.

Mustalipeänäytteet pitää homogenisoida hyvin, jotta määrittäminen on luotettavaa. Tarvittaessa lipeää lämmitetään, jotta koko näyte saadaan sekoittumaan. Runsaat kuitumäärät ja yli 0,5 mm:n saostumat seuloitaisiin pois, koska ne voivat tukkia laitteistoa ja estää luotettavien mittaustulosten saamista. Näitä ei kuitenkaan tutkituissa mustalipeissä ollut, joten niitä ei tarvinnut seuloa.

Mustalipeän viskositeettiä aloitetaan yleensä määrittämään noin 50 % kuiva-ainepitoisuudesta ylöspäin, jolloin viskositeetti lähtee arvosta 50 mPa\*s ylöspäin. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus vaihtelee tyypillisesti 20–80 % välillä, joten näytettä pitää yleensä joko haihduttaa tai laimentaa vedellä ennen määrittämistä. Haihdutus tapahtui laitteiston haihdutuskammiossa. Tärkeintä on, että haihduttaessa näytteestä ei haihtuisi muuta kuin vettä. Laimentaminen taas toteutettiin lisäämällä mustalipeän joukkoon sopiva määrä ionivaihdettua vettä. Näytteen kuiva-ainepitoisuus määritettiin ennen viskositeettimittausta pikakuiva-ainemenetelmällä, jotta saatiin hyvä arvio siitä, onko pitoisuus mitta-alueella. Mittausten aikana kuiva-ainepitoisuus määritettiin SCAN-N 22:99 menetelmällä, jolla saadaan tarkempi tulos.

Mustalipeälle, jonka kuiva-ainepitoisuus on noin 50 %, voidaan aloittaa viskositeettimääritykset. Näytteiden ensimmäinen piste määritettiin heti ennen ylimääräistä haihduttamista. Näyte johdettiin mittauskammioon paineilman avulla. Ensimmäistä pistettä varten näytettä johdettiin mittausastiaan, kunnes mustalipeää alkoi tulla kammion läpi, jolloin voitiin olla varmoja, että kammio on täyttynyt mitattavalla lipeällä. Muita pisteitä määrittäessä mustalipeää johdettiin mittausastiaan, kunnes poistoputkesta on valunut 150 ml näytettä. Tällä määrällä kaikki letkuissa ja kammiossa oleva mustalipeä oli varmasti vaihtunut paksumpaan lipeään. Kun näytettä oli valunut noin 75 ml, otettiin kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten näytettä 2–3 g ruiskuun, josta se siirrettiin hiekkaa sisältäviin kuiva-aineastioihin.

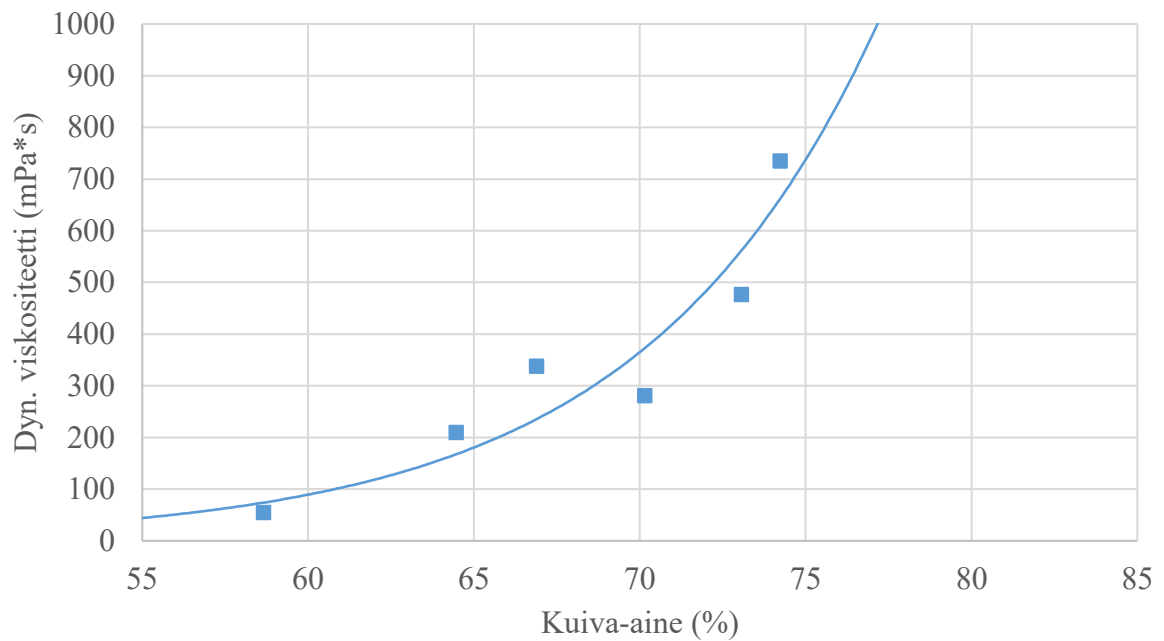
Kun näyte oli johdettu kammioon, sen lämpötila nostettiin haluttuun arvoon, jonka jälkeen mittaus voitiin aloittaa. Joillekin näytteille määritettiin viskositeetti useammassa lämpötilassa, jolloin lämpötilaa muutettiin uuteen sähkövastuksilla lämmittäen tai paineilmalla jäähdyttämällä. Näytteen viskositeetti määritettiin jokaisessa kuiva-aineessa ja lämpötilassa viidellä eri leikkausnopeudella. Ensimmäinen viskositeettiarvo mitattiin manuaalisella mittauksella leikkausnopeudella 104 s<sup>-1</sup>. Tällä varmistettiin, varmistettiin että mittaus lähtee hyvin liikkeelle ja suuret poikkeamat mittauksissa havaitaan nopeasti. Manuaalimittauksen jälkeen leitteelle asetettiin automaattinen mittausohjelma. Tämä ohjelma mittasi viskositeetin viidellä eri

leikkausnopeudella ( $104 \text{ s}^{-1}$ ,  $174 \text{ s}^{-1}$ ,  $288 \text{ s}^{-1}$ ,  $482 \text{ s}^{-1}$  ja  $804 \text{ s}^{-1}$ ). Mittauksen jälkeen siirryttiin seuraavaan lämpötilaan ja toistettiin viskositeettimääritys. Tämän jälkeen näytettä haihdutettiin lisää ja tehtiin viskositeettimittaukset eri kuiva-ainepitoisuuksissa.

