



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JUSSI ROSSI
FOTOFRAGMENTAATIOON PERUSTUVA
KALIUMKLORIDIN JA KALIUMHYDROKSIDIN
PITOISUUKSIEN MÄÄRITYS PALOKAASSUSSA

Diplomityö

Tarkastaja: Apulaisprofessori Juha
Toivonen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden ja
ympäristötekniikan tiedekunnan
tiedekuntaneuvoston kokouksessa
5.6.2013

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

ROSSI, JUSSI: Fotofragmentaatioon perustuva kaliumkloridin ja kaliumhydroksidin pitoisuuksien määrittäminen palokaasussa

Diplomityö, 81 sivua

Huhtikuu 2017

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastaja: Apulaisprofessori Juha Toivonen

Avainsanat: CPFAAS, kaliumkloridi, kaliumhydroksidi, atominen kalium

Ilmaston lämpenemisen ja ympäristöpoliittisten päätösten johdosta biopolttoaineiden suhteellinen osuus polttoprosessissa käytetyissä polttoaineissa kasvaa kovaa vauhtia. Näiden käyttäminen polttoaineena esimerkiksi hiilen, öljyn ja maakaasun sijaan ei kuitenkaan ole täysin ongelmaton. Biomassasta vapautuu sen palaessa huomattavia määriä kaasumaisia alkaliyhdisteitä, joiden on todettu härmistyvän polttokattilan tulistinputkien metallipinnoille heikentäen lämmön siirtymistä, ja aiheuttavan metallipintojen syöpymistä. Nämä puolestaan huonontavat lämmöntalteenoton hyötysuhdetta ja lyhentävät voimalan käyttöaikaa. Alkaliyhdisteiden pitoisuuksia voidaan pienentää ruiskuttamalla palotilaan lisäaineita, jolloin aineen vaikutusta alkaliyhdisteiden muodostumiseen tulee pystyä mittaamaan reaaliajassa. Tässä diplomityössä esitellään Tampereen teknillisen yliopiston Fotoniikan laboratoriossa tähän tarkoitukseen suunniteltu atomisen kaliumin, kaliumkloridin ja kaliumhydroksidin yhtäaikaista optiseen mittaamiseen soveltuva menetelmä. Menetelmään perustuva mittauslaite rakennettiin osana FUSEC-projektia (*eng. FUTURE fuels for Sustainable Energy Sources*), jonka tarkoituksena on löytää lämpövoimalakäyttöön sopivia biopolttoaineita ja kehittää polttoprosessin optimoinnissa tarvittavia mittalaitteita ja menetelmiä.

Mittausmenetelmä perustuu kolmen eri lasersäteiden ohjaamiseen samalle optiselle reitille. Palamisprosessissa vapautuva atominen kalium havaitaan tarkasti kaliumin absorptioon säädetyn jatkuvatoimisen koetinlaserin intensiteetin perustason vaimenemasta. Kaliumyhdisteet puolestaan havaitaan niiden dissosiointiin käytettyjen fragmentaatiolaserien pulssien vapauttamien kaliumatomien aiheuttamista koetinsäteiden hetkellisistä vaimenemista. Tällöin koetinlaserin intensiteetin suhteellisten vaimenemien avulla voidaan määrittää palamisreaktiossa vapautuvien kaliumin yhdisteiden pitoisuudet. Mittauksissa poltettiin paahdettua puuta, poppelia, kuusen kaarnaa, olkea, kaislaa ja eri mustalipeänäytteitä. Mitattuja pitoisuuksia vertailtiin kirjallisuudessa aikaisemmin raportoituihin arvoihin.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

ROSSI, JUSSI: Determination of potassium chloride and potassium hydroxide concentrations in flue gas applying photofragmentation technique

Master of Science Thesis, 81 pages

April 2017

Major: Technical Physics

Examiner: Associate professor Juha Toivonen

Keywords: CPFAAS, potassium chloride, potassium hydroxide, atomic potassium

Global warming and trends in environmental policy have led to the rise of the relative usage of biofuels in thermal energy conversion compared to the ordinary fossil fuels, such as coal, oil or gas. Unfortunately, burning biomass is problematic because it contains various alkalis and chlorides, which form gaseous compounds during burning process. These compounds cause slagging and corrosion of superheating tubes in the boiler, and therefore reduce their lifespan. However, it is possible to reduce the alkali chloride concentration by spraying additives to the flue gases. In order to monitor the impact of the additives, a real-time *in-situ* measuring method for the concentration of alkali chlorides is needed. In this work, we introduce an optical method for measuring selectively atomic potassium, potassium chloride and potassium hydroxide in the flue gas. This work was performed in the Photonics laboratory at the Tampere University of Technology. It was carried out as a part of FUSEC (FUTURE fuels for Sustainable Energy Sources) project which aims at testing different biofuels, and developing measurement techniques needed in the optimization of burning process at a power plant scale.

The measurement method is based on aligning three different laser beams on the same optical path through a flue gas. One of these is a probe beam which is a continuous waveform diode laser tuned to the absorption of potassium. From the weakening of its intensity, it is possible to calculate the concentration of the potassium atoms. The concentrations of the alkali compounds are measured by applying two different high-energy UV fragmentation pulses on the same optical path. These dissociate the alkali compounds and release atomic potassium. The fragmented potassium atoms absorb the photons of the probe beam and cause the temporal weakening in its intensity. This method gives us a good estimation of the total flow of potassium vapors during combustion. In the measurement campaign related to this work we burned samples from torrefied wood, poplar, spruce bark, straw, reed and different samples of black liquor and compared the measured concentrations to the ones given in literature.

ALKUSANAT

Tähän diplomityöhön liittyvät mittaukset, laitteiston rakennus ja suunnittelu on tehty Tampereen teknillisellä yliopistolla syksyn 2012 ja kesän 2013 välisenä aikana. Työ on osa FUSEC-projektia (eng. *FUTURE fuels for Sustainable Energy Conversion*), joka toimi työn pääasiallisena rahoittajana. Diplomityö on jatkoa TTY:n silloisessa Optiikan laboratoriossa vuonna 2009 kehitetylle CPFAAS-mittausmenetelmälle, joka soveltuu alkaliyhdisteiden pitoisuuksien mittaamiseen palokaasusta.

Haluan kiittää TkT Tapio Sorvajärveä ja apulaisprofessori Juha Toivosta diplomityöni ohjaamisesta ja tarkastamisesta. Asiantuntevista ja opettavaisista neuvoista on ollut apua mittalaitteiston suunnittelu- ja rakennusvaiheessa, itse mittauksia suoritettaessa ja loppuraportin, eli opinnäytetyön laatimisessa. Lisäksi haluan kiittää koko entisen optiikan laboratorion väkeä viihtyisästä työskentelyilmapiiristä ja avuliaista neuvoista työn eri vaiheisiin liittyen.

Lopuksi lämmin kiitos perheelleni, vanhemmille ja kaikille muillekin, jotka ovat olleet jollain tapaa edistämässä tämän työn valmistumista.

Kangasalla 19.4.2017

Jussi Rossi

SISÄLLYS

1	Johdanto	1
2	Teoreettinen tarkastelu ja mittausmenetelmät.....	3
2.1	Atomi- ja molekyyli-spektroskopia.....	3
2.2	Alkaliyhdisteiden lähteet ja reaktiokinetiikka.....	12
2.3	CPFAAS-mittausmenetelmä.....	17
2.4	Näytteenottoon perustuvat menetelmät.....	22
2.5	Optiset <i>in-situ</i> -menetelmät	24
2.6	Muita optisia menetelmiä.....	30
2.7	Optisten menetelmien vertailu	32
3	Mittauslaitteisto ja polttoaineet.....	34
3.1	Mittauksissa käytetyt laserit.....	34
3.2	Optiset komponentit ja säteiden muokkaus	36
3.3	Mittausasetelmat ja mittalaitteet	43
3.4	Yksittäishiukkasreaktori.....	49
3.5	Mittauksissa käytetyt polttoaineet.....	50
3.6	Polttoaineiden asettelu palotilassa.....	53
4	Mittaustulokset ja tulosten analysointi.....	55
4.1	Aaltomuodot ja sovitteet	55
4.2	Molekyyli-spektrit ja korjauskertoimet	57
4.3	Mittaustulokset ja tulosten analysointi.....	60
4.4	Mittauksiin liittyvät epävarmuudet	74
5	Yhteenveto	76
	Lähteet.....	78

TERMIT JA SYMBOLIT

α	Absorptiokerroin
A_f	Fragmentaatiopinta-ala [m ²]
E_{abs}	Absorboitunut energia [J]
E_{ext}	Muuhun kuin kohdemolekyylien absorptioon kuluva energia [J]
E_{in}	Energia ennen näytettä [J]
E_n	Energiatasoa n vastaava energia [J]
E_{out}	Jäljellä jäävä energia näytteen fragmentoinnin jälkeen [J]
γ	Fragmentaatiotehokkuus
I	Intensiteetti [W/m ²]
I_0	Koetinlaserin intensiteetin pohjataso [W/m ²]
$I(t)$	Koetinlaserin intensiteetti ajanhetkellä t [W/m ²]
j	Elektronin hienorakennetilän kvanttiluku
l	Elektronin kulmaliikemäärän momentin kvanttiluku
L	Näytteen pituus [m]
ν_e	Elektronin neutriino
ω_e	Vibraatiovakio [1/cm]
ppb	Parts per billion (10 ⁻¹²)
ppm	Parts per million (10 ⁻⁹)
R_{abs}	Kohdemolekyyleihin absorboituneen energian osuus
R_{ext}	Muuhun kuin kohdemolekyylien absorptioon kuluvan energian osuus
s	Elektronin spinin kvanttiluku
σ_K	Kaliumin absorptiovaikutusala [m]
σ_{KCl}	Kaliumkloridin absorptiovaikutusala [m]
σ_{KOH}	Kaliumhydroksidin absorptiovaikutusala [m]

σ_{mol}	Molekyylin absorptiovaikutusala [m]
τ	Aikavakio, signaalin palautumisaika [s]
V_f	Fragmentaatiotilavuus [m ³]
x_K	Atomisen kaliumin pitoisuus [ppm]
x_{KCl}	Kaliuminkloridin pitoisuus [ppm]
x_{KOH}	Kaliumhydroksidin pitoisuus [ppm]
CPFAAS	Collinear PhotoFragmentation and Atomic Absorption Spectroscopy
DFB	Distributed FeedBack
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
ELIF	Excimer Laser-Induced Fragmentation Fluorescence
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
FWHM	Jakauman puoliarvon leveys (<i>eng. Full Width Half Maximum</i>)
IACM	In situ Alkali Chloride Monitor
IR	Infrapuna
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
OPO	Optical-parametric-oscillator
PEARLS	Plasma Excited Alkali Resonance Line Spectroscopy
ps-DIAL	PicoSecond Differential Absorption Lidar
PPF	PhotoFragment Fluorescence
PLIF	Planar Laser-Induced Fluorescence
RIS	Resonance Ionization Spectroscopy
SI	Surface Ionization
SNR	Signaali-kohinasuhde (<i>Signal-to-Noise Ratio, S/N</i>)
TDLS	Tunable Diode Laser Spectroscopy
UV	Ultravioletti

1 JOHDANTO

Huoli ilmaston lämpenemisestä ja ilmakehän kasvihuonekaasupitoisuuksien kasvusta on nostanut uusiutuvat energialähteet yhä varteenotettavimmiksi energian lähteiksi. Aurinkoenergiaa ja tuulivoimaa hyödynnetään yleisesti Keski-Euroopassa ja merenrantavaltioissa, mutta geopoliittisista syistä skandinaavisissa maissa kuten Suomessa on energian tuottaminen polttoprosessin kautta vakiintunut ja välttämätön tapa etenkin talvisaikaan. Pariisin ilmastopöytäkirjan myötä Suomi ja muutkin valtiot sitoutuivat vähentämään hiilidioksidipäästöjään ja tätä kautta siirtymään uusiutuviin energiamuotoihin [1]. Etenkin polttolaitoksissa öljy, maakaasu ja kivihiili halutaan korvata poltettavaksi kelpaavilla jätteillä tai vaihtoehtoisilla biopolttoaineilla, joiden hiilen kiertokulku on huomattavasti fossiilisia polttoaineita nopeampi. Koska Suomessa on huomattavat määrät metsää ja metsäteollisuutta, on hiilijalanjäljen pienentäminen järkevää toteuttaa lisäämällä biomassan polton osuutta polttolaitoksissa.

Biopolttoaineiden ja jätteen poltto ei kuitenkaan ole täysin ongelmaton, vaan ongelmaksi muodostuvat palamisreaktiossa syntyvät alkaliyhdisteet. Haitallisimpia ovat korkeassa lämpötilassa vapautuvat kaliumkloridikaasut. Härmistyessään lämpökattilan tulistinputkien metallipinnoille ne heikentävät lämmön siirtymistä ja aiheuttavat metallipintojen syöymistä. Polttoprosessin lämpötilan laskeminen vähentäisi tätä ongelmaa, mutta heikentäisi samalla energiantuotannon hyötysuhdetta. Tästä syystä alkalikloridien pitoisuuksia vähennetään keinotekoisesti ruiskuttamalla palotilaan esimerkiksi ferrikloridia, jolloin kloori vapautuu polttolaitokselle harmittomassa muodossa. Nämä lisäaineet kuitenkin lisäävät polttoprosessin hintaa ja vapautuvia rikkidioksidipäästöjä, mistä syystä niiden käyttö halutaan minimoida. Jotta polttoprosessi voitaisiin optimoida kattilan eliniän, hyötysuhteen, käytettyjen polttoaineiden ja lisäaineiden syötön näkökulmasta, on syövyttävien alkaliyhdisteiden pitoisuuksia pystyttävä seuraamaan reaaliajassa.

Optinen spektroskopia tarjoaa alkalien ja niiden yhdisteiden reaaliaikaiseen seurantaan useita käytännöllisiä työkaluja. Optinen mittaaminen perustuu valon ja aineen väliseen vuorovaikutukseen. Yleisimpiä mitattavia ilmiöitä ovat optinen absorptio ja emissio, joista jälkimmäinen tunnetaan myös nimellä fluoresenssi. Nämä ilmiöt ovat atomi- ja molekyylikohtaisia, minkä vuoksi optisilla menetelmillä pystytään määrittämään hyvinkin tarkasti palokaasun kemiallinen koostumus, kun mitattavien aineiden spektroskopiset ominaisuudet ovat tunnettuja. Koska palokaasun kemiallista

koostumusta muuttavaa näytteen keräämisestä johtuvaa viivettä ei ole, vaan mittaus suoritetaan palotilassa (*in-situ*), päästään tutkimaan itse palamisreaktiota ja ainesosien reaktiokinetiikkaa. Optiset mittausmenetelmät ovatkin parhaimmillaan, kun mittauksilta halutaan suurta tarkkuutta, eri ainesosien erottelukykä ja palamisreaktiossa vapautuvien aineiden pitoisuuksien reaaliaikaista seuranta.

Alkaliyhdistiden pitoisuuksien mittaamiseen soveltuvia optisia menetelmiä on olemassa useita. Ne kaikki soveltuvat alkaliyhdistysten havaitsemiseen laboratorioolosuhteissa, mutta vain harvalla voidaan suorittaa mittauksia täysikokoisissa voimalaitoksissa, ja niistäkin jokaisella on omat heikkoutensa. Kaikista tarkimmat ja erottelukykyisimmät menetelmät kärsivät pitkistä mittausetäisyyksistä, eivätkä sovellu voimalaitosmittauksiin. Voimalaitosmittauksiin soveltuvilla menetelmillä ei puolestaan voida esimerkiksi erottaa kaikkia yhdisteitä toisistaan. Tässä työssä esitellyllä fotofragmentaatioon perustuvalla optisella mittausmenetelmällä pystyttiin ensi kertaa maailmassa määrittämään samanaikaisesti atomisen kaliumin, kaliumkloridin ja kaliumhydroksidin pitoisuudet palokaasusta. Menetelmän havaintoraja on alkaliyhdisteille alle 1 ppm, ja sitä on onnistuneesti sovellettu myös täysikokoisissa voimalaitosmittauksissa muun muassa palotilaan ruiskutettujen lisäaineiden vaikutuksen havainnoimiseen. K:n, KCl:n ja KOH:n tiedetään edustavan pääasiallisia kaasumaisen kaliumin vapautumismuotoja palokaasussa, jolloin niiden yhdenaikaisella mittaamisella saadaan luotettava arvio palamisen aikana vapautuvasta kaliumin kokonaisvuosta. Yhdenaikaista K:n, KCl:n ja KOH:n mittaamista voidaan käyttää myös kaliumin reaktiokinetiikan tutkimiseen, minkä avulla saadaan lisätietoa kaliumin eri vapautumisreiteistä ja polttoaineiden kemiallisista koostumuksista.

Tämän diplomityön toisessa luvussa käydään läpi mittausten taustalla oleva teoria, esitellään itse mittausmenetelmä, johdetaan pitoisuuksien laskemisessa käytetyt kaavat, esitellään muita alkaliyhdisteiden mittaamiseen soveltuvia menetelmiä ja vertaillaan niitä tässä diplomityössä esiteltyyn menetelmään. Kolmannessa osiossa kerrotaan mittalaitteiston rakennuksesta ja komponenttien valinnasta sekä esitellään mittauksissa poltetut biopolttoaineet. Neljännessä osiossa esitellään mittauksien tulokset, vertaillaan niitä polttoaineista tehtyihin kemiallisiin koostumusanalyysiin ja pohditaan mittauksiin liittyviä epävarmuustekijöitä.

2 TEOREETTINEN TARKASTELU JA MITTAUSMENETELMÄT

Tässä työssä esitellyllä mittausmenetelmällä pystytään mittaamaan atomisen kaliumin, kaliumkloridin ja kaliumhydroksidin pitoisuudet palokaasusta. Tässä kappaleessa käydään läpi mitattavien aineiden spektroskopiaa, esitellään niiden alkuperät ja käydään läpi kirjallisuudessa esitetyt teoreettiset mallit, jotka kuvaavat palotapahtuman eri vaiheiden reaktiokinetiikkaa. Kappaleessa esitellään myös mittauksissa käytetty mittausmenetelmä sekä johdetaan tulosten analysoinnissa pitoisuuksien laskemiseen käytetyt kaavat. Lisäksi esitellään muita optisia ja näytteenottoon perustuvia alkalikaasujen mittaamiseen soveltuvia menetelmiä ja vertaillaan niitä toisiinsa.

2.1 Atomi- ja molekyyli-spektroskopia

Kalium on alkalimetalli ja sen kemiallinen lyhenne on K. Kalium on nyky muodossa tunnetun elämän kannalta erittäin tärkeä hivenaine, mistä syystä sitä tavataan lähes kaikissa elävissä organismeissa. Esimerkiksi ihmiskeho sisältää n. 0,20 % kaliumia, eli 80 kg painoisessa ihmisessä kaliumia on n. 160 g [2]. Teollisuudessa sitä käytetään mm. maanviljelyssä käytettävissä lannoitteissa. Kaliumin järjestysluku on 19 ja sillä on muiden alkalimetallien tapaan vain yksi elektroni uloimmalla elektronikuorella. Kaliumin ekelektronirakenne on $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, missä *s*, *p*, *d* ja *f* ovat elektronikuorien orbitaaleja. Tämä voidaan kirjoittaa lyhyemmin muodossa $[Ar]4s^1$. Uloimman elektronin matala ionisaatioenergia tekee kaliumista erittäin reaktiivisen, eikä sitä tavata luonnossa atomisessa muodossa, vaan se muodostaa aina yhdisteen esimerkiksi halogeenin tai OH-ryhmän kanssa. Sama pätee myös muille alkalimetalleille. Kaliumin sulamislämpötila on 64 °C ja kiehumislämpötila 774 °C [3]. Luonnossa esiintyvät kaliumin isotoopit ovat ^{39}K , ^{40}K ja ^{41}K , joista ^{39}K on yleisin (93,26 %). ^{39}K ja ^{41}K ovat vakaita, mutta ^{40}K on radioaktiivinen ja β^- -hajoaa ^{40}Ca :ksi tai elektronisieppauksen kautta ^{40}Ar :ksi. Kalium-argon-ajoitusta käytetään mineraalien, kuten esimerkiksi kallion iän määrittämiseen, vastaavasti kuin radiohiiliajoitusta käytetään biologista alkuperää olevan näytteen tai materiaalin iän määrittämiseen. Tässä työssä keskitytään kaliumin ^{39}K -isotoopin optisiin ominaisuuksiin.

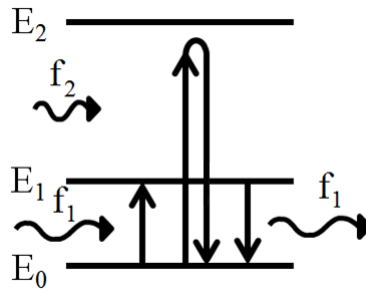
Valolla on spektri. Sillä tarkoitetaan tarkoitetaan valon intensiteetin, eli valaistusvoimakkuuden jakautumista eri aallonpituuksien tai taajuuksien suhteen. Spektri voi olla jatkuva, jolloin kyse on yleensä lämpösäteilystä, tai se voi sisältää useita piikkejä (viivaspektri), jolloin kyse on elektronitason viritysten purkautumisesta. Tätä ilmiötä ei voi enää selittää klassisen fysiikan avulla, koska ilmiö itsessään on kvanttimekaaninen.

Valon välittäjähiukkanen on foton. Sillä ei ole lepomassaa eikä sähkövarausta ja sen etenemisnopeus c on tyhjiössä $2,9979 \cdot 10^8$ m/s. Fotonin energia E on suoraan verrannollinen sen taajuuteen f ja kääntäen verrannollinen aallonpituuteen λ . Tällöin voidaan kirjoittaa

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.1)$$

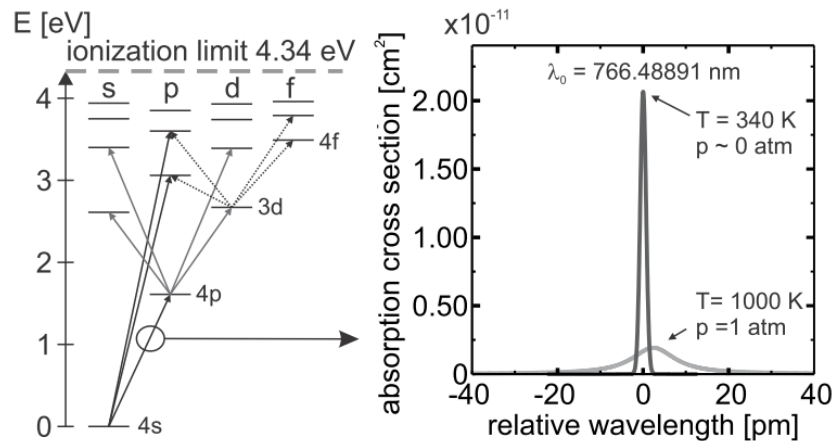
jossa h on Planckin vakio $6,6261 \cdot 10^{-34}$ Js. Yhtälöstä 2.1 nähdään, että mitä lyhyempi aallonpituus fotonilla on, sitä enemmän se sisältää energiaa. Esimerkiksi UV-säteily (<380 nm) on iholle huomattavasti haitallisempaa kuin infrapunasäteily (>780 nm).

Jokaisella atomilla on oma ainutlaatuinen viivaspektri, jonka syntyminen johtuu atomin energiatilojen kvantittumisesta. Tämä tarkoittaa sitä, että atomin energiatilat ovat diskreettejä, jolloin se voi absorboida vain tietyllä aallonpituudella värähteleviä fotoneja. Jos atomin elektronin halutaan virittää esimerkiksi ensimmäiselle viritetylle tilalle, tarvitaan siihen energiaa perustilan ja ensimmäisen viritystilan välisen energiaeron verran. Jos energiaa on enemmän kuin tähän tarvitaan, mutta kuitenkin vähemmän kuin perustilalta toiselle viritystilalle siirtymiseen tarvittaisiin, ei viritystä korkeampaan tilaan tapahdu. Tätä voi verrata taloon jossa on hissi. Kerrosten välissä ei ole ovea. Jos atomi viritetään optisesti, on virittävällä fotonilla oltava energiaa täsmälleen perustilan E_0 ja ensimmäisen viritystilan E_1 välisen energiaerotuksen $\Delta E = E_1 - E_0$ verran. Elektroni haluaa kuitenkin minimoida potentiaalienergiansa, mistä syystä viritys purkautuu hyvin nopeasti. Tämä havaitaan prosessista emittoituneena fotonina, jonka aallonpituus vastaa yhtälön 2.1 mukaan tilojen välistä energiaeroa ΔE . Ilmiötä on havainnollistettu kuvassa 2.1, johon on piirretty energiadiagrammi kolmen tilan systeemistä. Molekyyleillä tilanne on hieman mutkikkaampi lukuisista vibraatio- ja rotaatiotiloista johtuen. Tästä kerrotaan enemmän sivulla 8.



Kuva 2.1 Yksinkertaistettu energiadiagrammi kolmen tilan systeemille. E_0 kuvaa perustilaa, E_1 ensimmäistä viritettyä tilaa ja E_2 korkeampaa viritystilaa. Fotonin f_1 energia riittää elektronin viritymiseen perustilalta E_0 tilalle E_1 , mutta fotonin f_2 energia ei riitä korkeampaan viritukseen. Fotonin f_1 aikaansaama viritys purkautuu vastaavalla taajuudella värähtelevänä fotonina f_1 .

Koska atomin elektronitilojen purkautuessa voi emittoitua vain tietyn taajuuksisia fotoneita, voidaan emissiospektrin avulla tunnistaa itse atomi. Atomin spektriä voidaan kutsua eräänlaiseksi atomin sormenjäljeksi. Atomin spektroskopiset ominaisuudet määräytyvät sen elektronirakenteen mukaan. Koska kalium kuuluu alkalimetalleihin, on sen spektri hyvin vedyn kaltainen ja sen ominaisuudet määrää yksinäinen valenssielektroni. Tällöin optista viritymistä rajoittaa vain kulmaliikemäärän kvanttiluvun l valintasääntö $\Delta l = \pm 1$, eli virittyessään kaliumin uloimman $4s^1$ -elektronin täytyy vaihtaa orbitaalia. Kuvassa 2.2 on esitettyä kaliumin energiatasokaavio. Kaavioon on merkitty nuolella kulmaliikemäärän kvanttiluvun valintasäännön sallimat viritykset ja ympäröitynä tämän työn kannalta oleellisin absorptio perustilalta $^2S_{1/2}$ tilalle $^2P_{3/2}$. Näiden tilojen energiaerotusta vastaa fotoni, jonka aallonpituus on 766,5 nm.



Kuva 2.2 Vasemmalla atomisen kaliumin energiatilat ja sallitut siirtymät. Oikealla kaliumin perustilalta $^2S_{1/2}$ tilalle $^2P_{3/2}$ viritymisessä muodostuva absorptioviiva sekä tyhjiössä että normaali-paineessa [4].

Kuvassa 2.2 on esitetty pelkästään kvanttiluvun l mukaan määräytyvät energiatilat. Nämä tilat jakautuvat perustilaa $4s$ lukuunottamatta vielä hienorakennetiloihin elektronin kulmaliikemäärän ja spinin kytkeytymisen vuoksi. Hienorakennetilan kvanttiluku j lasketaan kaavalla

$$|l - s| \leq j \leq l + s, \quad (2.2)$$

jossa s on spinin kvanttiluku. Orbitaaleja s , p , d ja f vastaavat kvanttiluvun l arvot 0,1,2 ja 3. Kaliumin perustilalla $s = 1/2$ ja $l = 0$, jolloin $j = 1/2$, mikä johtaa jo edellä esitettyyn merkintätapaan $^2S_{1/2}$. Numero 2 orbitaalin vasemmassa yläkulmassa kuvaa tilan multiplisiteettia ja lasketaan kaavalla $2S + 1$, missä S on elektronien kokonais-spin. Alkaleille $S = 1$, koska niillä on vain yksi elektroni vapaana uloimmalla kuorella. Ensimmäiselle viritetylle tilalle $l = 1$ ja $s = 1/2$. Tällöin $j = 1/2$ tai $j = 3/2$ vastaavat tiloja $^2P_{1/2}$ ja $^2P_{3/2}$. Siirtymiä näille tiloille kutsutaan kaliumin D1- ja D2-viivoiksi [3]. Todellisuudessa nämäkin tilat jakautuvat vielä ylihienorakennetiloihin, mikä johtuu atomin ytimen spinin kytkeytymisestä elektronin kulmaliikemäärän momentin kanssa [3]. Ylihienorakennetilat olisi mahdollista mitata saturaatiospektroskopian menetelmillä, mutta tässä työssä ne voidaan jättää huomioimatta, koska ne ovat energieettisesti niin lähellä toisiaan, ettei niitä voida erottaa.

Kuvan 2.2 oikean puoleisesta kuvasta nähdään, että kaliumin absorptioprofiili on hyvin kapea. Hyvin matalassa paineessa ja 67 °C :ssa laskennallinen absorptioviivan puoliarvonleveys (eng. *Full Width Half Maximum, FWHM*) on n. 1,6 pm. Tilanne vastaa tässäkin työssä aallonpituuden lukituksessa käytetyn referenssikaasukammion olosuhteita, mistä kerrotaan enemmän osiossa 3.3. Normaalipaineessa ja 727 °C :ssa vastaava viivanleveys on n. 12 pm, mikä puolestaan vastaa lämpövoimalan polttokattilan olosuhteita. Y-akselilla oleva absorptiovaikutusala kuvaa virityksen todennäköisyyttä. Käytännön mittauksissa absorptioprofiili ei kuitenkaan ole äärettömän kapea, vaikka kvanttimekaanisen energiatilojen tarkastelun pohjalta niin voisi olettaa. Viivan leveyden ja profiilin muodon levenemälle on useita eri tekijöitä. Tämän työn kannalta kolme tärkeintä ovat luonnollinen levenemä, Doppler-levenemä ja painelevenemä [5]. Kuvaajasta nähdään myös lämpötilariippuvan painesiirtymän aiheuttama profiilin siirtyminen pidemmille aallonpituuksille. Kuvaajan painesiirtymä on laskettu olettaen kaliumin D2-viivalle sama siirtymä kuin D1-viivalle [4].

Luonnollinen levenemä johtuu mittaussajan ja mitatun energian epämääräisyyksistä ja perustuu Heisenbergin epätarkkuusperiaatteeseen

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar, \quad (2.3)$$

jossa Δt on virityksen relaksaatioaika ja ΔE mitatun energian epätarkkuus. Jos jokin energia halutaan mitata äärettömän tarkasti ($\Delta E = 0$), tulisi sitä edellä olevan yhtälön

mukaan mitata äärettömän kauan ($\Delta t = \infty$). Todellisuudessa atomisten viritysten purkautumisajat ovat pituudeltaan noin 10^{-8} s, mikä aiheuttaa energian mittaamiseen epätarkkuutta 10^{-7} eV verran [6]. Tämä vastaa kaavan 2.1 mukaan taajuuden epätarkkuutta $\Delta f = 0,24$ GHz, joka on yhtälön

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2 \Delta f}{c} \quad (2.4)$$

avulla aallonpituusyksikköön muunnettuna $\Delta\lambda = 0,5$ pm, eli noin neljäsosa kuvassa 2.2 esitetyn teoreettisen profiilin leveydestä. Luonnollinen levenemä antaakin ns. pohjatason mittaustarkkuudelle. Yhtälö 2.4 on johdettu derivaamalla yhtälössä 2.1 käytetty taajuuden ja aallonpituuden relaatio taajuuden suhteen.

Doppler-levenemän aiheuttaa absorboivan tai emittoivan atomin liike suhteessa vuorovaikuttavaan fotoniiin. Ilmiö on periaatteessa sama, kuin korvan havaitsema ambulanssin sireenin taajuuden muutos ambulanssin ajaessa havaitsejan ohi. Jos lähde lähestyy paikallaan olevaa kuulijaa, kuullaan lähteen lähettämä taajuus lähetystaajuutta korkeampana. Vastaavasti jos lähde loittonee kuulijasta, kuullaan taajuus matalampana. Doppler-ilmiö on analoginen sekä valo- että ääniaalloille. Jos atomi liikkuu kohti valoilmiasinta nopeudella v_a ja emittoi fotonin, jonka taajuus on f_a , on valoilmiasimen havaitsema taajuus f_d alkuperäistä taajuutta f_a korkeampi

$$f_d = f_a \left(1 - \frac{v_a}{c}\right)^{-1}. \quad (2.5)$$

Atomin Doppler-levenneelle viivanleveydelle voidaan johtaa yhtälö [7 s. 72]

$$\Delta f = 7,16 \cdot 10^{-7} f_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (2.6)$$

jossa f_0 on viivan keskitaajuus, T vastaa vallitsevaa lämpötilaa ja M on kyseessä olevan atomin moolimassa. Yhtälöstä nähdään, että doppler-levenemä on suoraan verrannollinen lämpötilan neliöjuureen, joten se vaikuttaa merkittävästi viivan levenemään huoneenlämmössä ja alhaisessa paineessa. Absoluuttista nollapistettä lähestyttäessä atomien liike lakkaa, jolloin Doppler-levenemää ei havaita.