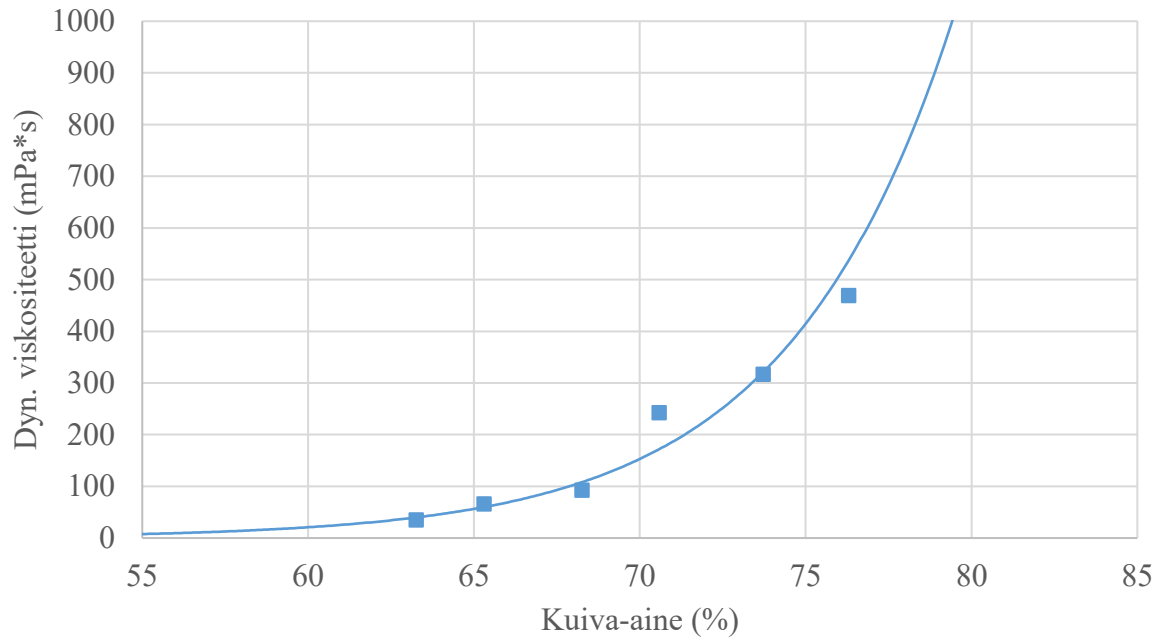
## 4 Tulokset

### 4.1 Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus viskositeettiin

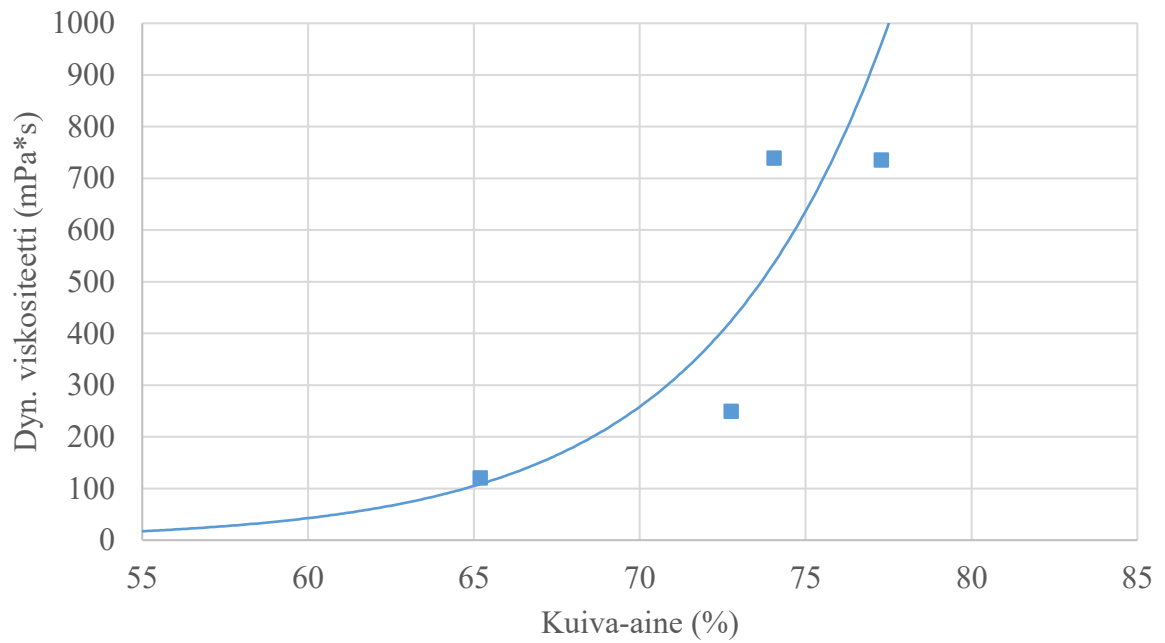
Alla olevissa kuvissa 9, 10, 11 ja 12 on esitetty kaikkien neljän mustalipeän viskositeetti kuiva-ainepitoisuuden suhteen leikkausnopeudella  $288 \text{ s}^{-1}$ . Kaikissa mittauksissa lämpötila oli  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kuviin on sovitettu apukäyrä, jonka on tarkoitus helpottaa kuvien tulkitsemistä.



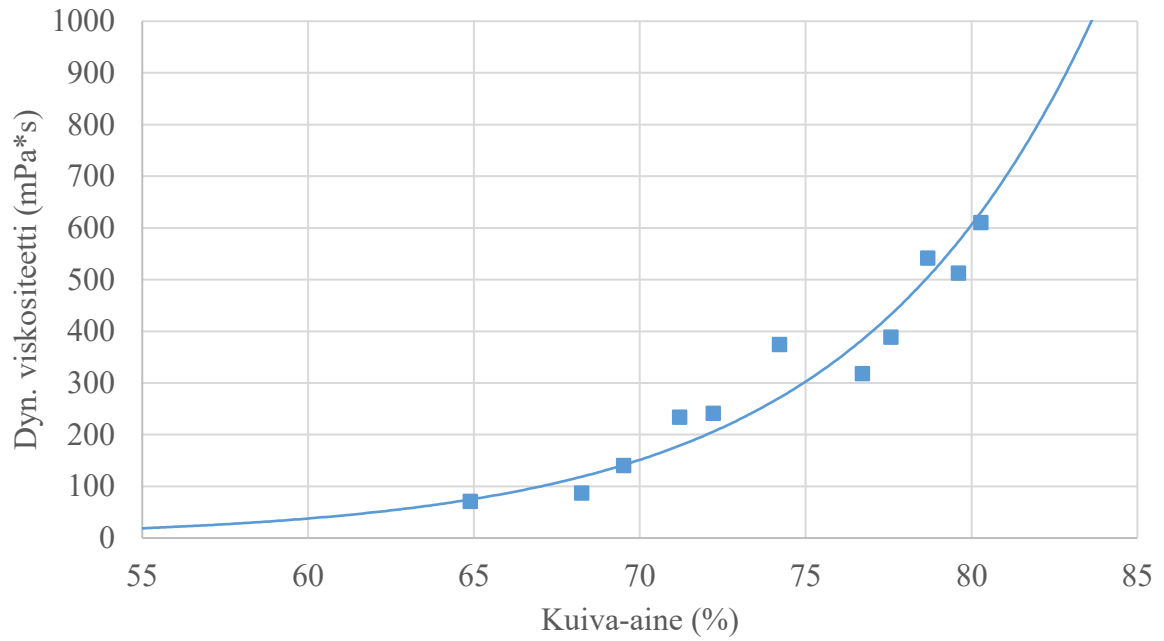
Kuva 9. Näytteen ML1 viskositeetti kuiva-ainepitoisuuden suhteen lämpötilassa  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  ja leikkausnopeudella  $288 \text{ s}^{-1}$



Kuva 10. Näytteen ML2 viskositeetti kuiva-ainepitoisuuden suhteen lämpötilassa 130 °C ja leikkausnopeudella 288 s<sup>-1</sup>



Kuva 11. Näytteen ML3 viskositeetti kuiva-ainepitoisuuden suhteen lämpötilassa 130 °C ja leikkausnopeudella 288 s<sup>-1</sup>

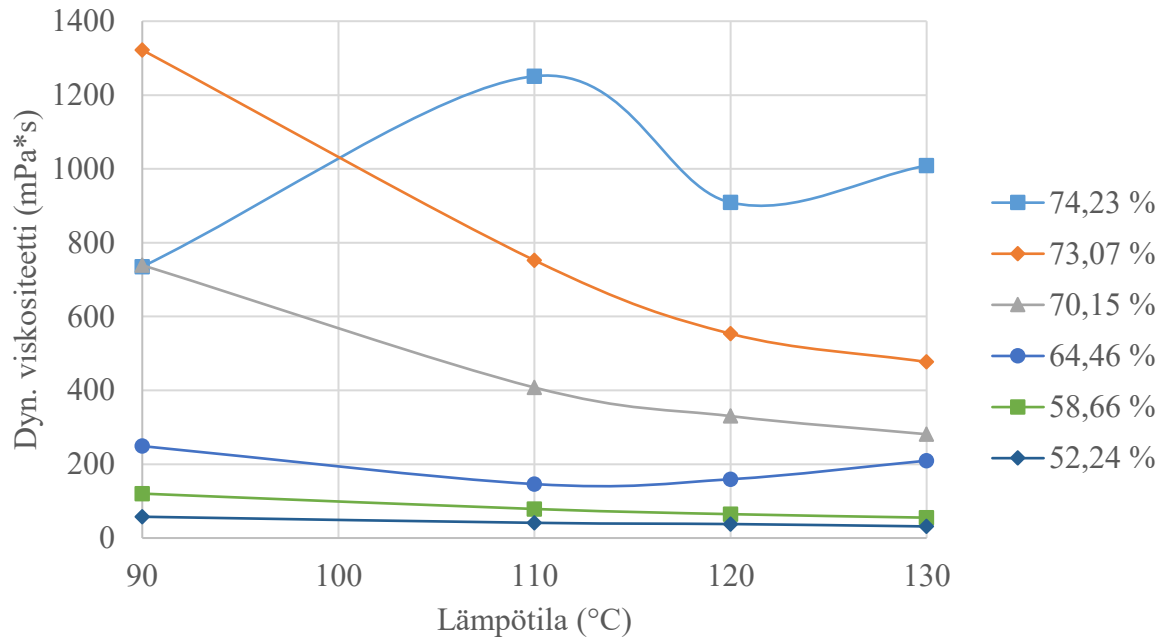


Kuva 12. Näytteen ML4 viskositeetti kuiva-ainepitoisuuden suhteen lämpötilassa 130 °C ja leikkausnopeudella 288 s<sup>-1</sup>

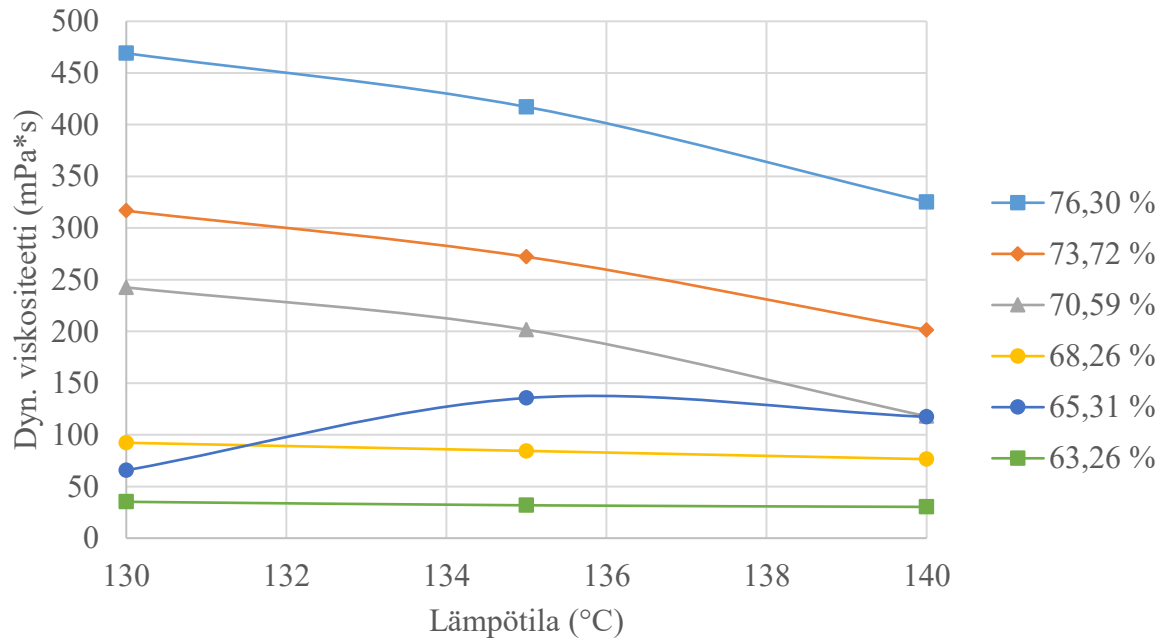
#### 4.2 Lämpötilan vaikutus viskositeettiin

Alla olevissa kuvissa 13, 14 ja 15 on esitetty mitattujen mustalipeiden viskositeetti lämpötilan suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksissa. Mittauksissa leikkausnopeus oli asetettu 288 s<sup>-1</sup>. Näytteellä ML4 ei tehty lämpötilan vaikutuksen mittauksia. Kuviin on sovitettu apukäyrä, jonka on tarkoitus helpottaa kuvien tulkitsemista.