Kaasufaasissa tapahtuu aina atomien ja molekyylien välisiä törmäyksiä, jolloin energiaa voi siirtyä atomilta toiselle. Jos τ on keskimääräinen aika törmäysten välillä, voidaan taajuuden levenemälle Δf johtaa Heisenbergin periaatteen (kaava 2.3) avulla lauseke

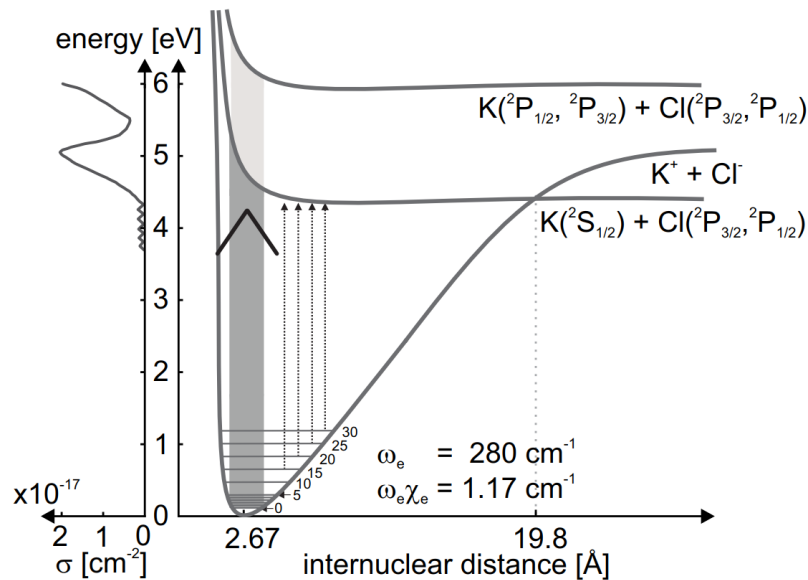
$$\Delta f = (2\pi\tau)^{-1}. \quad (2.7)$$

Spektriviivan paineleveneminen ei kuitenkaan välttämättä vaadi atomien tai molekyylien välisiä fyysisiä törmäyksiä, vaan riittää, että atomit tai molekyylit ovat riittävän lähellä toisiaan. Tällöin niiden elektroniverhot häiritsevät toisiaan, mikä johtaa energiatilojen vääristymiseen. Mitä suurempi lämpötila, sitä kovemalla nopeudella hiukkaset voivat törmätä toisiinsa; ja vastaavasti mitä suurempi paine, sen lähempänä atomit tai molekyylit ovat toisiaan, ja sitä useammin elektroniradat vuorovaikuttavat keskenään. Normaali-ilmanpaineessa ja sitä korkeammissa ilmanpaineissa painelevenemä onkin merkittävä levenemän aiheuttaja. Painelevenemä on luonnollisen levenemän ohella homogeenista ja aiheuttaa viivalle lorentz-muotoisen profiilin [5 s.36].

Kaliumkloridi on alkalihalidi, joka koostuu ionisidoksella toisiinsa kiinnittyneistä kalium- ja klooriatomista. Kaliumkloridi on suola, jota käytetään mm. lääketieteessä, lannoitteissa ja ruokateollisuudessa. Sitä esiintyy luonnossa sylviitin muodossa, mikä on vuorisuolan (NaCl) kaltainen mineraali. Yhdisteen ionisidoksen pituus on $2,67 \text{ \AA}$ [8] ja sulamislämpötila $770 \text{ }^\circ\text{C}$ ja kiehumispiste $1413 \text{ }^\circ\text{C}$ [9].

Kaasussa kaliumkloridi esiintyy yleensä kaksiatomisessa muodossa, mutta tietyissä olosuhteissa se voi esiintyä myös neliatomisena dimeerinä [8]. Dimeeri tarkoittaa kahden identtisen molekyylin (monomeerin) muodostamaa yhdistettä. Dimeerisen KCl:n spektroskopiset ominaisuudet eroavat monomeerin vastaavista. Vaikkei kaliumkloridia olisi valmiina poltettavissa aineissa, on sitä todettu muodostuvan esimerkiksi biomassan ja jätteiden palamisen sivutuotteena [10].

Fotofragmentaatio-menetelmän näkökulmasta on olennaista perehtyä KCl:n spektroskopisiin ominaisuuksiin. Kaliumkloridilla on, kuten muillakin alkalihalideilla, useita eri vibraatiotiloja. Näiden optinen mittaaminen on kuitenkin haastavaa, koska tilojen energiaerot ovat hyvin pieniä. Esimerkiksi KCl:lle vibraatiovakio $\omega_e = 280 \text{ cm}^{-1}$, joka vastaa fotonia, jonka energia on 35 meV ja aallonpituus $36 \text{ }\mu\text{m}$. Tällä aallonpituudella toimivaa laseria on hankala löytää, mikä tekee suorasta absorptiomittauksesta lähes mahdotonta. Tässä työssä esitelty mittaussuunnitelma perustuu KCl:n optiseen fragmentoitumiseen. Kun yhdisteen sidos on ensiksi hajotettu, voidaan vapautuneen kaliumfragmentin pitoisuus mitata suoralla absorptiolla, mistä puolestaan voidaan laskea alkuperäisten yhdisteen pitoisuus näytekaasussa. Molekyylin virittäminen dissosioivalle tilalle vaatii huomattavasti suuremman energian kuin elektronisten vibraatiotilojen väliset viritykset. Kuvassa 2.3 on esitettyä kaliumkloridin laskennalliset potentiaalienergiakäyrät ioniselle ja kovalenttiselle perustilalle $^1\Sigma^+$ sekä kovalenttiselle viritetylle tilalle $^1\Pi$. UV-alueella alkalihalidien elektronien viritystiloja ei voida havaita, koska korkeaan energian fotonit aiheuttavat aina yhdisteen dissosioitumisen. Tästä syystä spektrit ovat jatkuvia, eikä kvantittuneita hienorakennetiloja havaita.



Kuva 2.3 KCl:n eri tilojen potentiaalienergiakäyrät ja absorptiovaikutusalat. Alin potentiaalikäyrä kuvaa ionista tilaa ja kaksi ylintä kovalenttisia. Näistä ylimmillä myös kalium on virittynyt *p*-orbitaalille [4].

Vaikka alkalihalidit ovat perustilallaan ionisia, ovat niiden viritystilat lähellä UV-alueella kovalenttisia, ja molekyylin dissosioituessa vapautuu neutraaleja atomeja, jotka ovat joko perustilalla tai korkeammalla viritetyllä tilalla. Jälkimmäistä käytetään hyödyksi ELIF-mittausmenetelmässä, josta kerrotaan enemmän kappaleessa 2.5. Dissosioituneen atomin energiatila riippuu vallitsevasta lämpötilasta ja virityksen aiheuttaneen fotonin energiasta [11]. Kuvassa 2.3 on esitettyä potentiaalienergiapinta (*eng. potential energy surface*) KCl:lle. Alimmalla kovalenttisella tilalla (kuvan keskimäinen käyrä) kumpikin yhdisten atomeista on perustilalla $K(^2S_{1/2})$ ja $Cl(^2P_{3/2})$. Tämän kanssa on lähes päällekkäin tila, jossa kloori on korkeammalla tilalla $Cl(^2P_{1/2})$. Energiaero tilojen välillä on vain $882,35 \text{ cm}^{-1}$ [12], joka vastaa $0,11 \text{ eV}$:a, mistä syystä näitä tiloja ei ole piirretty kuvaan erikseen. Kuvan korkein potentiaalikäyrä vastaa kovalenttista tilaa, jolla myös kalium virittyy *p*-orbitaalille tilalle $j = 1/2$ tai $j = 3/2$, jotka vastaavat jo edellä mainittuja D1 ja D2 viivoja. Näiden tilojen energiaero on 58 cm^{-1} , joka vastaa $7,1 \text{ meV}$:a, mistä syystä potentiaalikäyriä ei ole tässäkään tapauksessa piirretty erikseen. Transitiot ioniselta tilalta (kuvan alin käyrä) alimmille kovalenttisille tiloille voidaan erottaa toisistaan vain ympäristön lämpötilan ollessa alle 300 K [13]. Polttomittauksissa korkeissa lämpötiloissa tilojen voidaan olettaa olevan päällekkäin eivätkä niiden absorptioprofiilien erot vaikuta mittauksiin.

Kuvasta 2.3 havaitaan alimman repulsiivisen kovalenttisen tilan energian olevan ionista dissosioitunutta perustilaa matalammalla. Jos atomien välinen etäisyys potentiaalikäyrien leikkauspisteessä on alle 8 \AA , voi molekyyli ”jäädä loukkuun” tiloja kuvaavien potentiaalikäyrien leikkauspisteen etupuolelle muodostuvaan potentiaali-

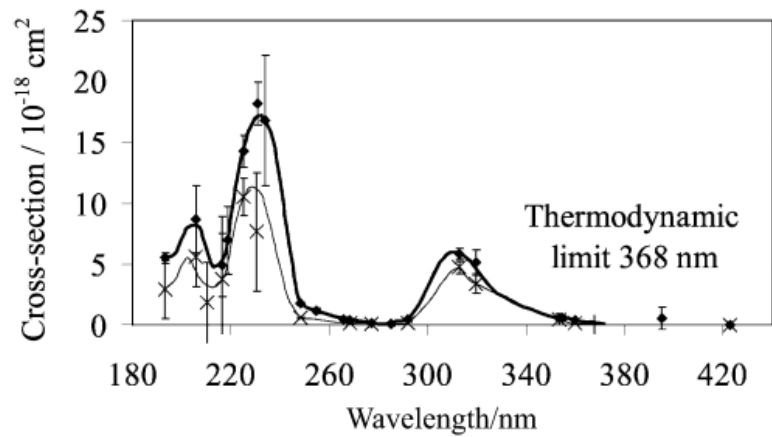
kaivoon [4]. KCl:lle näiden potentiaalikäyrien leikkauspiste on 19,8 Å [14], jolloin loukkuuntuminen on merkityksetöntä ja jokaisen fotonin voidaan olettaa johtavan yhdisteen dissosioitumiseen [15].

Kaliumhydroksidi on kolmiatominen molekyyli, jossa kalium- ja vetyatomi muodostavat 180° kulman keskusatomi hapen suhteen. Happi- ja vetyatomin muodostaman hydroksidin atomien välinen etäisyys on 0,96 Å, ja ne muodostavat vahvan kovalenttisen sidoksen. Hydroksidi-ionin nettovaraus on -1 eV, mistä syystä sitä kutsutaan anioniksi. Hydroksidi ja kalium muodostavat puolestaan ionisidoksen, jonka pituus on 2,2 - 2,3 Å [16].

Kaliumhydroksidi on luonteeltaan erittäin hygroskooppinen, eli se vetää puoleensa vesimolekyyliä ja sitoo niitä tehokkaasti. Kaliumhydroksidin liukeneminen veteen on erittäin voimakas eksotermisen prosessi, jolloin liukenemisen aikana vapautuu huomattavia määriä energiaa (lämpöä). Liuoksesta muodostuu hydroksidi-ionien vuoksi hyvin emäksinen, mistä syystä kaliumhydroksidia käytetään muun muassa kemianteollisuudessa happojen neutraloimiseen ja kotitalouksissa viemärien avaamiseen.

Kaliumhydroksidin sulamislämpötila on 406 °C ja höyrystymislämpötila 1327 °C [9]. Kaliumhydroksidin on todettu muodostavan huomattavissa määrin dimeerejä sulamispistettään alhaisemmissa lämpötiloissa. Dimerisoituminen on tyypillistä molekyylielle, joissa on OH-ryhmä ja sidos voi muodostua esimerkiksi vetysidoksen kautta. Myös vesi muodostaa dimeerejä. Kaliumhydroksidin dimeroituminen aiheuttaa voimakkaan hygroskooppisuuden lisäksi haasteita sen reaktiokinetiikan tutkimiseen ja yleiseen mittaamiseen, mistä syystä sen kemiallisista ominaisuuksista ja korrosiivisista vaikutuksista metalleihin löytyy huomattavasti vähemmän tietoa kuin esimerkiksi kaliumkloridille.

Julkaisujen vähydestä ja luotettavien mittaustulosten puutteesta johtuen kaliumhydroksidille ei löydetty kirjallisuudesta tarkkaa absorptiovaikutusalan arvoa. Natriumhydroksidia (NaOH) on puolestaan tutkittu paljon, ja sille löydettiin mitatut absorptiospektrit ja -vaikutusalat. Self et al. ovat määrittäneet kokeellisesti NaOH:lle 300 °C:ssa aallonpituuksia 205 nm, 230 nm ja 313 nm vastaavat absorptiovaikutusalat $0,87 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$, $1,8 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ ja $0,59 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ [17]. Kuvassa 2.4 on esitettyinä mittausten perusteella laadittu absorptioprofiili aallonpituuden funktiona.



Kuva 2.4 Kokeellisesti mitattu NaOH:n absorptiovaikutusala aallonpituuden funktiona. Ohut viiva vastaa mittauksia 200 °C:ssa ja paksu 300 °C:ssa. Virhepalkit kuvaavat mitattujen arvojen keskihajontaa [17].

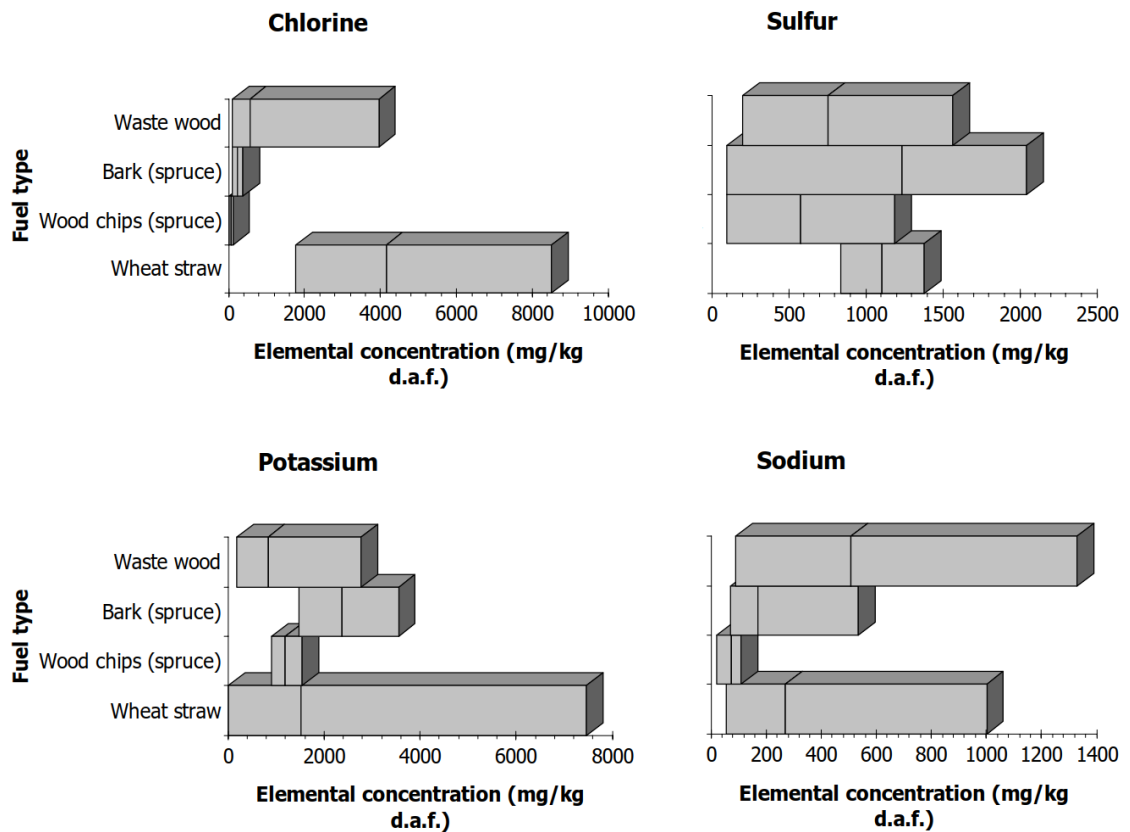
Laskennassa käytettiin tässä työssä KOH:n absorptiovaikutusalan arvoa $0,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, joka vastaa yllä olevassa kuvassa esitetyn kuvaajan arvoa 320 nm aallonpituudella. Myöhemmässä kappaleessa 4.2 esitetään myös itse mitattu absorptioprofiili KOH:lle. Tulemme huomaamaan, että se on hyvin samanmuotoinen kuin NaOH:n vastaava, jolloin NaOH:n absorptiovaikutusalan käyttämistä KOH:n absorptiovaikutusalanana voidaan tarkan kirjallisuusarvon puuttuessa pitää perusteltuna.

2.2 Alkaliyhdisteiden lähteet ja reaktiokinetiikka

Puu ja biomassa on kemialliselta koostumukseltaan pääasiassa hiiltä, happea ja vetyä. Lisäksi se sisältää myös pieniä määriä typpeä, rikkiä ja klooria. Biopolttoaineilla on huomattavasti suuremmat atomiset H:C ja O:C-suhteet kuin esimerkiksi kivihiilellä. Suuresta happimäärästä johtuen biomassasta koostuvat polttoaineet hapettuvat helposti ja ovat kemialliselta rakenteeltaan vähemmän aromaattisia kuin kivihiili [10].

Puusta koostuva biomassa sisältää pääasiassa selluloosaa, hemiselluloosaa ja ligniiniä, jolla on tärkeä tehtävä solujen seinämien muodostumisessa. Pehmeät puulajit, kuten esimerkiksi kuusi ja mänty sisältävät jopa 30 % enemmän ligniiniä koviin puulajeihin verrattuna. Tyypillisiä Suomessa tavattavia kovapuulajeja ovat koivu, poppeli ja tammi. Paperinvalmistusprosessin pääainetta selluloosaa kovissa ja pehmeissä puulajeissa on yhtä paljon. Kovien puulajien pienempi ligniinin osuus puolestaan korvautuu suuremmalla hemiselluloosan osuudella [10]. Sellunerotusprosessissa yli jäävä ligniini käytetään paperiteollisuudessa energian tuottamiseen (kpl. 3.5). Ligniinistä pääasiassa koostuva mustalipeä oli yksi tässäkin työssä käytetyistä polttoaineista.

Vaikka biomassasta koostuvat polttoaineet ovat kemialliselta koostumukseltaan pääasiassa orgaanisia, on niissä pieniä määriä myös epäorgaanisia alkuaineita. Puupolttoaineiden tapauksessa yleisimpiä ovat kalsium, kalium, pii, magnesium, alumiini, rauta, fosfori, natrium ja sinkki [10]. Alkuaineet eivät kuitenkaan jakaudu tasaisesti puun eri kerrosten suhteen. Esimerkiksi tässäkin työssä polttoaineena käytetyssä kuusen kaarnassa on kemiallisten koostumusmittausten perusteella havaittu olevan suuremmat kloori-, kalium- ja natrium-pitoisuudet itse sydänpuuhun verrattuna. Vastaavien alkuaineiden pitoisuuksien on puolestaan havaittu olevan merkittävästi suurempia esimerkiksi vehnän korressa kuin puupolttoaineissa yleensä [10]. Kuvassa 2.5 on esitettyä IEA Bioenergy BioBank:n tietokannasta kerätyt kloori-, kalium-, fosfori- ja natriumpitoisuudet jätetuulle, kuusen kaarnalle, kuusen sydänpuulle ja vehnän oljelle. Diagrammeissa palkit kuvaavat analysoitujen näytteiden vaihteluvälejä ja viivat keskimääräisiä arvoja. Palkkien leveyksistä huomataan, että näytteiden välillä on ollut huomattavaa vaihtelua eri alkuaineiden pitoisuuksien suhteen.



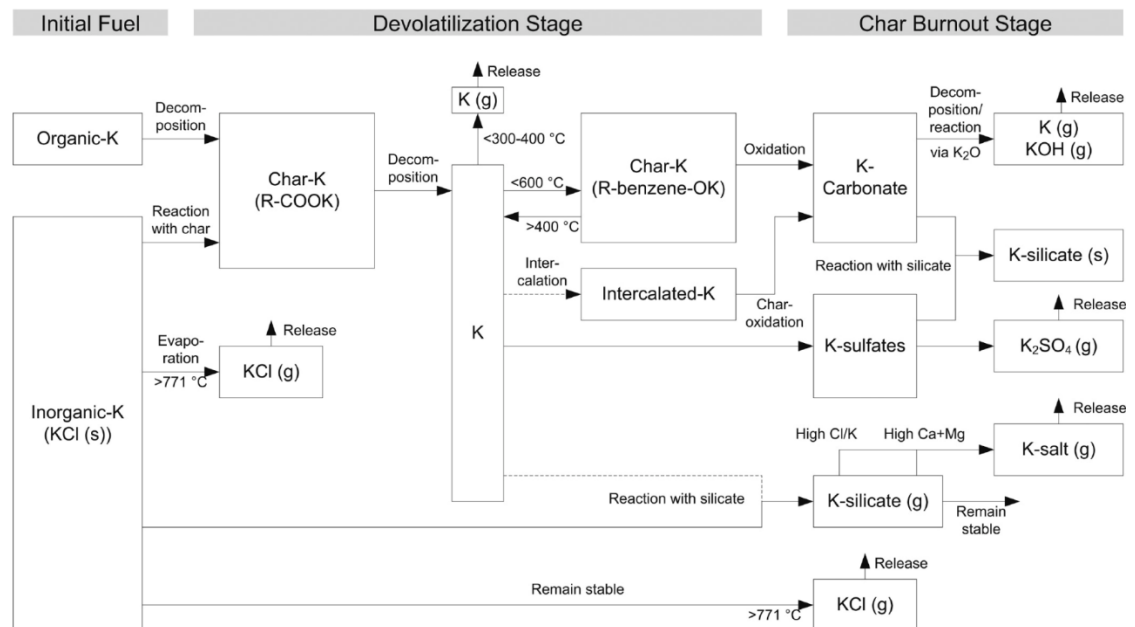
Kuva 2.5 IEA Bioenergy BioBank:n tietokannasta kerätyt kloorin, rikin, kaliumin ja natriumin pitoisuuksien ylä- ja alarajat jättepuulle, kuusen kaarnalle, kuusilastulle ja vehnän oljelle. Palkin sisällä oleva viiva kuvaa mitattujen pitoisuuksien keskiarvoa [10].

Jättepuuta analysoidessa van Lith et al. havaitsivat myös pieniä pitoisuuksia lyijyä ja sinkkiä. Näitä ei puuaineksessa luonnostaan juurikaan ole, vaan ne ovat pääasiassa jäänteitä maaleista ja muista kemiallisista puunkäsittelyaineista.

Kalium on puun ja kasvin aineenvaihdunnan kannalta välttämätön aine. Sitä esiintyy etenkin niissä osissa, joissa kasvu on voimakkainta. Kalium esiintyy elävässä solukossa yksivalenssisenä K^+ -ionina ja on hallitseva kationi solulimassa. Lisäksi yksinäisestä valenssielektronista johtuen kalium-ioni muodostaa mielellään yhdisteitä kloridin (Cl) tai orgaanisten karboksyylihapojen kanssa. Myös klooria esiintyy runsaasti eliöperäisessä aineksessa. Kasveissa kloori esiintyy pääasiassa yksivalenssisenä anionina (kloridina). Kloorin tehtävä on tasapainottaa positiivisista kationeista johtuvaa varausepätasapainoa ja sen tärkein tehtävä on säädellä osmoottista painetta solutasolla. Natrium puolestaan ei ole kasvin aineenvaihdunnan näkökulmasta sille välttämätön aine. Suurina pitoisuuksina se voi olla jopa myrkyllistä. Joidenkin kasvien tapauksessa se voi kuitenkin yksivalenssisenä kationina korvata kaliumin aineenvaihdunnassa. Rikkiä kasveihin kulkeutuu juurien kautta sulfaattina (SO_4^{2-}) sekä ilman kautta rikkidioksidina (SO_2). Kasvin

aineenvaihdunnassa rikkiä tarvitaan aminohappojen, proteiinien ja koentsyymien muodostamiseen [10].

Kun puu- tai kasviainesta poltetaan, muodostuu prosessissa vapautuvista orgaanisista aineista pääasiassa hiilidioksidia (CO_2), häkää (CO) ja vesihöyryä (H_2O). Epäorgaaniset aineet puolestaan muodostavat vapautuessaan hyvinkin erilaisia yhdisteitä. Näiden yhdisteiden osuudet ja rakenteet riippuvat polttoprosessin vaiheesta, lämpötilasta, paineesta, näytteen kuumentamisnopeudesta ja reaktion kestosta. Kuvassa 2.6 on esitettyä teoreettisten laskelmien perusteella laadittu prosessikaavio, johon Johansen et al. ovat koonneet biomassaa poltettaessa vapautuvan kaliumin mahdollisia vapautumisreittejä sekä liekki- että hiilivaiheessa.



Kuva 2.5 Kaliumin mahdolliset reaktioreitit ja vapautusmekanismit palamisen ja hiilittymisen aikana [18].

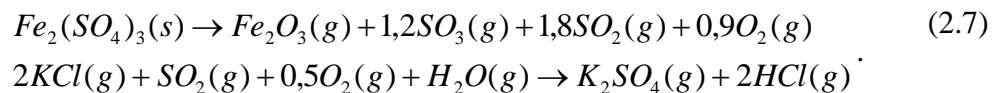
Alkaliain pääasiallinen vapautuminen kaasumuodossa alkaa vasta lämpötilan ollessa yli 700°C . Alle $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$:ssa on kaliumia havaittu vapautuvan näytteestä vain noin 5 - 10 % sen kokonaisuudesta. Matalassa 300°C :ssa atomista kaliumia voi vapautua orgaanisten rakenteiden termisen hajoamisen johdosta karboksyyliyhdisteistä (R-COOK) ja 400°C alkalifenoleista (R-benzene-OK) [18].

Biomassassa KCl on pääasiallinen klooria sitova yhdiste. Yhdisteen on havaittu sublimoituvan vasta korkeammassa, yli 770°C lämpötiloissa, koska tätä matalammassa lämpötiloissa KCl:n höyrynpaine on käytännössä merkityksetön. Klooria on kuitenkin havaittu vapautuvan huomattavia määriä, jopa 20 - 50 % kokonaisuudesta matalammassa $300 - 400^\circ\text{C}$ lämpötiloissa. Teoreettisten laskelmien mukaan alle 600°C :ssa

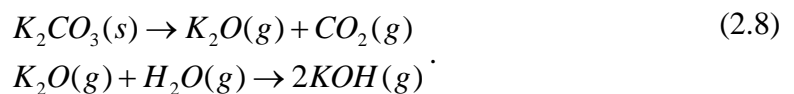
lähes kaikki kloori on sitoutunut KCl:n muodossa, mutta ionien vaihto eri funktionaalisten ryhmien välillä on kuitenkin teoreettisten mallien mukaan mahdollista. Tällöin KCl:n reagoiessa karboksyyliiryhmän kanssa voi muodostua yhtälön 2.8 mukaisesti kaasumaista vetykloridia [18]



Reaktioyhtälöissä (g) viittaa yhdisteen kaasumaiseen (*eng. gas*) muotoon ja (s) kiinteään (*eng. solid*). Kaikki kloorin muodostamat yhdisteet kaasuuntuvat herkästi, mutta HCl:sta tekee erityisen suotuisan KCl:iin verrattuna sen reagoimattomuus lämpövoimalan metalliosien kanssa. HCl vapautuu ilmakehään kaasumaisessa muodossa, eikä härmisty KCl:n tavoin kattilan tulistinputkien metallipinnoille heikentäen lämmön siirtymistä ja aiheuttaen metallipintojen syöpymistä. Kattiloihin jopa suihkutetaan lisäainena ferrisulfaattia ($Fe_2(SO_4)_3$), joka hajotessaan muodostaa sulfaatteja, jotka puolestaan muodostavat KCl:n kanssa reagoiessa HCl:ia [19]

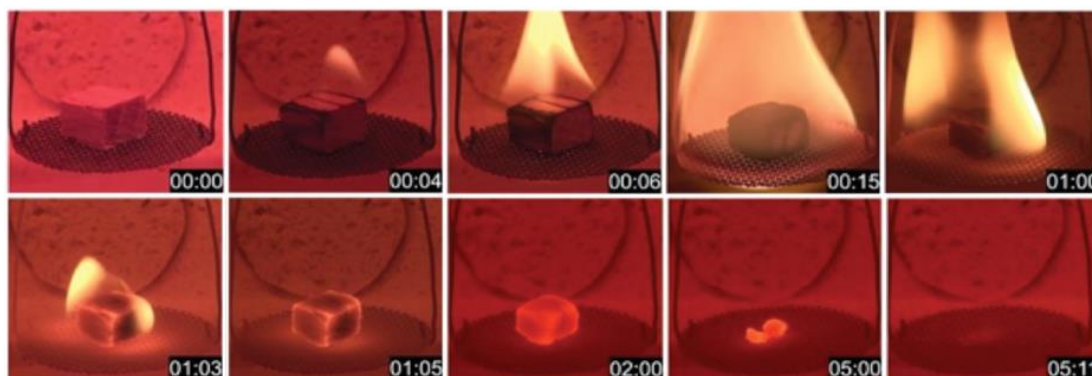


Myös reaktioyhtälön 2.7 mukaan vapautuva kaliumsulfaatti (K_2SO_4) on lämpövoimalaitoksen kannalta harmitonta ainetta. Kuten kuvasta 2.5 nähdään, on se luonnollinen reaktiotuote biopolttoaineita korkeissa lämpötiloissa poltettaessa. Korkeissa lämpötiloissa näytteessä oleva kalium voi myös sitoutua tuhkaan kaliumsilikaattina ($K_2Si_4O_9$), jonka on ennustettu nopeuttavan tuhkavaiheen (*eng. ash cooking*) kloorin yhdisteiden vapautumista [18]. Hiilivaiheessa vapautuvan KOH:n ja atomisen kaliumin oletetaan syntyvän kaliumkarbonaatin (K_2CO_3) hajotessa muodostuvan kaliumoksidin (K_2O) reagoiessa vesihöyryn kanssa [18]



KOH:ia ei siis esiinny biomassassa sellaisenaan, toisin kuin KCl:ia, vaan se on palamisprosessissa vapautuvien yhdisteiden reaktiotuote.

Tässä työssä käytetään useasti termejä liekkivaihe (*eng. devolatilization stage*) ja hiilivaihe (*eng. char burning stage*). Näillä kuvataan alkaliyhdisteiden vapautumisen kannalta oleellisia palamisprosessin vaiheita. Liekkivaihe kattaa nimensä mukaisesti ajan, jonka näyte palaa liekillä, eli hapettuu voimakkaasti. Tämä vaihe on nähtävissä alla olevassa kuvassa 2.6 esitetystä kuvasarjasta aikavälillä 0.04 – 1.03 min.

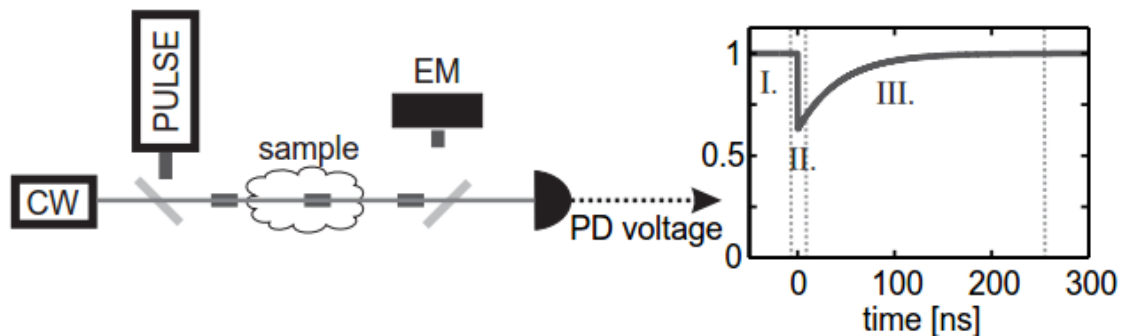


Kuva 2.6 Kuvasarja 1 g:n painoisen tammipelletin eri palovaiheista 800 °C:ssa. Liekkivaihe ajoittuu välille 0.04 – 1.03 min ja hiilivaihe välille 1.05 – 5.11 min [20].

Hiilivaihe alkaa kuvassa 2.6 liekin sammuttua ajanhetkellä 1.05 min, ja päättyy, kun näyte on muuttunut kokonaan tuhkaksi ajanhetkellä 5.11 min. Kuvan mittausarja on laadittu polttamalla 1 g:n painoista tammipellettiä 800 °C:ssa [20].

2.3 CPFAAS-mittausmenetelmä

Kollineaarinen fotofragmentaatio ja atomiabsorptiospektroskopia -menetelmä, lyhyemmin CPFAAS-menetelmä tulee englannin kielen sanoista *Collinear PhotoFragmentation and Atomic Absorption Spectroscopy*. Menetelmä on kehitetty ja patentoitu Tampereen teknillisen yliopiston Optiikan laboratoriossa vuonna 2009. Menetelmä perustuu kaasufaasissa olevan molekyylin fragmentoitumiseen UV-pulssilla ja dissosioituneen molekyylin osasten (fragmenttien) välittömään mittaamiseen UV-säteen kanssa yhdensuuntaisesti linjatulla jatkuvatoimisella koetinlaserilla. Periaatteessa kyse on fragmentaatiolaseravusteisesta absorptiomittauksesta, jolla kuitenkin pystytään mittaamaan yhdisteen pitoisuus atomista absorptiota mittaamalla. Kuvassa 2.7 on esitettyä yksinkertaistettu havainnekuva kaksilaserisesta CPFAAS-mittausmenetelmästä ja mittaustilanteesta muodostuvasta signaalista.



Kuva 2.7 Yksinkertaistettu havainnekuva kaksilaserisesta CPFAAS-mittausasetelmästä. CW on jatkuvatoiminen koetinlaser, PULSE fragmentointiin käytetty pulssilaser, EM energiamittari ja PD valoilmaisin. UV-pulseja ei ole piirretty kuvaan näkyviin [4].

Yksinkertainen CPFAAS-mittalaitteisto koostuu molekyylin fragmentoitumiseen soveltuvasta UV-laserista, fragmentaatiopulssin energian mittaamiseen tarvittavasta energiamittarista, mitattavan fragmentin absorptioviivaan tarkasti säädetyistä jatkuvatoimisesta diodilaserista ja sen intensiteettiä tarkkailevasta valoilmaisimesta (eng. *photo diode*). Mittauksen kannalta on erityisen tärkeää, että koetinsäde kulkee koko matkan näytteessä fragmentaatiopulssin muodostaman tilavuusalkion sisällä (kuva 3.5). Muuten fragmentaatiopulssin vapauttavan alkuaineen mittaaminen ei olisi tällä menetelmällä mahdollista. Valoilmaisin voidaan kytkeä oskilloskooppiin, jonka ruudulta pystytään lukemaan sen aika-jännite-kuvaajaa ja tallentamaan se.