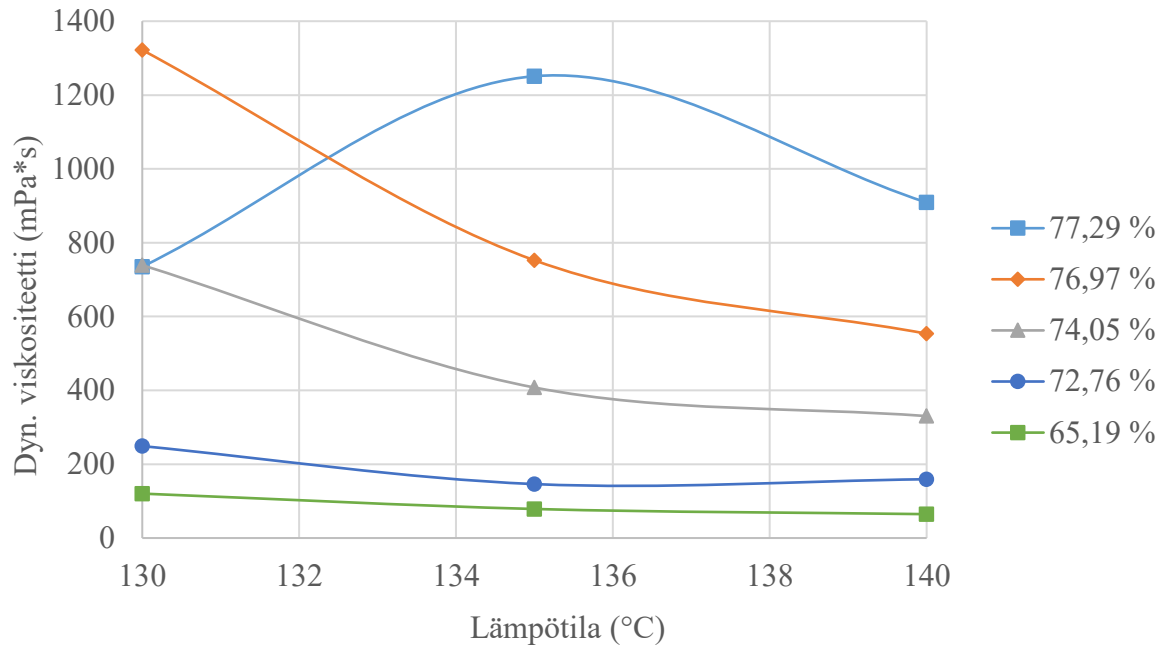




Kuva 13. Näytteen ML1 viskositeetti lämpötilan suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksilla leikkausnopeudella  $288 \text{ s}^{-1}$



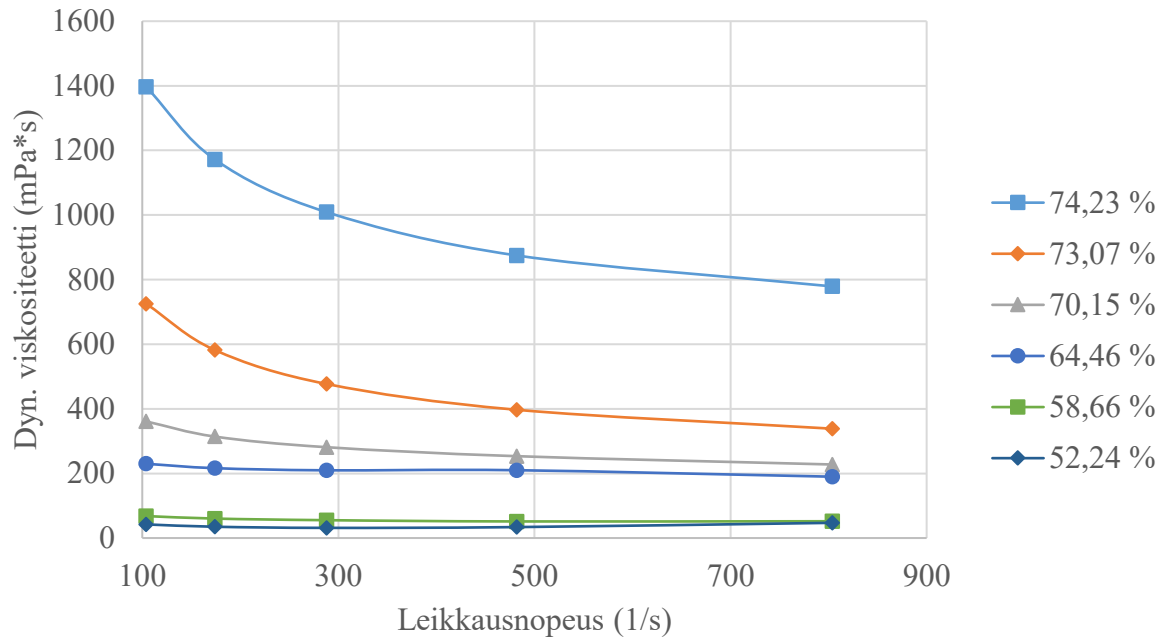
Kuva 14. Näytteen ML2 viskositeetti lämpötilan suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksilla leikkausnopeudella  $288 \text{ s}^{-1}$



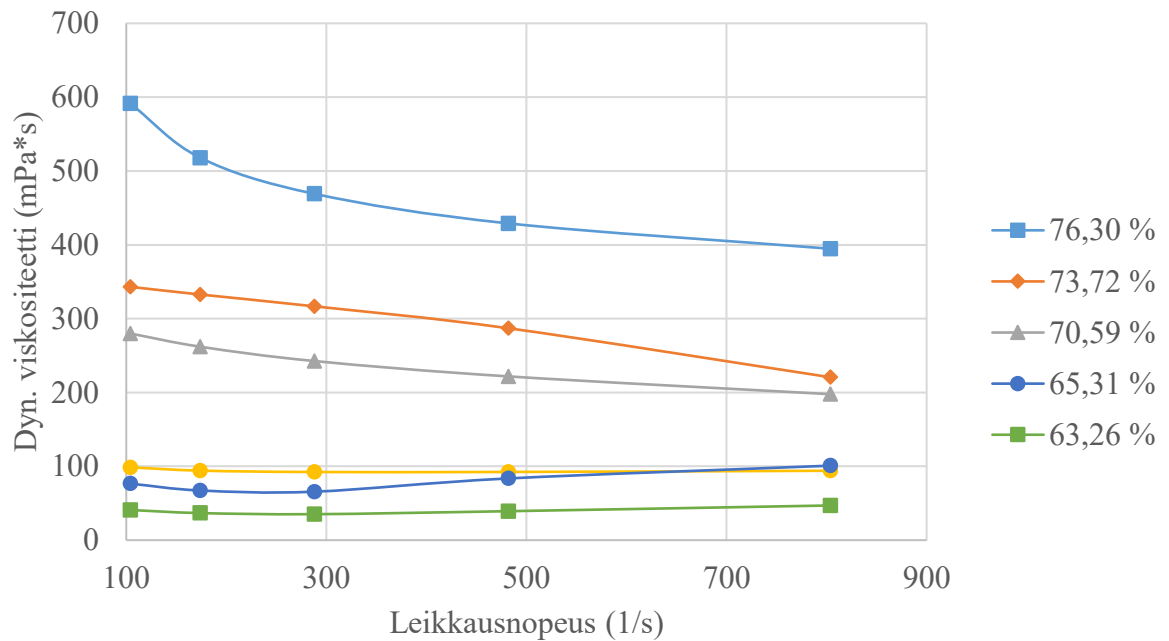
Kuva 15. Näytteen ML3 viskositeetti lämpötilan suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksilla leikkausnopeudella  $288 \text{ s}^{-1}$