Kuvassa 2.7 esitetty kuvaaja voidaan jakaa kolmeen osaan. Vaiheessa I ($t < 0$) on kuvasta luettavissa valoilmaisimen jännitteen perustaso. Tämä ei välttämättä pysy vakiona, vaan voi vaihdella, jos säteen eteen lentää esimerkiksi tuhkaa tai savua tai itse mitattavaa ainetta vapautuu atomisessa muodossa. Perustaso tulee aina mitata, jotta suhteellinen absorbanssi voidaan laskea.

Vaiheessa II ($t = 0$) fragmentaatiopulssi läpäisee näytteen ja vapauttaa molekyyleistä atomeja. Tällöin koetinlaserin intensiteetti valoilmaisimella romahtaa jyrkästi, koska vapautuneet atomit absorboivat koetinlaserin lähettämää valoa. Intensiteettien suhde

$$-\ln\left(\frac{I(t=0)}{I(t<0)}\right) \quad (2.8)$$

on suoraan verrannollinen fragmentoituneiden molekyylien määrään.

Vaiheessa III ($t > 0$) yksinäiset atomit palautuvat takaisin yhdisteiksi, ja laserin läpäisyintensiteetti palaa takaisin perustasolle, jolla se oli ennen fragmentaatiopulssin aikaansaamaa vaimenemista. Signaalin palautuminen johtuu kemiallisista reaktioista ja diffuusiosta, ja kestää ympäröivän kaasun pitoisuudesta riippuen kymmenistä nanosekunneista mikrosekunteihin. Koska palautuminen on nopeaa, ei koetinlaserin läpäisyn mahdollinen paikallinen vaihtelu vääristä signaalia. Osiossa 3.2 esitellään tässä työssä käytettyjen laserien intensiteettiprofilit, ja näytetään, etteivät ne ole aivan tasaisesti jakautuneet koko valaisualueelle. Perusmittauksen suorittamiseksi riittää tieto vaiheista I ja II, mutta signaalin palautuman mittaaminen (vaihe III) helpottaa sovitteen laatimista ja parantaa täten mittaustarkkuutta ja tulosten luotettavuutta. Toisaalta signaalin palautumisen mittaamista voitaisiin hyödyntää esimerkiksi hapen osuuden määrittämiseen tai muiden kemiallisten reaktioiden mittaamiseen.

Kun koetinlaserin intensiteetti on riittävä, eikä näytteen absorptio ole liian voimakas, voidaan läpäisyintensiteettien kuvaamiseen soveltaa Beer:n ja Lambert:n lakia. Tällöin koetinlaserin intensiteetti voidaan kirjoittaa ennen fragmentaatiopulssia ja sen jälkeen

$$I(t) = \begin{cases} I_0 + C, & t < 0 \\ I_0 \exp\left(-\alpha L_{\max} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) + C, & t \geq 0 \end{cases}, \quad (2.9)$$

jossa I_0 on koetinlaserin intensiteetin pohjataso, αL_{\max} fragmenttiatomien absorption huippuarvo ja τ signaalin palautumista kuvaava aikavakio. Vakio C kuvaa koetinsäteen osuutta, joka ei lasersäteiden huonosta kohdistuksesta tai koetinsäteiden spektrin liiallisesta leveydestä johtuen vuorovaikuta näytteen atomien kanssa. Beer:n ja Lambert:n lain soveltaminen tässä muodossa vaatii aina riittävän pohjatason I_0 . Jos koetinlaserin teho on riittämätön tai absorptio hyvin voimakas, ei signaalin suhteellista vaimenemaa voida määrittää tarkasti. Jos $I_0 = 0$, myös $I(t) = 0$. Matala signaalin perustaso kasvattaa myös signaali-kohina-suhdetta (*eng. Signal-to-Noise Ratio, SNR*), mikä puolestaan laskee mittaustarkkuutta. Toisaalta koetinlaserin teho ei saa myöskään olla liian suuri. Jos laserin teho on huomattavan suuri ja sen intensiteetti

lähenee mitattavan näytteen saturaatiointensiteettiä, ei absorptiokerroin ole enää vakio. Saturaatiointensiteetti riippuu aineen ominaisuuksista ja käytetyn laserin aallonpituudesta ja on laskettavissa, jos tilan elinaika on tiedossa [21 s. 6]. Tämän työn mittauksissa näytteen saturoituminen ei kuitenkaan muodostunut ongelmaksi, koska koetinlaserin teho oli noin viisi milliwattia. Ilmiö täytyy ottaa huomioon vasta, jos laserin teho on useita watteja. Eliminoimalla C ja olettamalla, että fragmentaatiopulssi on hyvin lyhyt verrattuna relaksaatioaikaan ($\sim ns$), voidaan yhtälö 2.9 kirjoittaa ajanhetkellä $t = 0$

$$I(t) = I_0 \exp(-\alpha L_{\max}). \quad (2.10)$$

Absorptiokerroin α voidaan esittää

$$\alpha = \frac{N_K}{V_f} \sigma_K, \quad (2.11)$$

jossa N_K on fragmentaatioissa vapautuneiden atomien lukumäärä, V_f fragmentaatiotilavuus ja σ_K fragmentoituineiden atomien absorptiovaikutusala. Tällöin yhtälö 2.10 voidaan kirjoittaa

$$I(t) = I_0 \exp(-\alpha L_{\max}) = I_0 \exp\left(-\frac{N_K}{V_f} \sigma_K L\right). \quad (2.12)$$

N_K on suoraan verrannollinen kohdemolekyyleihin absorboituneiden fragmentaatiofotonien määrään. Vapautuneiden atomien lukumäärä on toisaalta näytteeseen absorboituneen energian E_{abs} ja yksittäisen fragmentaatiofotonin energian (kaava 2.1) suhde kerrottuna fragmentaatioaallonpituutta λ_f vastaavalla fotofragmentaatiotehokkuudella γ

$$N_K = \gamma \frac{E_{abs}}{hc / \lambda_f}. \quad (2.13)$$

Fotofragmentaatiotehokkuus riippuu kohdemolekyylistä ja fragmentaatioaallonpituudesta. Esimerkiksi seleenibromidille ($SeBr_2$) fragmentaatiotehokkuus on 350 nm:n aallonpituudella 2, jolloin yksi fotoni vapauttaa kaksi bromiatomia. Alkalikloridien tiedetään vastaavasti tuottavan perustilalla olevia alkaliatomeja fragmentaatiotehokkuudella $\gamma = 1$ aallonpituudella $\lambda = 250$ nm [11].

Toisaalta voidaan ajatella, että näytteen absorpoima kokonaisfragmentaatioenergia on kohdemolekyylin absorboiman energian E_{abs} ja muista syistä aiheutuvan pulssin energian vaimeneman E_{ext} summa

$$E_{abs} + E_{ext} = E_{in} - E_{out}, \quad (2.14)$$

jossa E_{in} ja E_{out} ovat fragmentaatiopulssin energia ennen näytettä ja näytteen läpäisyn jälkeen. Kun yhtälö 2.14 jaetaan puolittain energioiden E_{in} ja E_{out} erotuksella, voidaan yhtälö kirjoittaa termien ryhmittelyn jälkeen

$$\frac{E_{abs}}{E_{in} - E_{out}} + \frac{E_{ext}}{E_{in} - E_{out}} = R_{abs} + R_{ext} = 1, \quad (2.15)$$

jossa R_{abs} ja R_{ext} kuvaavat näitä vastaavien energioiden osuuksia. Mittaustilanteessa, joissa kohdemolekyylin absorptio on pääasiainen fragmentaatiopulssia vaimentava tekijä, voidaan puhtaan näytteen tapaan muiden fragmentaatiopulssia vaimentavien tekijöiden osuus pulssin vaimenemasta olettaa häviävän pieneksi. Tällöin yhtälö 2.15 voidaan kirjoittaa

$$\frac{E_{abs}}{E_{in} - E_{out}} = R_{abs} = 1. \quad (2.16)$$

Kun ratkaistaan E_{abs} yhtälöstä 2.13 ja N_K yhtälöstä 2.12, saadaan absorboituneelle energialle lauseke

$$E_{abs} = \alpha L_{\max} \frac{hc}{\gamma \lambda_f} \frac{V_f}{\sigma_K L}. \quad (2.17)$$

Kun tämä sijoitetaan lausekkeeseen 2.16, jaetaan yhtälö puolittain näytteeseen sisään menevällä pulssin energialla E_{in} ja ryhmitellään termejä, voidaan energioiden E_{out} ja E_{in} suhde kirjoittaa

$$\frac{E_{out}}{E_{in}} = 1 - \alpha L_{\max} \frac{hc}{\gamma \lambda_f} \frac{V_f}{\sigma_K L E_{in}}. \quad (2.18)$$

Oletetaan fragmentaatiopulssin intensiteetti tasaisesti jakautuneeksi paikan suhteen. Koska molekyylit voivat fragmentoitua pelkästään fragmentaatiopulssin rajaaman tilavuusalkion V_f sisällä, voidaan tilavuusalkiolle kirjoittaa lauseke

$$V_f = A_f L, \quad (2.19)$$

jossa A_f on fragmentaatiopulssin pinta-ala. Koska fragmentaatiopulssi vaimenee näytteessä samaan tapaan kuin koetinlaserinkin pulssi, voidaan näytteen läpäissyt energia esittää Beer:n ja Lambert:n lain avulla

$$E_{out} = E_{in} \exp(-\alpha_{mol} L), \quad (2.20)$$

jossa α_{mol} on kohdemolekyylin absorptiokerroin. Kun yhtälöt 2.20 ja 2.19 sijoitetaan yhtälöön 2.18, saadaan lauseke

$$\frac{E_{out}}{E_{in}} = \exp(-\alpha_{mol}L) = 1 - \alpha L_{max} \frac{hc}{\gamma\lambda_f} \frac{A_f}{\sigma_K E_{in}}. \quad (2.21)$$

Kohdemolekyylien absorptiokerroin α_{mol} voidaan puolestaan kirjoittaa

$$\alpha_{mol} = \frac{N_{mol}}{V_f} \sigma_{mol}, \quad (2.22)$$

jossa N_{mol} ja σ_{mol} ovat kohdemolekyylien lukumäärä ja absorptiovaikutusala. Jotta kohdemolekyylien osuus x_{mol} voitaisiin määrittää näytteestä, tulee yllä olevaan yhtälöön soveltaa ideaalikaasulakia

$$pV = NkT, \quad (2.23)$$

jossa k on Boltzmannin vakio, p vallitseva ilmanpaine ja T näytekaasun lämpötila. Tällöin yhtälölle 2.22 saadaan lauseke

$$\alpha_{mol} = x_{mol} \frac{N}{V_f} \sigma_{mol}, \quad (2.24)$$

jossa N/V_f on näytteen kokonaismolekyyliitiheys. Kun yhtälö 2.24 sijoitetaan yhtälöön 2.21 ja otetaan puolittain luonnollinen logaritmi, saadaan kohdemolekyylien osuudelle näytetilavuudessa lauseke

$$x_{mol} = -\ln \left(1 - \alpha L_{max} \frac{hc}{\gamma\lambda_f} \frac{1}{\sigma_K} \frac{A_f}{E_{in}} \right) \frac{kT}{p} \frac{1}{\sigma_{mol}L}. \quad (2.25)$$

Yhtälöstä 2.25 nähdään, kuinka koetinlaserin suhteellisesta vaimenemasta laskettavan αL_{max} :n ja fragmentaatiolaserin energiatiheyden E_{in}/A_f avulla voidaan määrittää kohdemolekyylien pitoisuus puhtaista näytteistä. Loput tekijät ovat joko fysikaalisia vakioita tai mitattavia suureita.

Yhtälön 2.25 johtamisessa oletettiin, että näyte on puhdas ja fragmentaatiolaserin vaimenema pieni. Tällöin suurikaan kohdemolekyylien pitoisuus ei vääristä mittaustuloksia, koska pitoisuuden x_{mol} ja suhteellisen vaimeneman αL_{max} välillä on logaritminen yhteys. Jos näyte on epäpuhdas ja fragmentaatiopulssi vaimenee huomattavasti esimerkiksi muiden kaasukomponenttien absorptiosta tai sironnasta johtuen, ei yhtälön 2.9 mukaista oletusta voida tehdä, vaan fragmentaatiolaserin energian vaimenema tulee mitata ja ottaa huomioon pitoisuutta laskettaessa. Tämän työn mittauksissa UV-absorption havaittiin olevan suurimmillaankin alle 2 %, jolloin yhtälön 2.25 käyttö tuloksia laskettaessa on perusteltua. Fragmentaatiopulssin siroaminen muodostuu ongelmaksi vasta suuren kokoluokan lämpölaitosmittauksissa, missä kattilan halkaisija voi olla jopa kymmenen metriä. Ilmiö on Rayleigh-sironnasta johtuen voimakas etenkin lyhyille aallonpituuksille [5 s.122].

2.4. Näytteenottoon perustuvat menetelmät

Tässä kappaleessa esitellään muutamia esimerkiksi alkalikaasujen mittaamiseen soveltuvia näytteenottomenetelmiä (eng. *sampling techniques*). Näytteenottomenetelmien hyviä puolia ovat mm. hyvä selektiivisyys ja herkkyys, mutta näytteen keräämiseen kuluva mittaussviiveestä johtuen osa alkalikaasusta ehtii nukleoitua ennen varsinaista mittausta, jolloin mittaustulosten perusteella voi olla hankalaa saada luotettavaa tietoa itse palotilan tapahtumista.

Molekyylimassaspektrometria (eng. *Molecular Beam Mass Spectrometry, MBMS*) perustuu tutkittavan kaasun keräämiseen, ionisoimiseen ja analysoimiseen massaspektrometrilla. Tutkittava kaasu ionisoidaan elektronisuihkulla, minkä jälkeen näyte johdetaan magneettikenttään, jossa varautuneiden hiukkasten lentorata kaareutuu. Tällä tavoin voidaan mitata kaasupartikkelien massa, mitä kautta voidaan päätellä, mistä yhdisteestä tai atomista on kyse [22]. Menetelmää on sovellettu onnistuneesti mm. lännenhirssin (eng. *switchgrass*) palamistuotteiden analysointiin [23]. Mittauksissa pystyttiin erottamaan palamisen aikana vapautuneet K-, KCl- ja KOH-pitoisuudet toisistaan ja mittaamaan kunkin komponentin osuus kokonaispitoisuuksista. Lännenhirssimittaukset suoritettiin laboratorio-olosuhteissa näytekoon vaihdellessa 20 - 50 mg:n välillä. Mitatut arvot kalibroitiin vertaamalla niitä puhtaasta KCl-vertailunäytteestä vapautuneeseen kokonaispitoisuuteen.

Alkalimetalleille on tyypillistä, että ne ionisoituvat joutuessaan kosketuksiin kuumen metallipinnan kanssa. Jos näyte sisältää hiukkasia tai molekyyliä, osa niistä sulaa ja dissosioituu metallin pintaan ennen ionisoitumista. Pintaionisaatio-menetelmällä (eng. *Surface Ionization, SI*) voidaan määrittää pinnasta emittoituneiden ionien määrä mittaamalla niistä syntyvä sähkövirta. Irtoavien partikkeleiden sähkövarauksen merkki riippuu metallipinnan työfunktion ja irtoavan partikkelin ionisaatioenergian suhteesta. Positiivisen ionin todennäköisyys on suurempi, kun työfunktio on ionisaatioenergiaa suurempi [24]. Pintaionisaatiomenetelmällä voidaan havaita hyvinkin pieniä alkalimetallipitoisuuksia. Yhden sekunnin aikaresoluutiolla päästään jopa 1 ppb mittaustarkkuuksiin. Koska mittaussuunnitelma perustuu puhtaasti ionisoituneen hiukkasen varaukseen, ei sillä voida erottaa eri alkalimetalleja toisistaan. Menetelmällä saadaankin mitattua K- ja Na-atomien kokonaisvuo. Niiden keskinäisestä suhteesta tai alkuperästä (atomi, ioni, ioniyhdiste jne.) ei saada luotettavaa arviota. Menetelmää on hyödynnetty laboratoriossa suoritetuissa pyrolyysimittauksissa, joissa tutkittiin 20 mg vehnästä peräisin olevasta olkinäytteestä (eng. *straw*) vapautuvia KCl-pitoisuuksia 500 °C lämpöisessä typpiympäristössä [25]. Menetelmää on testattu myös lämpö-voimalaitoksessa, jossa tutkittiin hiilen, biomassan ja rakennusteollisuuden purkujätteestä vapautuvia alkalipitoisuuksia korkeassa ja normaali-ilmanpaineessa [26]. Pintaionisaatioon perustuva mittalaitteisto

kalibroidaan mittaamalla tunnetusta (massa ja pitoisuus) alkalisuolanäytteestä vapautuvaa kaasua.