### 4.3 Leikkausnopeuden vaikutus viskositeettiin

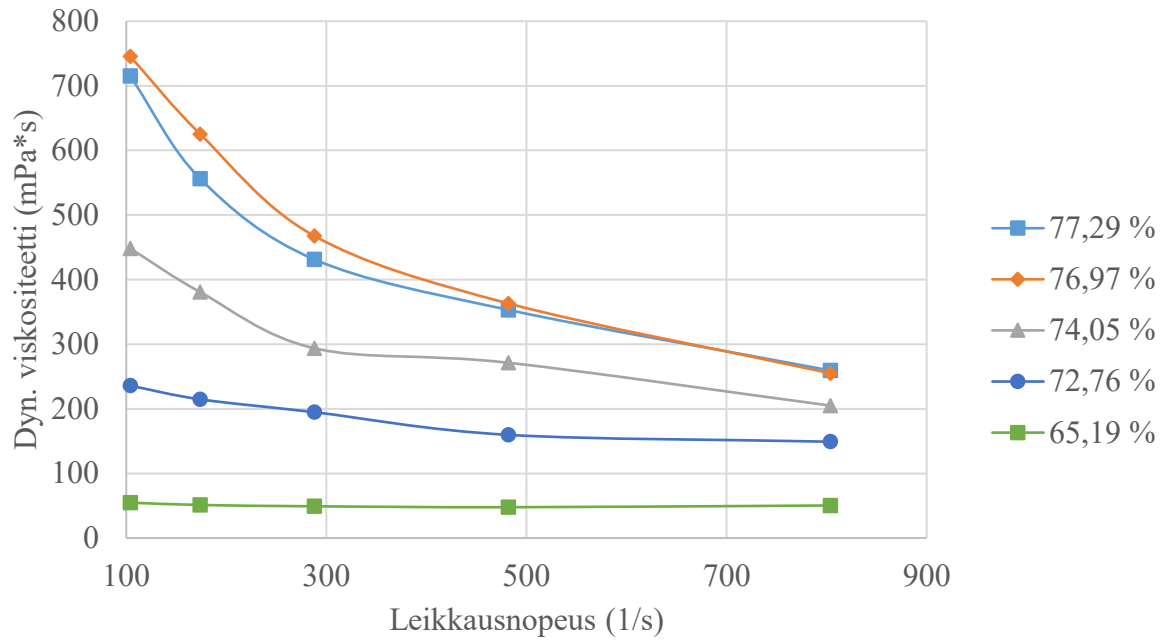
Alla olevissa kuvissa 16, 17, 18 ja 19 on esitetty mitattujen mustalipeiden viskositeetti leikkausnopeuden suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksissa. Kuviin on sovitettu apukäyrä, jonka on tarkoitus helpottaa kuvien tulkitsemistä.



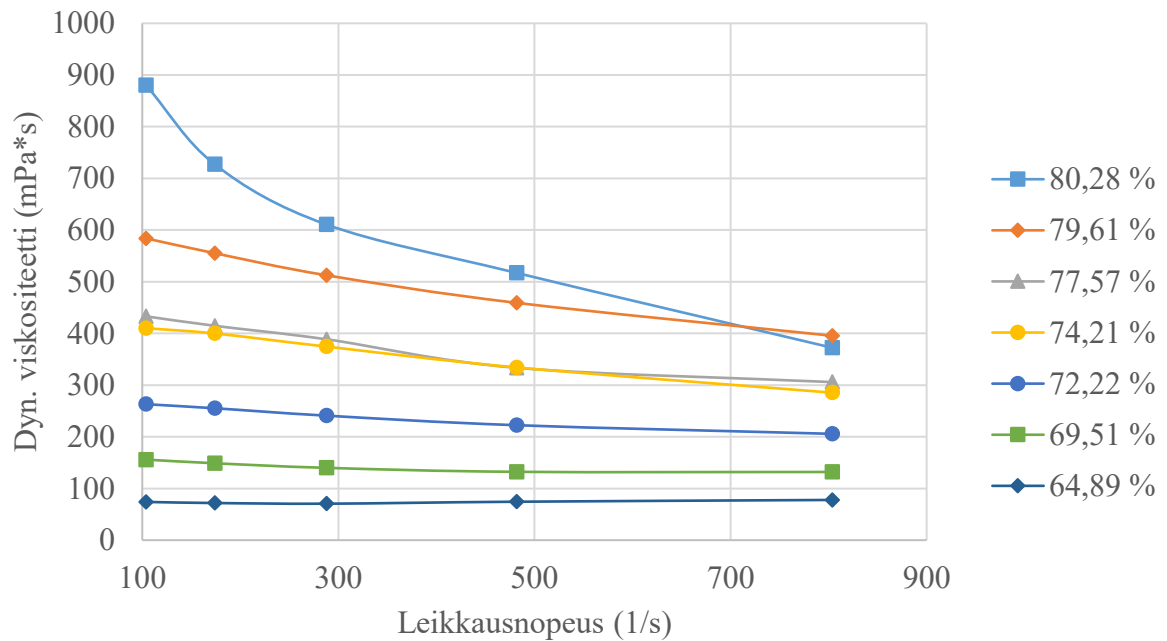
Kuva 16. Näytteen ML1 viskositeetti leikkausnopeuden suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksilla lämpötilassa 130 °C



Kuva 17. Näytteen ML2 viskositeetti leikkausnopeuden suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksilla lämpötilassa 130 °C



Kuva 18. Näytteen ML3 viskositeetti leikkausnopeuden suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksilla lämpötilassa 130 °C



Kuva 19. Näytteen ML4 viskositeetti leikkausnopeuden suhteen eri kuiva-ainepitoisuuksilla lämpötilassa 130 °C

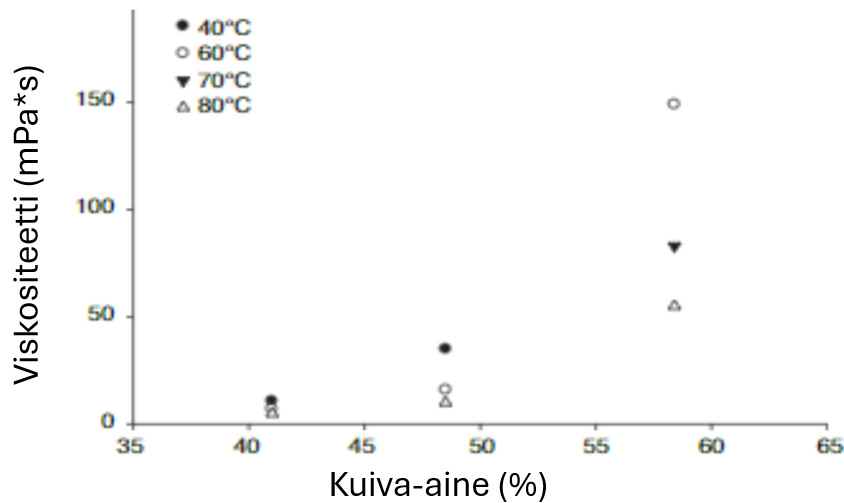
## 5 Tulosten tarkastelu

### 5.1 Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus viskositeettiin

Tämän työn tulosten perusteella mustalipeän viskositeetti kasvaa eksponentiaalisesti kuiva-ainepitoisuuden noustessa. Tämä tarkoittaa sitä, että mitä suurempi kuiva-ainepitoisuus on, sitä voimakkaammin viskositeetti kasvaa. Erityisesti kuiva-ainepitoisuuden ylittäessä noin 70 %, viskositeetti nousee merkittävästi jyrkemmin 130 °C lämpötilassa. Kuiva-ainepitoisuuden ollessa noin 55–65 %, viskositeetti kasvaa maltillisemmin. Työn perusteella kuiva-ainepitoisuus noin 70 % näyttää olevan kriittinen piste, jonka jälkeen viskositeetin kasvu kiihtyy voimakkaasti. Tämä on tärkeää huomioida sellutehtaan prosessien suunnittelussa, sillä korkeammat kuiva-ainepitoisuudet voivat aiheuttaa haasteita esimerkiksi mustalipeän käsittelyssä.

Tämän työn perusteella mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden noustessa viskositeetti kasvaa. Tämä vastaa hyvin muiden tutkimusten tuloksia. Moosavifar ym. (2009) suorittivat kokeen, jossa tutkittiin mustalipeän viskositeetin muutoksia keskittyen kuiva-ainepitoisuuden vaikutuksiin. Kokeessa käytetty mustalipeä saatiin useista ruotsalaisista sellutehtaista. Viskositeetin mittaukset suoritettiin Bohlin rheometer CS50 -laitteella, ja leikkausnopeus tutkimuksessa oli 3–300 s<sup>-1</sup> (Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2009).

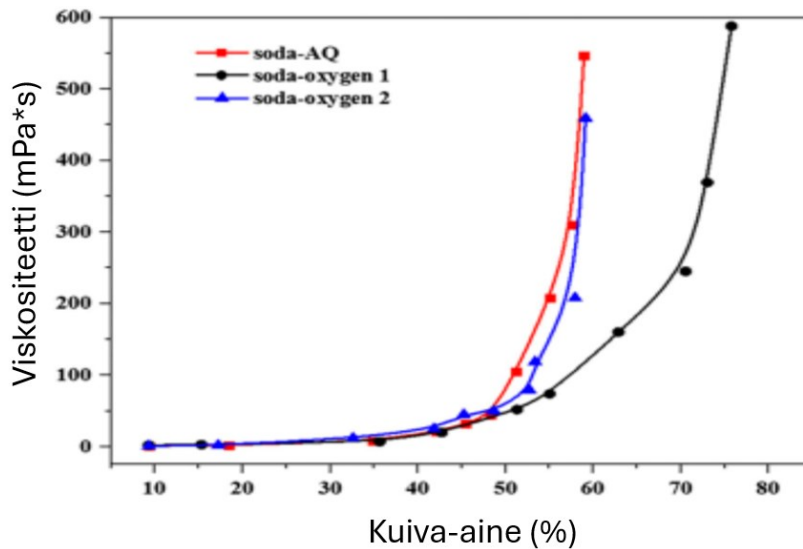
Tulokset mustalipeänäytteestä osoittivat, että kuiva-ainepitoisuuden nousu kasvattaa viskositeettia. Kuvassa 20 esitetään Moosavifar ym. (2009) mustalipeänäytteen viskositeetin käyttäytyminen eri lämpötiloissa, kun kuiva-ainepitoisuus kasvaa. Kuvasta 20 nähdään myös, että viskositeetin nousu oli jyrkempää, kun kuiva-ainepitoisuus ylitti 50 %, verrattuna muutoksiin, jotka tapahtuivat alle 50 % kuiva-ainepitoisuudessa (Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2009). Sama tulos on nähtävissä tässä työssä tehdyille mittauksille.