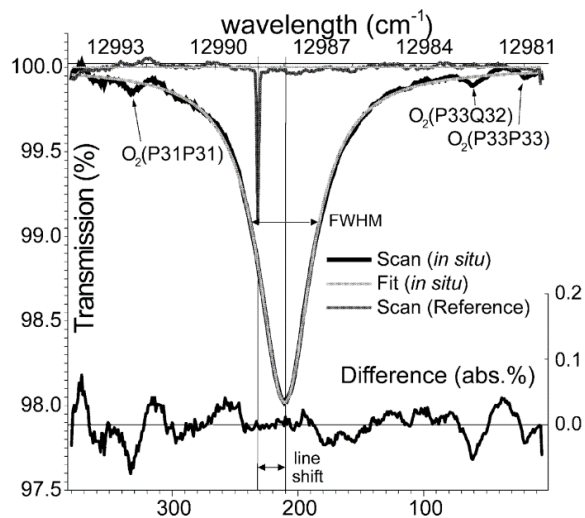
Plasmaherätteinen alkaliresonanssispektroskopia (*eng. Plasma Excited Alkali Resonance line Spectroscopy, PEARLS*) perustuu näytekaasun ohjaamiseen (typpi)plasma-suihkun läpi. Plasma hajottaa tutkittavan kaasun ainesosat atomeiksi ja ioneiksi. Kun kaasun läpi ohjataan valoa, jonka aallonpituus on säädetty tarkasti mitattavan alkaliatomin absorptioviivaan, voidaan valon läpäisyvoimakkuuden vaimenemasta laskea kyseisen alkaliatomin pitoisuus kaasussa. Toinen vaihtoehto on mitata valoilmallisella alkaliatomien viritystilän purkautumisesta aiheutuvaa fluoresenssia. Absorptiomenetelmällä päästään 50 ppb:n mittaustarkkuuteen ja emissiomenetelmällä 2 ppb tarkkuuteen. Tekniikkaa on sovellettu kaasun kokonaisalkalipitoisuuden määrittämiseen laboratorio-olosuhteissa sekä reaaliaikaisissa lämpövoimalamittauksissa. Mittalaitteen kalibrointi suoritetaan samalla tapaa kuin pintaionisaatiosovelluksissa, eli mittaamalla tunnetun näytekaasun pitoisuutta [27].

Impaktoriin ja sykloriin perustuvalla näytteenottomenetelmällä (*eng. Impactor and cyclone sampling*) voidaan erotella hiukkaset niiden fyysisen koon mukaan. Menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi tiettyjen ennalta valittujen hiukkasten keräämiseen jatkotutkimuksia varten. Tällaiset keräysmittaukset saattavat kestää useita tunteja. Nykyään menetelmää pystytään hyödyntämään myös reaaliaikaisen hiukkaskokojakauman mittaamiseen käyttämällä tässäkin työssä mittalaitteistoon kiinnitettyä olevaa ELPI:ä (*eng. Electrical Low Pressure Impactor*). Polttomittauksien perusteella on pystytty osoittamaan, että 0,19 – 0,3 μm :n (*eng. submicron*) kokoiset hiukkaset koostuvat pääasiassa KCl:sta ja K_2SO_4 :sta sekä pienestä määrästä fosforia [28]. Tämä puolestaan on seurasta pienhiukkasten muodostumisesta näytteenoton ja kaasun jäähtymisen aikana. Menetelmällä on pystytty myös analysoimaan ja tutkimaan KCl:n sulfatoitumista hallituissa laboratorio-olosuhteissa [30].

2.5 Optiset *in-situ*-menetelmät

Tässä kappaleessa esitellään optisia *in-situ*-menetelmiä. Latinankielinen nimitys *in-situ* tarkoittaa paikallista, paikallaan olevaa (*eng. on site*). Mittausmenetelmiä vertaillen se kertoo siitä, että mittaukset voidaan suorittaa suoraan palotilassa ("paikan päällä"), mikä on esimerkiksi palamisprosessin reaktiokinetiikka tutkittaessa huomattava etu näytteenottomenetelmiin verrattuna.

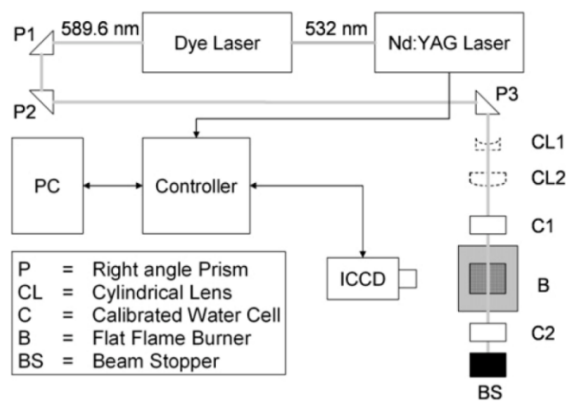
Säädettävä diodilaserspektroskopia-menetelmä (*eng. Tunable Diode Laser Spectroscopy, TDLS*) perustuu jatkuvatoimiseen diodilaseriin, jonka aallonpituutta pystytään säätämään tarkasti. Kun näytteen läpi ohjatulla laserilla skannataan atomin spektriviiva, voidaan mitatun profiilin voimakkuudesta laskea kyseisen ainesosan pitoisuus kaasussa. Kuvassa 2.8 on kuvaaja tällä menetelmällä tehdystä kaliumin D1-viivan absorptioprofiilin mittauksesta paineistetussa (11,2 bar) hiilikäyttöisessä lämpövoimalaitoksessa. Kuvaajassa on nähtävissä myös kolme eri O₂-molekyylin rotaatio-vibraatioviivaa, jotka ovat hyvin lähellä kaliumin D1-viivaa.



Kuva 2.8 Kaliumin D1-absorptioprofiili 1270 °C:ssa ja 11,2 bar paineessa. Kapeampi profiili vastaa absorptioprofiilia huoneenlämpötilassa olevassa referenssikammiossa [31].

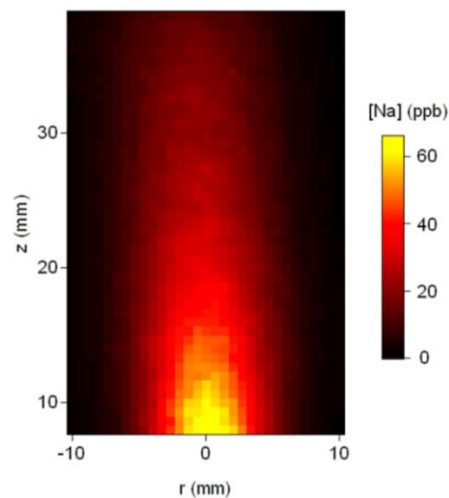
Vastaavasti kuin CPFAAS-mittauksissa, laserin signaali vaimenee sen aallonpituuden osuessa atomin absorptioon aallonpituusalueelle. Jotta lämpökattilan palotilassa leijailevan tuhkan aiheuttamasta laserin läpäisyintensiteetin voimakkuuden vaihtelusta päästäisiin eroon, on viivan skannaus suoritettava mahdollisimman nopeasti. Schlosser et al. käyttivät polttolaitosmittauksissa laseria, jonka modulointitaajuus oli 1,3 kHz. Tällä menetelmällä pienin mitattavissa oleva kaliumpitoisuus on 10 ng/m³ aikaresoluution ollessa 1,7 s [31].

Tasolaserindusoitu fluoresenssi-menetelmällä (eng. *Planar Laser-Induced Fluorescence, PLIF*) voidaan määrittää tutkittavan aineen paikallinen jakautuminen. Menetelmää voidaan soveltaa mm. natriumin paikallisen pitoisuuden määrittämiseen liekissä ja savukaasussa. Pitoisuuden paikkariippuvaisuus mitataan levittämällä natriumin absorptioviivaan säädetyn laserin säde sylinterilinsseillä tasoksi. Tämän jälkeen säde ohjataan kulkemaan pystysuoraan liekin yläpuolelta. Aina kun pulssi osuu natriumatomiin, virittyy se, ja lähes välittömästi emittoituu viritystä vastaava foton. Kuvassa 2.9 on esitettyä havainnekuva mittausasetelmasta, jollaista P. J. van Eyk et al. käyttivät natriumin paikallisen pitoisuuden määrittämiseen.



Kuva 2.9 Natriumin paikallisen pitoisuuden määrittämiseen käytetty mittausasetelma [32].

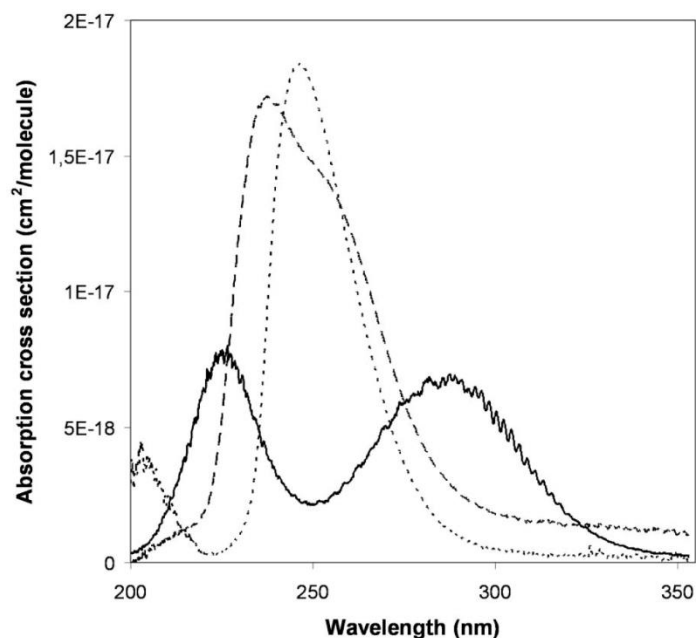
Palotapahtumaa kuvattiin ICCD-kameralla lasersäteeseen nähden sivusta. Kameralla tallennettiin natriumin fluoresenssi, ja valon kirkkaudesta laskettiin paikallinen pitoisuus. Kuvassa 2.10 on esitettyä natriumin paikallinen jakaantuminen, kun laboratoriokäyttöön suunnitellussa uunissa poltettiin hiiltä 1180 °C:ssa.



Kuva 2.10 Kokeellisesti mitattu natriumin paikallinen jakautuminen palavan hiilinäytteen yläpuolella. Z-akseli kuvaa korkeutta ja r-akseli leveyttä näytteeseen nähden [32].

Kuvasta havaitaan, että PLIF-menetelmällä päästään natriumin tapauksessa ppb:n mittaustarkkuuteen. Mittauslaitteisto kalibroidaan käyttämällä suoraa absorptiomittausta kaasuun, jonka pitoisuus on tunnettu [32].

Differentiaalinen optinen absorptiospektroskopia-menetelmällä (*eng. Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS*) ei pystytä, toisin kuin kaikilla muilla tässä diplomityössä esiteltävillä optisilla mittaamenetelmillä, mittaamaan atomien pitoisuuksia, vaan pelkästään yhdisteiden pitoisuuksia. Menetelmä perustuu näytteen valaisemiseen UV-alueella toimivalla laajakaistalampulla. Näytteen läpi pääsevää valoa puolestaan tarkkaillaan UV-herkällä spektrometrilla. Tulosten analysointi perustuu etukäteen mitattujen puhtaiden näytteiden absorptiospektrien vertaamiseen näytteestä saatuihin. Vattenfall Research and Development AB on kehittänyt menetelmään perustuvan laitteen nimeltään IACM (*eng. In situ Alkali Chloride Monitor*). Laitteella pystytään mittaamaan mm. KCl:n, NaCl:n ja SO₂:n pitoisuudet [33]. Kuten kappaleessa 2.1 mainittiin, ovat alkalimetallien absorptiospektrit jatkuvia, eikä niiden hienorakennetiloja pystytä tässä työssä esitellyillä menetelmillä erottamaan. Tästä syystä laajakaistalampulla valaiseminen soveltuukin hyvin yhdisteiden mittaamiseen. Kuvassa 2.11 on esitettyä IACM-laitteella mitattu kuva KCl:n, NaCl:n ja SO₂:n absorptiovaikutusaloista 860 °C:ssa. Profiilit on mitattu puhtaista näytteistä, ja niitä käytettiin laitteiston kalibroimiseen.



Kuva 2.11 IACM:lla mitatut yhdisteiden absorptiovaikutusalat 860 °C:ssa. Yhtenäinen viiva on SO₂, katkoviiva NaCl ja pisteviiva KCl [33].

Kuvasta nähdään, että KCl:n absorptioprofiili vastaa hyvin tarkasti tässä työssä mitattua profiilia (kuva 4.2). Kuvasta voidaan myös havaita menetelmän heikko puoli. Koska KCl:n ja NaCl:n spektrit ovat lähes päällekkäin, ei menetelmällä voida erottaa niitä toisistaan, vaan tulokseksi saadaan niiden summapitoisuus. Menetelmän etuihin kuuluu puolestaan se, että sillä pystytään seuraamaan samaan aikaan SO₂ -pitoisuutta. Menetelmän mittaustarkkuus alkaliklorideille on 5 m pituisen näytteen tapauksessa 1 ppm ja rikkidioksidille 10 ppm. Menetelmää on hyödynnetty sekä laboratorio-olosuhteissa että täysikokoisissa voimalaitoksissa [33].

Fotofragmentifluoresenssi-menetelmällä (*eng. Photofragment Fluorescence, PFF*) havaitaan alkaliyhdisteet altistamalla näyte UV-säteilylle. Kun esimerkiksi KCl:ia sisältävään kaasuun ohjataan aallonpituudeltaan 200 nm:n läheisyydessä oleva pulssi, riittää sen energia dissosioimaan yhdisteen, ja lisäksi virittämään fragmentoituneen kaliumatomin. Kun virittynyt alkali palaa perustilalleen, emittoi se fotonin. Fluoresenssin voimakkuuden avulla voidaan määrittää alkalikloridin pitoisuus näytekaasussa. Tämän työn kannalta kiinnostavimpiin alkaliyhdisteisiin tarvittavat fotodissosiaatioenergiat on esitetty taulukossa 2.1. Fotodissosiaatioenergiat riippuvat kyseessä olevan yhdisteen dissosiaatioenergiasta ja vapautuvan alkalifragmentin virittämiseen tarvittavasta energiasta [34].

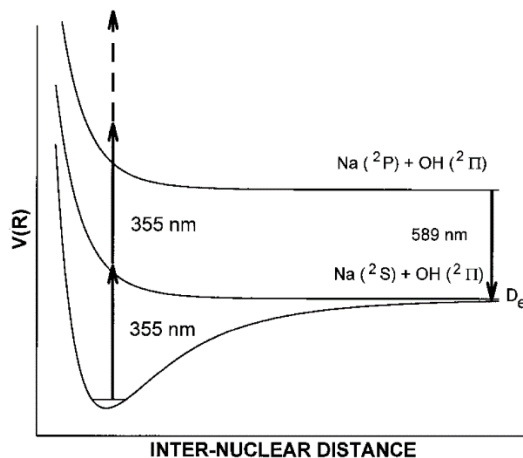
Taulukko 2.1 Eri alkaliyhdisteiden fotodissosiointiin tarvittavat laserin raja-aallonpituudet [34].

Fotodissosiaatioprosessi	Kynnysaallonpituus [nm]
$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^* + \text{Cl}$	195,9
$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^* + \text{OH}$	219,8
$\text{KCl} \rightarrow \text{K}^* + \text{Cl}$	206,8
$\text{KOH} \rightarrow \text{K}^* + \text{OH}$	233,1

Yleisin lasertyyppi, jolla saadaan tuotettua alle 200 nm:n valoa, on eksimeerilaser. Nimi tulee englannin kielen sanasta *excimer* (*excited dimer*). Eksimeerilaserin toiminta perustuu jalokaasun ja halogeenikaasun kemiallisiin reaktioihin ja sopivissa olosuhteissa reaktiosta vapautuvaan energiaan. Yleensä alkaliyhdisteiden fotodissosiaatiomittaukset suoritetaan pulssitoimisella argonfluoridi-eksimeerilaserilla (ArF), jonka emittoima aallonpituus on 193 nm ja pulssin energia kymmeniä millijouleja. Kun eksimeerilaseri yhdistetään PFF-menetelmään, kutsutaan niiden yhdistelmää yleisesti eksimeerilaserindusoiduksi fragmentaatiofluoresenssi-menetelmäksi (*eng. Excimer Laser Induced Fragmentation Fluorescence, ELIF*). Kuten taulukosta 2.1 nähdään, riittää 193 nm pulssi fotodissosioimaan sekä kaliumin että natriumin kloridit ja hydroksidit. K ja Na pystytään erottamaan toisistaan niiden eri emissioaallonpituuksien vuoksi ja tätä voidaan laskea, paljonko alkalimetalleja on

yhteensä sitoutunut klorideiksi ja hydroksideiksi. Koska alkalihydroksideilla on pienempi dissosiaatioenergia kuin alkaliklorideilla, osa hydroksideista irronneista alkalifragmenteista pystyy virittymään korkeammalle tilalle kuin klorideista irronneet. Tarkkailemalla useampia fluoresenssiaallonpituuksia pystytään klorideista ja hydroksideista irronneet alkalifragmentit erottamaan toisistaan. Mittaustarkkuuden alaraja ELIF-menetelmällä on natriumille 0,1 ppb ja kaliumille 0,05 ppb [35].

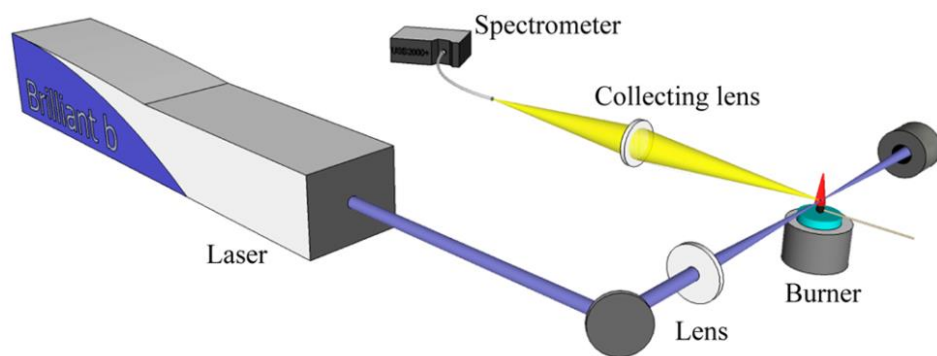
Vaikka 193 nm:n eksimeerilaseri on käytössä erittäin tehokas ja sen aineiden erittelykyky on hyvä, on sillä omat heikkoutensakin. Sen ostohinta ja ylläpito-kustannukset ovat korkeat, ja halogeenikaasujen käsittelyyn liittyy tiukat turvamääräykset. Lisäksi 193 nm absorboituu muihinkin kuin haluttuihin kaasuyhdisteisiin ja etenkin hiilivoimaloissa vapautuviin orgaanisiin molekyyliin. Chadwick et al. ovat kehittäneet PFF-tekniikkaan perustuvat menetelmän, jolla pystytään havaitsemaan NaOH käyttämällä 355 nm:n aallonpituudella toimivaa Nd:YAG-laseria. Menetelmä perustuu kahden peräkkäisen fotonin aiheuttamaan absorptioon. Ensimmäinen fotoni dissosioi NaOH:n, mutta jättää natriumatomin 2S -tilalle. Seuraava fotoni virittää natriumin 2P -tilalle, josta se palautuu takaisin perustilalleen ja emittoi 589 nm:n fotonin, joka voidaan havaita herkällä valomonistinputkella. Kaksoisfotoniabsorptiota (eng. *resonant two-photon excitation*) on havainnollistettu kuvassa 2.12.



Kuva 2.12 NaOH:n eri tilojen potentiaalikäyrät ja kaksoisfotoniabsorptioon liittyvät tilojen väliset siirtymät. Lopputuloksena havaitaan natriumin fluoresenssi $^2P \rightarrow ^2S$ (n. 589 nm) [36].

Sekä hinta että käyttö on 355 nm:n laserille huomattavasti edullisempaa 193 nm:n eksimeerilaseriin verrattuna, ja optisten komponenttien, kuten kuitujen ja peilien valintakin on huomattavasti suoraviivaisempaa. 355 nm:n aallonpituudella pystytään tällä menetelmällä mittaamaan myös KOH:n pitoisuus, mutta KCl:n ja NaCl:n havaitsemiseen tarvittaisiin tässäkin työssä KCl:n fragmentoimiseen käytetty 266 nm:n aallonpituudella toimiva laser [36].

Laserherätteen hajotusspektroskopia (eng. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS*) perustuu hyvin korkeaenergisien laserpulsseiden fokuusoimiseen näytteeseen. Kun laser-pulsseissa on riittävästi energiaa ja energia saadaan fokuusoitua riittävän pieneen tilavuuteen, saavutetaan plasman muodostumiseen riittävä tehotiheys. Plasman lämpötila on niin korkea, että sen johdosta käytännössä kaikki yhdisteet dissosioituvat, ja fragmentoituneiden atomien elektronit virittyvät termisesti. Plasman jäähtyessä atomit palaavat perustiloilleen ja emittoivat viritystiloiltaan ominaisia aallonpituuksia. Emittoitunutta spektriä analysoidaan spektrometrilla, ja mitatusta spektristä pystytään päättämään näytteen alkuaine-pitoisuudet. Kuvassa 2.13 on esitettyä havainnekuva tyypillisestä LIBS-mittausasetelmasta.



Kuva 2.13 Yksinkertaistettu havainnekuva LIBS-mittausasetelmasta [37].

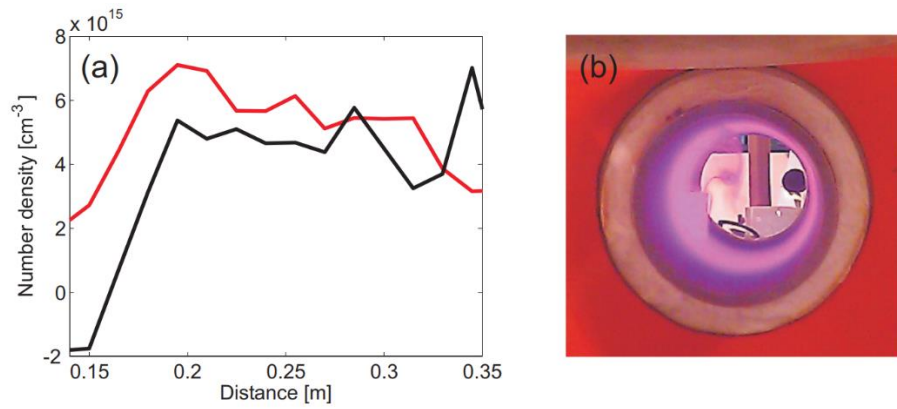
Menetelmää on käytetty mm. puu- ja hiilinäytteiden K:n ja Na:n kokonaispitoisuuksien määrittämiseen laboratorio-olosuhteissa. Alkalifragmentin alkuperää ei tällä menetelmällä pystytä määrittämään, vaan tulokseksi saadaan näytteen alkuainejakauma. Puu- ja hiilimittauksissa mittauksissa käytettiin 1064 nm aallonpituudella toimivaa Nd:YAG-laseria, jonka pulssin pituus oli 8 ns ja energia 240 mJ. Mittauksen havaintorajaksi saatiin natriumille 2,9 ppb ja kaliumille 7,2 ppb [38].

2.6 Muita optisia menetelmiä

Tässä kappaleessa esitellään vielä muita optisia menetelmiä, joilla pystytään mittaamaan kaasunäytteen pitoisuuksia laboratorio-olosuhteissa, mutta joiden soveltaminen reaaliaikaiseen mittaamiseen esimerkiksi voimalaitoksessa ei kuitenkaan ole erinäisistä syistä mahdollista.

Resonanssi-ionispektroskopiaa (*eng. Resonance Ionization Spectroscopy, RIS*) käytetään pääasiassa atomien havaitsemiseen, mutta sitä voidaan tarvittaessa soveltaa myös fragmentoituihin molekyyliin. RIS perustuu nimensä mukaan atomin optiseen ionisoimiseen, jonka jälkeen ionisoituneet atomit voidaan sopivalla mittausjärjestelyllä havaita sähkövirtana. Menetelmä on periaatteellisella tasolla hyvin lähellä edellisessä osiossa esiteltyä PFF-kaksoifotoniabsorptio-menetelmää. RIS-mittauksissakin käytetään korkeaenergistä pulssilaseria, jolla aluksi viritetään atomi perustilalta ensimmäiselle viritetylle tilalle, mistä toinen fotonin sen sitten ionisoi. Tarkoituksena on säätää laserin fotonivuo siten, että fotoionisaatio ensimmäiseltä viritetyltä tilalta on tasapainossa ensimmäiseltä viritystilalta perustilalle palautumisen kanssa [39]. Menetelmää on sovellettu onnistuneesti alkaliyhdisteiden fotodissosioimiseen ja vapautuvan alkalifragmentin havaitsemiseen laboratorio-olosuhteissa. Grossman et al. mittasivat cesiumin valmistamiseen tarvittavan cesiumindiumin (CsI) fotolyysispektrin 300 - 400 nm:n aallonpituusvälillä [40].

Differentiaalisella pikosekuntiabsorptio-LIDAR -menetelmällä (*eng. picosecond Differential Absorption Lidar, ps-DIAL*) pystytään määrittämään näytteen pitoisuus ja pitoisuuden paikallinen jakauma. Lyhenne LIDAR tulee englannin kielen sanoista *Light Detecting And Ranging*. Menetelmä perustuu kahden aallonpituudeltaan hyvin lähellä toisiaan olevan lasersäteiden takaisin siroavan valon intensiteettien vertaamiseen. Kummankin laserin aallonpituuden tulee osua mitattavan aineen absorptioviivaan, jolloin laitteisto havaitsee intensiteeteissä eron mitattavan aineen osuessa säteiden tielle. Ilman absorptiota takaisinsironnan oletetaan olevan sama kummallekin aallonpituudelle. Käyttämällä ps:n pituisia pulseja voidaan pitoisuus näytteessä määrittää alle 1 cm:n tarkkuudella [41]. Menetelmää on sovellettu laboratorio-olosuhteissa KCl-höyryn pitoisuuden mittaamiseen kuumennetussa metalliputkessa. Kuvassa 2.14 on esitettyinä ps-DIAL-menetelmällä saadut mittaustulokset KCl:n paikallisesta pitoisuudesta.



Kuva 2.14 a) Mittaustulokset kahdesta eri ps-DIAL-mittauksesta. b) Paikallisen pitoisuuden mittaamiseen käytetty laboratoriuuni [41].

Kuvasta 2.14 b) havaitaan, kuinka kaasumainen KCl-höyry kondensoituu laboratoriuunin jäähtyessä voimakkaasti.

2.7 Optisten menetelmien vertailu

Tässä kappaleessa vertaillaan kappaleessa 2.5 esiteltyjä optisia *in-situ*-menetelmiä tässä työssä käytettyyn CPFAAS-mittausmenetelmään. Vertailussa keskitytään siihen, kuinka tarkasti ja selektiivisesti eri menetelmillä pystytään havaitsemaan eri alkaliyhdisteiden tai -atomien pitoisuudet näytkeasusta. Vertailun johtopäätökset on koottu kappaleen lopusta löytyvään taulukkoon 2.2.

CPFAAS, ELIF ja DOAS-menetelmät soveltuvat hyvin alkaliyhdisteiden havaitsemiseen. CPFAAS ja ELIF-menetelmillä pystytään erottamaan eri alkalit klorideista ja hydroksideista. Laajakaistaiseen valonlähteeseen perustuvalla DOAS:lla ei puolestaan voida erottaa KCl:ia ja NaCl:ia toisistaan, vaan fragmentaatio- ja absorptiokertojen päällekkäisyydestä johtuen voidaan mitata pelkästään näiden summa. Menetelmällä pitäisi teoriassa pystyä havaitsemaan myös alkalihydroksideja, mutta kokeellisia mittauksia ei ole vielä suoritettu. Näissä kolmessa menetelmässä alkaliyhdisteen havaitseminen perustuu yhdisteen virittämiseen repulsiiviselle elektronitilalle. DOAS mittaa suoraan yhdisteen UV-absorption, kun taas CPFAAS ja ELIF havaitsevat UV-absorption johdosta vapautuneen alkalifragmentin. Fragmentoituneen atomin mittaaminen parantaa menetelmän herkkyyttä, mutta heikentää mittaustarkkuutta vahvasti absorboivan ja pitoisuudeltaan epähomogeenisin näytteen tapauksessa. Suora absorptiomittaus kertoo pitoisuuden keskiarvon mitatulla matkalla, jolloin sen tarkkuus kärsii näytteen poikkeamista [4].

ELIF-menetelmässä käytetyn 193 nm:n eksimeerilaserin pulssin energia riittää sekä alkaliyhdisteen dissosioitumiseen että vapautuneen alkalifragmentin virittymiseen. CPFAAS-menetelmässä UV-säteilyä käytetään pelkästään kohdeyhdisteiden fragmentointiin, jolloin palautuneet alkalifragmentit jäävät perustiloilleen. Tämän vuoksi CPFAAS tarvitsee erillisen koetinlaserin, jonka absorption avulla voidaan määrittää kohdeyhdisteen pitoisuus. ELIF-menetelmässä riittää, kun mitataan UV-pulssin jälkeinen atomeista emittoituva fluoresenssi, eli mittaus voidaan suorittaa yhdellä laserilla. 193 nm:n valo osuu kuitenkin hapen ja hiilidioksidin absorptioihin, mistä syystä pulssin tunkeutumissyvyys on 266 nm:n ja 320 nm:n valoa huomattavasti lyhyempi [42, 43]. Voimakkaan laserpulssin vaimenemisen vuoksi ELIF:n tarkkuus kärsiikin etenkin pitkillä mittausetäisyyksillä, ja se antaa epäluotettavan arvion koko näytteen keskimääräisestä pitoisuudesta. Lyhyillä etäisyyksillä ja tasalaatuisten näytteiden tapauksessa pulssin vaimeneminen ei ole ongelma, koska alkaliatomien fluoresenssi kerätään säteen kulkusuuntaan nähden sivusta tai virittämiseen käytetyn pulssin tulosuunnasta. CPFAAS ja DOAS puolestaan vaativat riittävän näkyvyyden näytteen läpi, koska kumpikin menetelmä perustuu näytteen läpi kulkeneen valon intensiteetin mittaamiseen. Näitä kolmea menetelmää toisiinsa verrattaessa voidaan todeta, että ELIF:n herkkyys ja tarkkuus ovat parhaimmillaan lyhyillä, alle 0,5 m:n

ettäisyyskysillä, kun taas DOAS on parhaimmillaan pitkällä mittausetäisyyksillä ja olosuhteissa, joissa suhteellinen absorptio on korkea [4]. CPFAAS:ssa puolestaan yhdistyy sekä DOAS:n että ELIF:n hyvät puolet, ja se mahdollistaa hyvän mittaustarkkuuden sekä lyhyillä että pitkällä, jopa useiden metrien mittaussyvyyksillä.

TDLS ja PLIF soveltuvat atomisten alkaliain tarkkaan mittaamiseen. PLIF perustuu fluoresenssin mittaamiseen näytteen sivusta ja sillä voidaan muodostaa mitattavan aineen pitoisuuden paikallinen jakautuminen. Menetelmää voidaan käyttää vain laboratorio-olosuhteissa, eikä se ole suoraan sovellettavissa voimalaitoskäyttöön. TDLS puolestaan ei tarvitse erillistä kalibrointia, vaan sillä saadaan mitattua suoraan absoluuttiset pitoisuudet. Menetelmää on sovellettu atomisen kaliumin mittaamiseen moduloimalla jatkuvatoimisen diodilaserin aallonpituutta 1,3 kHz:lla [31]. Nykyaikaisella tekniikalla voitaisiin päästä jopa 10 kHz:n modulaatiotaajuuteen [44], jolloin mittaustarkkuus paranisi edelleen. Tässäkin työssä käytetty koetinlaser olisi mahdollistanut laserin aallonpituuden moduloinnin ja TDLS-menetelmän yhdistämisen CPFAAS-menetelmään. Pitoisuudeltaan erittäin vaihtelevissa mittaolosuhteissa näiden menetelmien yhdistäminen parantaisi mittaustarkkuutta puhtaan CPFAAS-mittaukseen verrattuna.

LIBS on ainoa optinen *in-situ*-menetelmä, jolla pystytään mittaamaan näytteen kaikkien alkaliatomien kokonaispitoisuudet. Menetelmällä ei kuitenkaan pystytä määrittämään alkalifragmentin alkuperää. Tilavuus, jolta LIBS-mittauksen tulokset saadaan, on noin 1 mm^3 [4]. Etenkin vaihtelevissa ja suuren kokoluokan olosuhteissa mittausten menetelmä ei anna tarkkaa kuvaa koko näytteen pitoisuudesta, vaan mittausten luotettavuus kärsii keskiarvoistuksesta. Yhdistettynä CPFAAS- tai ELIF-menetelmään, saataisiin LIBS:llä lisää arvokasta tietoa alkaliain keskinäisistä suhteista.

Taulukko 2.2 Yhteenveto eri alkaliyhdisteiden optiseen mittaamiseen soveltuvista menetelmistä. Tark. menetelmän tarkkuus; kal. kertoo, tuleeko menetelmä kalibroida erikseen vai onko mittaustulos absoluuttinen; VL kertoo, onko menetelmää käytetty voimalaitoksessa; YHR kertoo, onko menetelmää käytetty yksittäishiukkasreaktorissa laboratorio-olosuhteissa.