Kuva 20. Mustalipeän viskositeetti kuiva-ainepitoisuuden funktiona (Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2009, muokattu).

Toinen tutkimus, jossa tutkittiin kuiva-ainepitoisuuden vaikutusta mustalipeän viskositeettiin, on Xu ym. (2021) tutkimus. He tutkivat vehnänojesta valmistetun mustalipeän viskositeetin pienentämistä. Tutkimuksessa analysoitiin kuiva-ainepitoisuuden vaikutusta mustalipeän viskositeettiin. Kokeessa käytetty mustalipeä saatiin Shandongin maakunnasta Kiinasta. Viskositeetin mittaukset suoritettiin SNB-1 viskosimetrillä, ja kokeen aikana lämpötila pidettiin vakiona 90 °C. (H. Xu ym. 2021).

Tulokset osoittavat, että mustalipeän viskositeetti nousi kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa. Kun kuiva-ainepitoisuus oli 10–45 %, viskositeetti nousi hitaasti. Kun kuiva-ainepitoisuus ylitti 45 %, viskositeetti kasvoi merkittävästi jo pienellä kuiva-ainepitoisuuden lisäyksellä. Mustalipeänäytteet, joissa oli korkeampi kuiva-ainepitoisuus, osoittivat korkeampia viskositeettiarvoja. Kuvassa 21 esitetään mustalipeänäytteiden viskositeetin vaihtelu kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa (H. Xu ym. 2021).



Kuva 21. Kuiva-ainepitoisuuden vaikutus mustalipeän viskositeettiin muokattu (H. Xu ym. 2021, muokattu)

Tässä työssä mittaukset osoittivat samoja tuloksia kuin yllä olevat kaksi tutkimusta. Lämpötilassa 90 °C kuiva-ainepitoisuuden noustessa yli 50 % viskositeetti lähtee kasvamaan nopeammin. Erona tässä työssä tehdyille mittauksille oli kuitenkin paljon korkeampi mittaustemperatura. Yllä olevissa tutkimuksissa käytettiin vain alle 100 °C lämpötilaa, kun tässä työssä mittaukset tehtiin 130 °C lämpötilassa. Tämä selittää miksi tässä työssä pystyttiin mittaamaan yli 80 % kuiva-ainepitoisuuksissa viskositeetteja, koska korkeammassa lämpötilassa viskositeetti on matalampi. Myös muissa tutkimuksissa on mitattu kuiva-ainepitoisuuden vaikutusta mustalipeän viskositeettiin (Kobe ja McCormack 1949; Llamas ym. 2007; Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2009; Andreuccetti, Leite, ja d'Angelo 2011; Y. Xu ym. 2016; Zhang ja Chen 2016) ja myös näissä tutkimuksissa havaittiin, että mustalipeän viskositeetti kasvaa kuiva-ainepitoisuuden noustessa.

## 5.2 Lämpötilan vaikutus viskositeettiin

Tämän työn tulosten perusteella mustalipeän viskositeetti pienenee lämpötilan noustessa, mikä vastaa hyvin aiempien tutkimusten havaintoja ja viskositeetin yleistä käyttäytymistä. Kuvissa 13–15 esitetyt tulokset osoittavat, että mustalipeän viskositeetti vähenee merkittävästi lämpötilan noustessa. Tämä tulos on havaittavissa kaikilla tutkituilla kuiva-ainepitoisuuksilla. Tämä on odotettavissa oleva ilmiö nesteiden käyttäytymisessä lämpötilan kasvaessa.

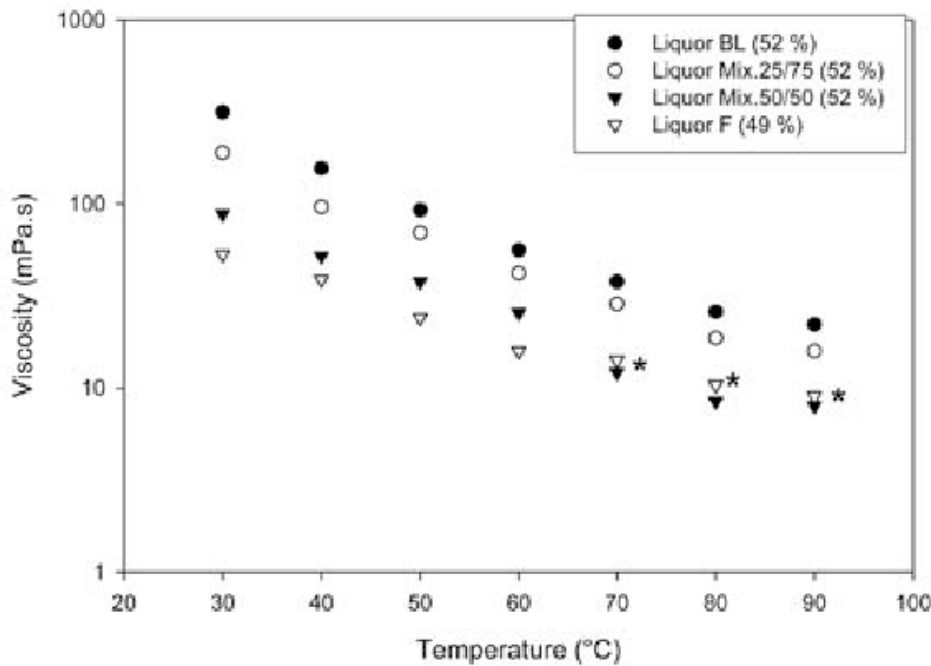
Kuvassa 13 korkeimmalla kuiva-ainepitoisuudella (74,23 %) huomataan, että matalassa lämpötilassa ei enää saatu luotettavaa viskositeettitulosta. Määrityksen aikana havaittiin, että reometri ei jaksanut pyöriä niin hyvin kuin sen pitäisi, jolloin määrittäminen ei ole enää luotettava.

Tässä siis saavutettiin reometrin viskositeetin määrittämisen yläraja, ja viskositeetin laskiessa mittaukset taas onnistuivat.

Kuvassa 13 korkealla pitoisuudella (73,07 %) viskositeetti laskee tasaisesti lämpötilan kasvaessa, mikä viittaa siihen, että tässä tapauksessa lämpötilan nousu vähentää viskositeettia suoraviivaisesti. Vastaavasti alemmilla pitoisuuksilla (64,46 %, 58,66 % ja 52,24 %) viskositeetti laskee hieman lämpötilan noustessa, mutta muutokset ovat pienempiä ja vähemmän dramaattisia kuin korkeammilla pitoisuuksilla. Näiden tulosten perusteella voidaan todeta, että lämpötilan vaikutus mustalipeän viskositeettiin riippuu voimakkaasti lipeän kuiva-ainepitoisuudesta. Korkeammilla kuiva-ainepitoisuuksilla viskositeetti voi vaihdella huomattavasti lämpötilan funktiona, kun taas alhaisemmilla pitoisuuksilla lämpötilan vaikutus on tasaisempi ja ennustettavampi. Tämä viittaa siihen, että lämpötilan hallinta on erityisen tärkeää prosessoitaessa mustalipeää, jolla on korkea kuiva-ainepitoisuus.

Moosavifar ym. (2006) hyödynsivät tutkimuksessaan mustalipeää, joka oli saatu ruotsalaisesta sellutehtaasta. Mustalipeän viskositeetti mitattiin lämpötilavälillä 30–90 °C ja leikkausnopeudet vaihtelivat välillä 0–300 s<sup>-1</sup>. Viskositeetin mittaamiseen käytettiin Bohlinin CS50-reometria, jossa on vesihaude lämpötilan säätämiseen. Tutkimuksessa tutkittiin mustalipeitä, joiden kuiva-aineen alkupitoisuus oli 14–61 %. Tutkimuksen tulokset osoittivat, että mustalipeän viskositeetti pienenee lämpötilan noustessa ja erityisesti yli 60 % kuiva-ainepitoisuuksissa havaitaan suurempi muutos kuin matalammissa kuiva-ainepitoisuuksissa. Nämä tulokset on esitetty kuvassa 22. Tässä tutkimuksessa jäädään kuitenkin lämpötilan suhteen alle sadan asteen, mikä aiheuttaa eroja tulosten vertailussa. Kuitenkin huomataan, että tulokset ovat samansuuntaisia. (Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2006)





Kuva 22. Lämpötilan vaikutus mustalipeän viskositeettiin (Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2006)

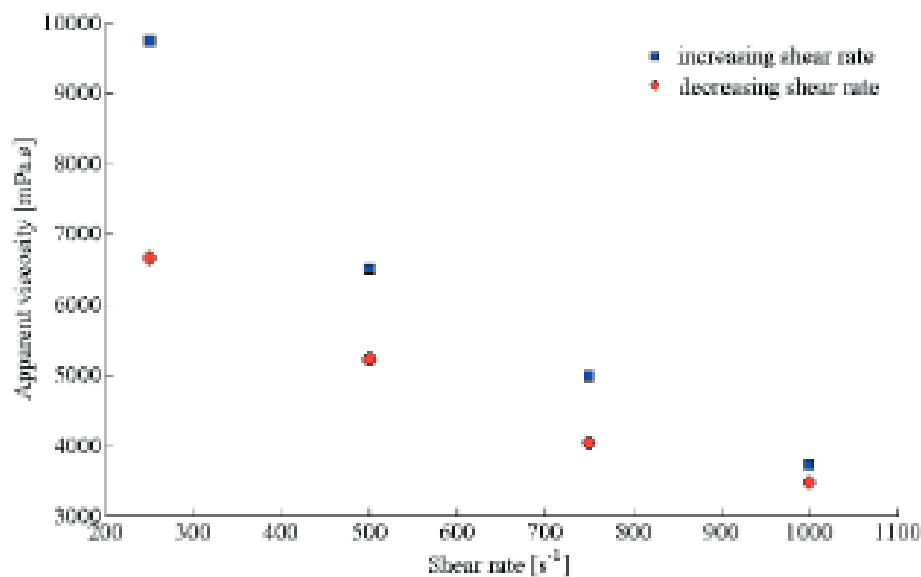
Muutamissa tutkimuksissa on mitattu viskositeettiä 120 °C tai sitä korkeammissa lämpötiloissa (Y. Xu ym. 2015; Öhman, Wallmo, ja Theliander 2007; Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2009; Zaman ja Fricke 1996), mutta useammin mittaukset suoritetaan sitä alemmissa lämpötiloissa (Alabi, Williamson, ja Lee 2010; Yang ym. 2007; Moosavifar, Sedin, ja Theliander 2009; Y. Xu ym. 2016; 2016; Nassar ym. 2016; Yue, Du, ja Xu 2017; Singh ym. 2023). Tämä on ymmärrettävää, sillä lämpimän mustalipeän käsittely on haastavaa. Korkean lämpötilan mittaukset ovat kuitenkin hyödyllisiä sellutehtaan toiminnan kannalta, sillä niissä mustalipeä on usein yli 120 °C lämpötilassa. Kaikissa tutkimuksissa huomataan kuitenkin samansuuntaisia tuloksia, eli mustalipeän viskositeetti pienenee lämpötilan noustessa.

### 5.3 Leikkausnopeuden vaikutus viskositeettiin

Kuvissa 16–19 esitetään mustalipeän viskositeetin riippuvuus leikkausnopeudesta eri kuiva-ainepitoisuuksilla (52,24 % - 74,23 %). Tulokset osoittavat, että viskositeetti vähenee leikkausnopeuden kasvaessa kaikilla kuiva-ainepitoisuuksilla, mikä on tyypillistä pseudoplastisille nesteille, kuten mustalipeälle. Korkeimmalla kuiva-ainepitoisuudella (74,23 %) viskositeetti on merkittävästi suurempi verrattuna muihin pitoisuuksiin alhaisella leikkausnopeudella, mutta laskee nopeasti leikkausnopeuden kasvaessa. Tämä viittaa siihen, että korkea kuiva-ainepitoisuus lisää mustalipeän vastusta leikkausvoimia vastaan, ja suurempi

leikkausnopeus tehostaa virtausta merkittävästi. Matalammilla kuiva-ainepitoisuuksilla (esimerkiksi 58,66 % ja 52,24 %) viskositeetti on alhaisempi kaikilla leikkausnopeuksilla, ja viskositeetin lasku on maltillisempaa, kun leikkausnopeus kasvaa. Tämä osoittaa, että alhaisemmilla kuiva-ainepitoisuuksilla mustalipeä virtaa helpommin, eikä leikkausnopeuden kasvu vaikuta virtausominaisuuksiin yhtä voimakkaasti kuin korkeammilla pitoisuuksilla.

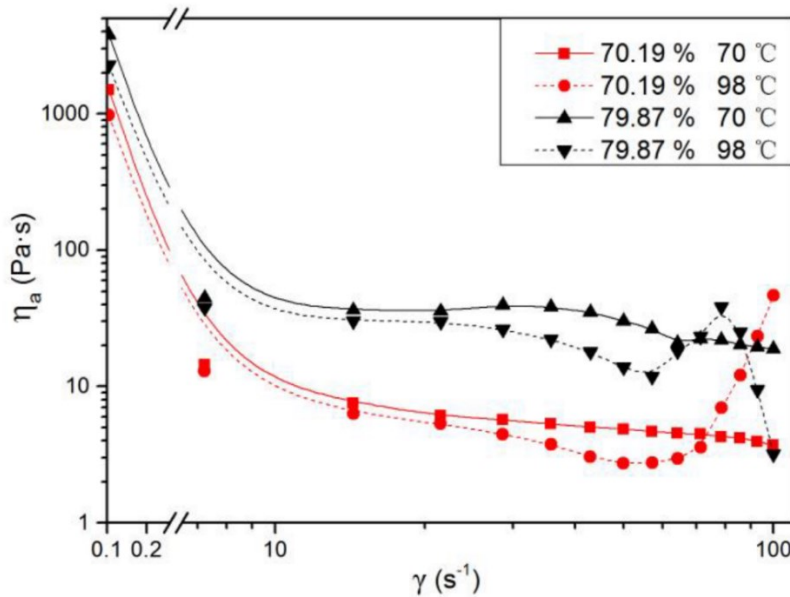
Alabi ym. (2012) suorittivat kokeen, jossa tutkittiin mustalipeän ei-newtonilaista käyttäytymistä. Tutkimuksessa käytetty mustalipeä saatiin Kinleithin tehtaalta Uudessa-Seelannissa. Viskositeetin mittauksissa käytettiin Haake Rotovisco RV20 -reometria. Mittauksissa lämpötilan vaihteluvälillä oli 0–115 °C ja leikkausnopeuden vaihteluväli oli 200–1000 s<sup>-1</sup>. Näiden tuloksia on esitetty kuvassa 23. Kokeen tulokset osoittivat, että leikkausnopeuden kasvaessa mustalipeän viskositeetti laskee. Viskositeetti oli korkeimmillaan, kun leikkausnopeus oli 250 s<sup>-1</sup>, ja se väheni merkittävästi jokaisen leikkausnopeuden lisäyksen myötä kuten kuvassa 23 esitetään.



Kuva 23. Mustalipeän viskositeetti leikkausnopeuden suhteen (Alabi, Williamson, ja Lee 2012)

Yue ym. (2017) suorittivat tutkimuksen paksun mustalipeän reologisista ominaisuuksista ja analysoivat siinä leikkausnopeuden vaikutuksia mustalipeän viskositeettiin. Tutkimuksessa käytettiin Chitianhua Pulp and Papermaking Companyn Guizhousta (Kiina) toimittamaa bambusta valmistettua mustalipeää. Tutkimuksessa käytetyn mustalipeän kuiva-ainepitoisuus oli 70,19 % ja 79,19 %. Viskositeetin mittauksissa käytettiin AR2000ex-reometria 70 °C ja 98 °C lämpötiloissa, ja leikkausnopeudet vaihtelivat välillä 0,1–100 s<sup>-1</sup>. (Yue, Du, ja Xu 2017)

Kuvassa 24 esitetään Yue ym. (2017) tutkimuksesta leikkausnopeuden ja viskositeetin suhde mustalipeälle vaihtelevilla kiintoainepitoisuuksilla ja lämpötiloilla. Tulokset osoittavat selvästi, että mustalipeän viskositeetti pienenee, kun leikkausnopeus kasvaa, molemmilla eri kiintoainepitoisuuksilla ja molemmilla lämpötiloilla.



Kuva 24. Mustalipeän viskositeetti leikkausnopeuden suhteen (Yue, Du, ja Xu 2017)

Muissa vastaavissa tutkimuksissa (Cardoso, De Oliveira, ja Passos 2009; Costa ym. 2011; Singh ym. 2015; Chen ym. 2022; Machado ja Dangelo 2023) missä mitattiin leikkausnopeuden vaikutusta mustalipeän viskositeettiin, havaittiin, että leikkausnopeuden kasvaessa viskositeetti laskee ja mustalipeä noudattelee ei-newtonilaista ja pseudoplastista käyttäytymistä. Suurin osa näistä tutkimuksista tutki leikkausnopeuden vaikutusta matalissa alle 60 % kuivaainepitoisuuksissa (Cardoso, De Oliveira, ja Passos 2009; Costa ym. 2011; Singh ym. 2015; Machado ja Dangelo 2023) tai matalissa alle 100 °C lämpötiloissa (Cardoso, De Oliveira, ja Passos 2009; Costa ym. 2011; Yue, Du, ja Xu 2017; Chen ym. 2022; Machado ja Dangelo 2023)

#### 5.4 Eri laitteistot

Mustalipeän viskositeettia on mitattu useilla eri laitteilla. Missään tutkimuksessa ei kuitenkaan suoraan mainita miksi oma laitteisto olisi tähän tehtävään paras mahdollinen. Kappaleessa 2.5.4 olevassa taulukossa 1 on lueteltu muiden tutkimusten käyttämiä laitteistoja. Tästä huomataan, että monia laitteistoja on käytössä ja kaikilla on saatu luotettavia tuloksia, joten uuden laitteiston

hankinnan kannalta tärkeimpänä kriteerinä on, että nykyinen näytteensyöttö järjestelmä saadaan säilytettyä. Tämä nopeuttaa ja helpottaa mustalipeän käsittelyä huomattavasti ja tekee siitä turvallisempaa, sillä korkeissa kuiva-ainepitoisuuksissa mustalipeää pitää lämmittää, jotta siitä saadaan juoksevaa. Taulukosta 1 voidaan lisäksi huomata, että samat tutkijat käyttävät usein samoja laitteita uudelleen, joten voidaan todeta, että kaikilla laitteilla saadaan viskositeettia määritettyä riittävällä tarkkuudella.

## 5.5 Uuden laitteiston hankinta

Uuden laitteiston hankintaa ajatellen tässä saadut tulokset ovat hyödyllisiä, sillä samoja mustalipeitä tullaan käyttämän uuden laitteiston validoinnissa. Uusi laitteisto saadaan validoitua sitä luotettavammin, mitä enemmän dataa on käytettävissä. Uuden viskositeettilaitteiston hankinta vaatii huolellista harkintaa, jotta voidaan varmistaa mittausten tarkkuus ja luotettavuus. Viskositeettilaitteiston mittausalueen tulee kattaa kaikki tarvittavat viskositeettialueet, joita mustalipeillä voi esiintyä. Mustalipeän viskositeetti voi vaihdella huomattavasti eri kuiva-ainepitoisuuksissa ja eri lämpötiloissa. Jotta eri lämpötilojen vaikutuksia voidaan tutkia, uuden laitteiston tulee kyetä mittaamaan viskositeettiä laajalla lämpötila-alueella. Lisäksi luotettava ja tarkka lämpötilan säätöjärjestelmä on välttämätön, jotta mittaukset voidaan suorittaa halutuissa lämpötiloissa. Leikkausnopeuden vaikutus viskositeettiin on merkittävä mustalipeillä. Laitteiston tulee pystyä mittaamaan viskositeettia laajalla leikkausnopeusalueella, jotta voidaan tutkia mustalipeän käyttäytymistä eri tilanteissa. Laitteiston käyttöliittymän olisi hyvä olla helppo ja käyttäjä ystävällinen, jotta laitteiston käytön perehdyttäminen olisi helppoa.

Laitteiston huolto- ja kalibrointitarpeet ovat tärkeitä tekijöitä, jotka vaikuttavat sen käyttöikään ja toimintavarmuuteen. Teknisen tuen saatavuus ja laitteiston toimittajan tarjoama koulutus ovat myös keskeisiä. Monen vuoden tuki laitteelle olisi hyvä, jotta voidaan taata toimintavarmuus pitkälle tulevaisuuteen. Laitteiston tulee olla helposti yhdistettävissä olemassa olevaan näytteensyöttö järjestelmään. Yhteensopivuus nykyisten laitteiden ja ohjelmistojen kanssa vähentää käyttöönottokustannuksia ja -aikaa. Lisäksi tulisi harkita, miten laitteisto tukee tulevaisuuden laajennuksia, sillä joustava laitteisto mahdollistaa menetelmien kehittämisen ja optimoinnin helposti tulevaisuudessa.

Uuden viskositeettilaitteiston hankinta on merkittävä investointi, joka vaatii huolellista harkintaa ja suunnittelua. Oikean laitteen valinta perustuu useiden tekijöiden arviointiin, kuten mittausalueen ja tarkkuuden, lämpötilan hallinnan, leikkausnopeuden, käyttöliittymän, huollon ja tuen sekä yhteensopivuuden huomioimiseen. Huolellinen suunnittelu ja tarpeiden kartoitus varmistavat, että hankittava laitteisto vastaa parhaiten organisaation tarpeita.

## 6 Päätelmät ja yhteenveto

Tässä tutkimuksessa havaittiin, että lämpötilan noustessa mustalipeän viskositeetti alenee. Tämä johtuu siitä, että lämpötilan nousu lisää mustalipeän molekyylien kineettistä energiaa. Kasvanut molekyylien liike vähentää molekyylien välistä vuorovaikutusta, mikä puolestaan alentaa mustalipeän viskositeettia.

Kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa mustalipeän viskositeetti kasvaa. Tämä johtuu siitä, että suurempi määrä kiinteitä aineita mustalipeässä lisää virtausvastusta. Tämän seurauksena korkeampi kuiva-ainepitoisuus johtaa suurempiin viskositeettiarvoihin, koska kiinteät hiukkaset estävät nesteen virtausta.

Leikkausnopeuden vaikutus mustalipeän viskositeettiin on sellainen, että alhaisilla leikkausnopeuksilla viskositeetti on korkea, mutta leikkausnopeuden kasvaessa viskositeetti alenee. Tämä johtuu siitä, että leikkausnopeuden kasvaessa molekyylit järjestyvät paremmin virtauslinjojen suuntaisesti, mikä vähentää molekyylien välistä vastusta ja kitkaa. Tämä vähentynyt molekyylien välinen vuorovaikutus johtaa viskositeetin alenemiseen, mikä on tyypillistä pseudoplastisille nesteille, kuten mustalipeälle.

Yhteenvetona voidaan todeta, että mustalipeän viskositeetti on dynaaminen ominaisuus, joka vaihtelee merkittävästi lämpötilan, kuiva-ainepitoisuuden ja leikkausnopeuden mukaan. Tämä on tiivistetty taulukkoon 3.

Taulukko 3. Kuiva-ainepitoisuuden, lämpötilan ja leikkausnopeuden vaikutus mustalipeän viskositeettiin

Ominaisuus	Ominaisuuden muutos	Vaikutus mustalipeän viskositeettiin
Kuiva-ainepitoisuus	↑	↑
Lämpötila	↑	↓
Leikkausnopeus	↑	↓

Molekyylimallinnuksen ja simulaatioiden käyttö voi tarjota syvällisempää ymmärrystä mustalipeän viskositeetin mekanismeista. Simulaatioiden avulla voidaan tutkia molekyylien välistä vuorovaikutusta ja ennustaa, miten muutokset koostumuksessa ja prosessiolosuhteissa vaikuttavat viskositeettiin. Tämä voisi johtaa parempaan prosessien suunnitteluun ja optimointiin.

Mustalipeän viskositeetin tutkimuksessa on vielä monia avoimia kysymyksiä ja mahdollisuuksia, joita voidaan tutkia tulevaisuudessa. Tulevissa tutkimuksissa voitaisiin laajemmin vertailla erilaisten puulajien, kuten havu- ja lehtipuun, mustalipeän viskositeettieroja. Tällaiset tutkimukset voivat auttaa ymmärtämään, miten puulajien kemialliset ominaisuudet vaikuttavat viskositeettiin, ja miten näitä tietoja voidaan hyödyntää prosessien optimoinnissa. Erityisesti sekapuun vaikutusta viskositeettiin olisi mielenkiintoista tutkia, koska teollisuus käyttää usein sekoituksia eri puulajeista.

Innovatiiviset mittausmenetelmät, kuten kaasukromatografiaan perustuvat menetelmät, voisivat tarjota uusia tapoja viskositeetin mittaamiseen. Nämäkin menetelmät kuitenkin vaativat kalibroinnin oikealla viskositeettimittauksella. Tulevaisuudessa voisi tutkia muita edistyneitä teknologioita ja analyysimenetelmiä, jotka voivat tarjota nopeampia, tarkempia ja helpommin toteutettavia mittauksia. Esimerkiksi reaaliaikaiset viskositeettimittaukset suoraan prosessivirrasta voisivat olla hyödyllisiä.

## 7 Lähteet

- Adams, T. N. 1997. *Kraft recovery boilers*. 3. p.
- Alabi, ja Williamson. 2011. "Centrifugal Pump-Based Predictive Models for Kraft Black Liquor Viscosity: An Artificial Neural Network Approach". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (17): 10320–28. <https://doi.org/10.1021/ie200684n>.
- Alabi, Williamson, ja J. Lee. 2010. "Viscosity Models for New Zealand Black Liquor at Low Solids Concentrations". *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 5 (4): 619–25. <https://doi.org/10.1002/apj.444>.
- Alabi, Williamson, ja John Lee. 2012. "Non-Newtonian Behaviour of Black Liquors: A Case Study of the Carter Holt Harvey Kinleith Mill Liquor". *Appita : Technology, Innovation, Manufacturing, Environment* 65 (1): 63–70.
- Alén, Raimo, Taina Noopila, ja Mikko Hupa. 1989. *Mustalipeän kemiallinen koostumus ja poltto-ominaisuudet. Mustalipeän kemiallinen koostumus ja poltto-ominaisuudet. Tutkimuksia / Valtion teknillinen tutkimuskeskus, 642. Espoo ; Valtion teknillinen tutkimuskeskus. Polttoainejalostustekniikan laboratorio.*
- Alén, Raimo, Sari Rytönen, ja Paterson McKeough. 1995. "Thermogravimetric behavior of black liquors and their organic constituents". *Journal of analytical and applied pyrolysis* 31:1–13. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(94\)00811-E](https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00811-E).
- Andreuccetti, M.T., Brenno Leite, ja José d'Angelo. 2011. "Eucalyptus black liquor - Density, viscosity, solids and sodium sulfate contents revisited". *O Papel* 72:52–57.
- Atkins, P. W., Julio De Paula, ja James Keeler. 2018. *Atkins' Physical chemistry*. Eleventh edition. Oxford, United Kingdom ; New York, NY: Oxford University Press.
- Bajpai, P. 2017. *Pulp and paper industry: chemical recovery*. Amsterdam: Elsevier.
- Cardoso, Marcelo, Éder Domingos De Oliveira, ja Maria Laura Passos. 2009. "Chemical Composition and Physical Properties of Black Liquors and Their Effects on Liquor Recovery Operation in Brazilian Pulp Mills". *Fuel* 88 (4): 756–63. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.016>.
- Carreau, Pierre J., Daniel De Kee, ja Raj P. Chhabra. 2021. *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*. 2nd edition. Munich: Hanser.
- Chen, Shenglin, Yongjian Xu, Kangkang Guo, ja Xiaopeng Yue. 2022. "Rheological Properties and Volumetric Isothermal Expansivity of Bamboo Kraft Black Liquor with high solid content and low lignin content". <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2037246/v1>.
- Costa, Egas, Ferreira, ja Lobo. 2011. "Rheology of Eucalyptus Globulus Kraft Black Liquor". *Applied rheology (Lappersdorf, Germany)* 21 (4). <https://doi.org/10.3933/applrheol-21-42533>.
- Ek, Monica, Göran Gellerstedt, ja Gunnar Henriksson. 2009. *Pulp and Paper Chemistry and Technology. Volume 2: Pulping Chemistry and Technology*. 1. Aufl. Walter de Gruyter GmbH Co.KG. <https://doi.org/10.1515/9783110213423>.
- Energy in Finland 2022*. 2022. Statistics Finland. Viitattu 10.8.2024. <https://otos.stat.fi/items/8a95f968-85cc-4c91-a7db-84c56ed19343>
- Gullichsen, Johan, ja C.J Fogelholm. 1999. *Chemical Pulping. B. Papermaking Science and Technology / Series Ed.: Johan Gullichsen 6,B. Helsinki: Fapet Oy.*
- Holmberg, Jonas M., ja Leif Gustavsson. 2007. "Biomass use in chemical and mechanical pulping with biomass-based energy supply". *Resources, conservation and recycling* 52 (2): 331–50. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.05.002>.
- Hu, Hui-Chao, ja Xin-Sheng Chai. 2013. "A Novel Method for the Determination of Black Liquor Viscosity by Multiple Headspace Extraction Gas Chromatography". *Journal of Chromatography A* 1320:125–29. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.051>.



- Isayev, Avraam I, ja Alexander Ya. Malkin. 2022. "Rheometry. Experimental Methods". Teoksessa . United States: ChemTec Publishing.
- Isotalo, Kaija. 2004. *Puu- ja sellukemia*. 3. uud. p. Helsinki: Opetushallitus.
- Kara, Mikko. 2004. *Energia Suomessa: tekniikka, talous ja ympäristövaikutukset*. 3. täysin uud. p. Helsinki], [Espoo: Edita ; VTT Prosessit.
- Karami, Kankkunen, Ashgriz, ja Tran. 2013. "Effects of Flashing on Spray Characteristics of Splashplate Nozzles". *TAPPI Journal* 12 (5): 21–27. <https://doi.org/10.32964/TJ12.5.21>.
- "Knowpulp". 2024. Verkkosivu. Viitattu 10.8.2024. <https://www.knowpulp.com/en/home/>
- Kobe, Kenneth A., ja Edward J. McCormack. 1949. "Viscosity of Pulping Waste Liquors". *Industrial & Engineering Chemistry* 41 (12): 2847–48. <https://doi.org/10.1021/ie50480a045>.
- Kuparinen, Katja, ja Esa Vakkilainen. 2017. "Green Pulp Mill: Renewable Alternatives to Fossil Fuels in Lime Kiln Operations". *Bioresources* 12 (2). <https://doi.org/10.15376/biores.12.2.4031-4048>.
- Kärkkäinen, Matti. 2003. *Puutieteen perusteet*. Uud. p. Helsinki: Metsälehti.
- Llamas, P., T. Dominguéz, J.M. Vargas, J. Llamas, J.M. Franco, ja A. Llamas. 2007. "A Novel Viscosity Reducer for Kraft Process Black Liquors with a High Dry Solids Content". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46 (3): 193–97. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.06.003>.
- Machado, ja Dangelo. 2023. "Eucalyptus Black Liquor Properties in a Lignin Extraction Process: Density, Dry Solids, Viscosity, Inorganic, and Organic Content". *TAPPI Journal* 22 (3): 151–60. <https://doi.org/10.32964/TJ22.3.151>.
- Moosavifar, Ali, Maria Sedin, ja Hans Theliander. 2009. "Changes in viscosity and boiling point elevation of black liquor when a fraction of lignin is removed - Consequences in the evaporation stage". *Appita Journal* 62:383–90.
- Moosavifar, Ali, Peter Sedin, ja Hans Theliander. 2006. "Viscosity and Boiling Point Elevation of Black Liquor: Consequences When Lignin Is Extracted from the Black Liquor". *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 21 (2): 180–87. <https://doi.org/10.3183/npprj-2006-21-02-p180-187>.
- Nassar, Mamdouh Mahmoud, Khalid Mahmoud Hassan, Taha Ebrahiem Farrag, S. Abd Elrahman, ja Heba A. Mohamed. 2016. "PHYSICAL PROPERTIES AND VISCOSITY CONTROL FOR STRONG BAGASSE BLACK LIQUOR BY SALT ADDITION". Teoksessa . <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:201825884>.
- Raiko, Risto. 2002. *Poltto ja palaminen*. 2. täyd. p. Helsinki: Teknillistieteelliset akatemit.
- Rudolph, Natalie S, ja Tim A. Osswald. 2015. *Polymer rheology: fundamentals and applications*. Munich ; Hanser Publishers.
- Singh, Bansal, Singh, Singh, ja A. K. Dixit. 2015. "Rheological Properties and Statistical Analysis of Wheat Straw Soda Black Liquor". *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 37 (24): 2639–46. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.636140>.
- Singh, Jawaid, Yadav, ja Sarmin. 2023. "Effect of pH, Temperature, and Solids Content on Rheological Properties of Wheat Straw Black Liquor". *Biomass Conversion and Biorefinery* 13 (12): 10865–75.
- Sixta, Herbert. 2006. *Handbook of Pulp, Volume 1*. Germany: Wiley-VCH Verlag.
- Sjöström, Eero. 1989. *Puukemia: teoreettiset perusteet ja sovellutukset*. 4. tark. p. Otakustantamo ; 406. Espoo: Otakustantamo.
- Tran Honghi, ja Esa Vakkilainen. 2016. "The kraft chemicval recovery process".

- Vakkilainen, Esa. 2005. *Kraft Recovery Boilers Principles and Practice* Esa K. Vakkilainen. 2nd pr. Espoo: Helsinki University of Technology, Energy Engineering and Environmental Protection.
- Vakkilainen, Esa. 2008. "Recovery of Chemicals and Energy". Teoksessa *Papermaking Science and Technology.*, 9–35. <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/volume-6-chemical-pulping-part-2/>.
- Xu, Hengyu, Keli Chen, Lilong Zhang, ja Yulong Wu. 2021. "Synchronous Silicon Removal and Viscosity Reduction in the Soda-Oxygen Pulping of Wheat Straw". *Cellulose* 28 (14): 9081–89. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04078-0>.
- Xu, Yongjian, Hao Sun, Xue Li, Dingjun Zhang, ja Yong Tian. 2015. "Method of Black Liquor Combustion to Remove Silicon from Wheat Straw Pulping". *BioResources* 10 (2): 1988–97. <https://doi.org/10.15376/biores.10.2.1988-1997>.
- Xu, Yongjian, Weipeng Zhang, Hao Sun, Xiaopeng Yue, ja Dingjun Zhang. 2016. "Study on the Dynamic Viscoelasticity of Bamboo Kraft Black Liquor". *BioResources* 11 (1): 2655–64. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.2655-2664>.
- Yang, Ren-dang, Ke-fu Chen, Yue-lan Liu, ja Qi-feng Chen. 2007. "Shear-Thinning Properties of Non-Wood Kraft Pulping Waste Liquor". *Journal of Central South University of Technology* 14 (S1): 522–25. <https://doi.org/10.1007/s11771-007-0320-9>.
- Yue, Xiaopeng, Xin Du, ja Yongjian Xu. 2017. "Rheological properties of thick kraft black liquor at high temperature with the addition of sodium aluminate". *BioResources* 12 (4): 9357–65. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.9357-9365>.
- Zaman, A. A., ja A. L. Fricke. 1996. "Effect of Pulping Conditions and Black Liquor Composition on Newtonian Viscosity of High Solids Kraft Black Liquors". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (2): 590–97. <https://doi.org/10.1021/ie950202h>.
- Zhang, Lilong, ja Keli Chen. 2016. "Effects of pH and Suspended Matter on the Physico-Chemical Properties of Black Liquor from Alkali-Oxygen Pulping of Rice Straw". *BioResources* 11 (2): 4252–67. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.4252-4267>.
- Öhman, Fredrik, Henrik Wallmo, ja Hans Theliander. 2007. "Precipitation and Filtration of Lignin from Black Liquor of Different Origin". *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 22 (2): 188–93. <https://doi.org/10.3183/npprj-2007-22-02-p188-193>.