Menetelmä	Pystyy havaitsemaan	Tark.	Kal.	VL	YHR	Havainto
CPFAAS	KCl, KOH, NaCl, NaOH	10^{-10}	abs	K	K	läpi
ELIF	KCl, KOH, NaCl, NaOH	10^{-10}	kalib	K	K	luukku
DOAS	KCl + NaCl	10^{-6}	abs	K	E	läpi
TDLS	K, Na	10^{-12}	abs	K	K	läpi
PLIF	K, Na	10^{-9}	kalib	E	K	vierestä
LIBS	$[K]_{tot}$, $[Na]_{tot}$	10^{-8}	kalib	E	K	luukku

3 MITTAUSLAITTEISTO JA POLTTOAINEET

Tässä osiossa esitellään työssä käytetty mittalaitteisto, sen tärkeimmät komponentit ja niiden merkitys laitteen toiminnalle. Osiossa esitellään myös mittauksissa käytetyt polttoaineet ja niiden syntyprosessi, etenkin mustalipeän osalta. Osiossa käydään läpi eri polttoaineiden näytteenasettelumenetelmät, ja näytetään, kuinka näytteet olivat aseteltuina palotilassa lasersäteisiin nähden. Lisäksi esitetään kuvat polttoaineista ennen ja jälkeen polttoprosessin.

3.1 Mittauksissa käytetyt laserit

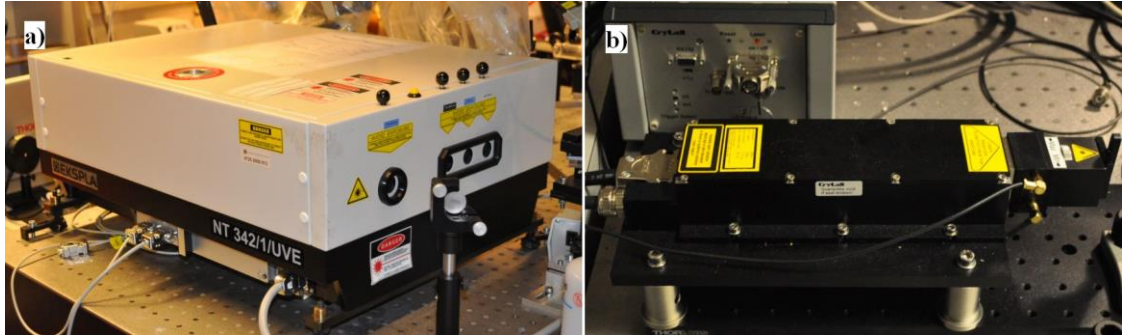
Tämän työn mittauksissa käytettiin kolmea eri laseria. Koetinlaseriksi valittiin NanoPlus:n valmistama (DFB-767-2.8-BF-FC/APC) DFB-laser (*eng. Distributed FeedBack laser*). Diodilaser toimii 767 nm:n aallonpituudella ja sen aallonpituutta voidaan säätää tarkasti erillisellä ohjaimella. Aallonpituuden säätäminen perustuu puolijohdediodin hilan taitekertoimen lämpötilariippuvuuteen. Lämpötilan lasku kasvattaa puolijohteen valenssi- ja johtavuusvöiden välistä energiaeroa (*eng. band gap*), mikä puolestaan johtaa energian ja aallonpituuden kääntäen verrannollisuudesta johtuen (kaava 2.1) aallonpituuden alenemiseen. Laserin emittoima valo ohjattiin optiseen kuituun, joka oli kiinnitetty erilliseen kuidulle tarkoitettuun kiinnikkeeseen (kuva 3.1). Tällöin valo oli helppo suunnata kulkemaan suoraan halutulla korkeudella optisen pöydän tasoon nähden.



Kuva 3.1 NanoPlus 767 nm DFB-laser ja kuidun kiinnike.

Fragmentaatiopulssin tuottamiseen 320 nm:n aallonpituudella käytettiin Ekspla Ltd:n valmistamaa (NT342/1/UVE) aallonpituussäädettävää laseria (kuva 3.2 a). Laser koostuu pumppulaserista NL301, toisen ja kolmannen harmonisen muodostamiseen tarvittavista epälineaarista kiteistä sekä OPO-yksiköstä (*eng. Optical Parametric Oscillator*). Laserin emittoimaa aallonpituutta voidaan säätää 0,1 nm:n askeleilla

välillä 210 - 2300 nm. Myös pulssin ajallista viivettä voidaan säätää erillisellä ohjaimella.



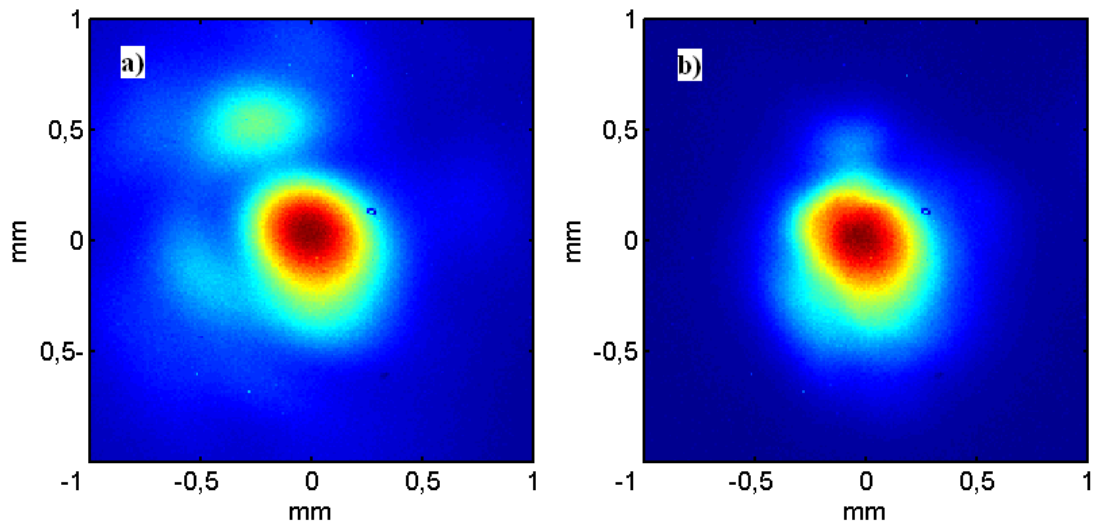
Kuva 3.2 Työssä käytetyt fragmentaalaserit. a) Ekspla NT342/1/UVE. b) Crylas FQSS 266-200.

Pumppulaser NL301 sisältää Nd:YAG-kiteestä valmistetun vahvistinsauvan, Pockels:n kennolla ja lineaaripolarisaattorilla toteutetun Q-kytkimen sekä etu- ja takapeilin. Emittoituva 1064 nm laserpulsse syntyy, kun Q-kytkin avataan ja salamavalolampulla vahvistinsauvaan pumpattu energia purkautuu stimuloitun emission kautta. Pumppulaserista saatavat valopulssit ovat horisontaalisesti lineaarisesti polarisoi-tuneita. Pulssien maksimitoistotaajuus on 10 Hz [45].

Fragmentaatiopulssin tuottamiseen 266 nm:n aallonpituudella käytettiin CryLaS GmbH:n valmistamaa FQSS 266 - 200 diodipumpattua passiivisella Q-kytkimellä varustettua kiinteän olomuodon laseria (kuva 3.2 b). Laserin toiminta on pitkälti sama kuin Eksplan OPO-laserissakin. 1064 nm:n pumppulaserin pulssi summataan kahteen kertaan, jolloin epälineaarista ilmiöstä johtuen päästään haluttuun 266 nm:n aallonpituuteen [21 s. 524]. Pulssin energia on valmistajan mukaan 200 μ J (20 Hz) ja kesto alle 1,5 ns (FWHM). Korkein pulssin toistotaajuus on 60 Hz. Aallonpituus ei ole säädettävissä kuten Eksplan OPO-laserissa.

3.2 Optiset komponentit ja säteiden muokkaus

Jotta laserpulseja pystyttiin hyödyntämään mahdollisimman tehokkaasti, tuli niiden säteiden profiileja muokata ennen yksittäishiukkasreaktoria. Ideaalisessa tilanteessa laserpulssi on yksimuotoinen piste, jonka intensiteettijakauma on tasainen. Käytännön tilanne on kuitenkin valitettavan usein toinen, ja laserin tuottama pulssi saattaa sisältää useita muotoja, tai pulssin fyysinen muoto voi olla epäsymmetrinen. Tässä työssä käytettiin kahta eri fragmentaatiolaseria, koska haluttiin mitata kahden eri kaliumin yhdisteen pitoisuutta samanaikaisesti. KCl:n dissosiointiin käytetyn 266 nm:n laserin pulssin laatu ei ollut valmistajan kuvauksen mukainen. Kuvassa 3.3 a) on Spiriconin kameralla otettu kuva säteen profiilista heti laserin ulostulon jälkeen.

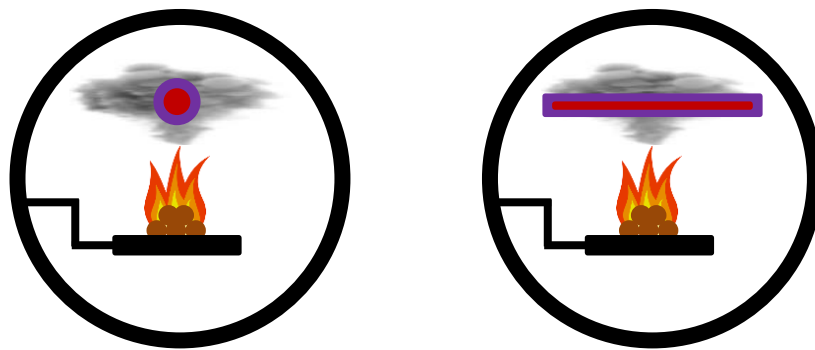


Kuva 3.3 Kuvat 266 nm:n laserin pulssista. a) Suoraan ulostulosta ja b) muotosuodatuksen jälkeen.

Kuvasta huomataan, että pulssi on kaksimuotoinen. Jotta toisesta muodosta päästäisiin eroon (vasen yläkulma), päätettiin pulssin laatua parantaa muotosuotimella. Muotosuotimen toiminta perustuu lasersäteiden fokuusoimiseen keräävällä linssillä keskelle säädettävää aukkorajoitinta tai neukanreikää. Tällöin ylimääräiset muodot suodattuvat pulssista pois, ja lopputuloksena on siisti yksimuotoinen pulssi (kuva 3.3 b). Alkuperäisen profiilin energiaksi mitattiin $187 \mu\text{J}$ (Ophir PD10) ja muotosuodatuksen jälkeen $92 \mu\text{J}$. Pulssin energia puolittui jo alun perinkin valmistajan ilmoittamaa ohjearvoa alemmasta arvosta. Säteen profiili olisi saatu aukkoa pienentämällä vieläkin tasaisemmaksi, mutta tällöin olisi menetetty yhä enemmän energiaa.

Aiemmissa CPFAAS-mittauksissa Sorvajärvi et al. käyttivät ympyrän muotoisia lasersäteitä [46, 47]. Koetinlaserin profiilin leveys oli noin 2,5 mm ja fragmentointiin käytetyn UV-laserin noin 5 mm, jolloin koko näytteen pitoisuus arvioitiin halkaisijaltaan 2,5 mm kokoisen tilavuusalkion perusteella. Tästä ei kuitenkaan aiheutunut

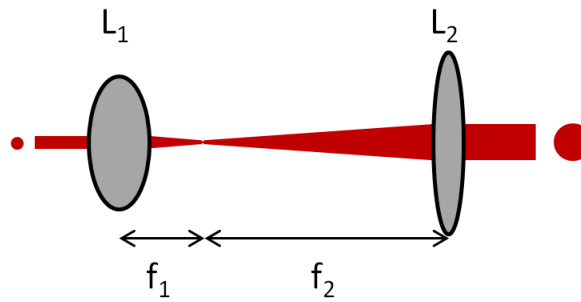
tuloksiin epävarmuutta, koska mittaukset suoritettiin puhtailla näytteillä laboratorio-käyttöön suunnitellussa uunissa, jossa paikallinen pitoisuus voidaan olettaa vakioksi. Tässä työssä suoritetuissa polttomittauksissa ympyrän muotoisten säteiden käyttö olisi kuitenkin aiheuttanut tuloksiin huomattavaa epätarkkuutta palokaasun mitattavien aineiden epätasaisesta paikallisesta pitoisuudesta ja pyörteilystä johtuen. Jotta pitoisuuden keskiarvoistamisesta päästäisiin eroon, muokattiin lasersäteet suorakaiteen muotoisiksi. Kun koetinlaserin säde ylittää koko näytteestä vapautuvan savukaasun yli, saadaan mitattua kaikki palamisreaktiossa vapautuvat alkaliyhdisteet. Ympyrän ja suorakaiteen muotoisten säteiden asettelua palotilaan on vertailtu kuvassa 3.5.



Kuva 3.5 Vasemmalla ympyrän muotoiset ja oikealla suorakaiteen muotoon muokatut lasersäteet.

Kuvan 3.5 mittasuhteet ovat suuntaa-antavia ja kuvan tarkoitus on pelkästään havainnollistaa, kuinka piste- ja viivamuodossa olevilla lasersäteillä mitataan savukaasua CPFAAS-mittauksissa. Se, kuinka näyte ja koetinsäde todellisuudessa asettuivat palotilaan tämän työn mittauksissa, nähdään kuvasta 3.23.

Alun pitäen ympyrän muotoisten lasersäteiden profiilien muokkaamisessa suorakaiteen muotoon käytettiin pallo- ja sylinterilinssejä sekä aukkorajoittimia. Lasersädetä on mahdollista muokata edellä mainituilla tavoilla, koska laserin emittoima valo on koherenttia, jolloin kaikki aallot ovat samassa vaiheessa, samanpituisia ja samansuuntaisia [5 s.339]. Säteen koon muokkaaminen ja koossa pitäminen ei ole mahdollista esimerkiksi hehkulampun tai LED:n tuottamalla valolla, koska näistä valonlähteistä emittoituva valo ei ole koherenttia. Kuten kuvasta 3.3 nähdään, on 266 nm:n laserin käyttökelpoisen osan halkaisija muotosuodatuksen jälkeen vain noin 0,5 mm. Jotta säteen halkaisijaa saatiin kasvatettua ja säteen koko pidettyä edelleen muuttumattomana, tarvittiin kaksi kuperaa linssiä L_1 ja L_2 , jotka asetettiin säteen optiselle reitille kuvan 3.6 mukaisesti.

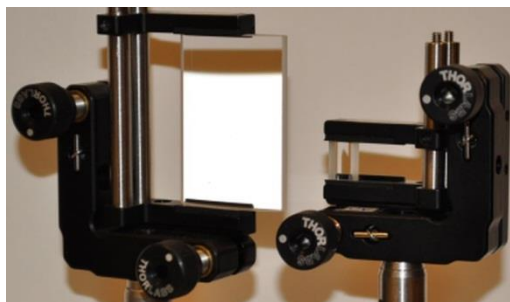


Kuva 3.6 Säteen halkaisijan kasvattaminen kuperilla linseillä.

Säde pysyy kasassa eikä hajaannu, jos linssien välinen etäisyys toisistaan on niiden polttovälien f_1 ja f_2 summa. Säteen profiilin viivasuurennos M_T voidaan laskea kaavalla

$$M_T = \left| \frac{f_2}{f_1} \right|. \quad (3.1)$$

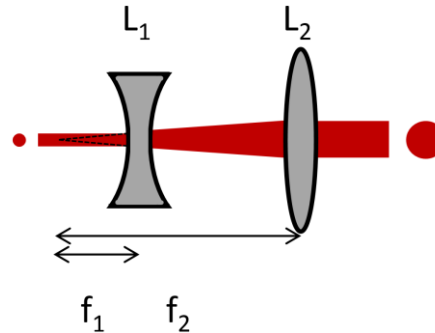
Säteen ympyrän muotoista profiilia kasvatettiin aluksi kuvan 3.6 tyyppisellä linssiyhdistelmällä noin 4 mm kokoiseksi. Linssien polttovälit valittiin siten, että kaavan 3.1 mukaan niiden suhteeksi saatiin noin kahdeksan. Tämän jälkeen kasvatettiin säteen profiilia pelkästään sivusuunnassa käyttämällä sylinterilinssejä. Sylinterilinssin toiminta eroaa tavallisista pallolinssistä siinä, että ne suurentavat tai pienentävät kuvaa vain yhden akselin suhteen, kun pallolinssi muokkaa kuvaa sekä vaaka- että pysty akselin suhteen. Muuten niiden kanssa toimivat samat laskukaavat, ja säteen profiilin suurennos toimii yllä esitetyn kaavan ja kuvan mukaan. Kuvassa 3.7 on esitettyä kaksi tässä työssä säteen leventämiseen käytettyä sylinterilinssiä.



Kuva 3.7 Sylinterilinsit LJ4395 ja LK4351(Thorlabs Inc.).

Kuvassa vasemman puoleisen kuperan sylinterilinsin polttoväli on 100 mm ja oikean puoleisen koveran linssin -8 mm. Koveran linssin tapauksessa viivasuurennos lasketaan samalla kaavalla kuin kuperankin linssin tapauksessa, mutta negatiivisen

polttovälin määritelmän vuoksi polttoväli piirtyy kuvan 3.8 mukaisesti linssin etupuolelle.

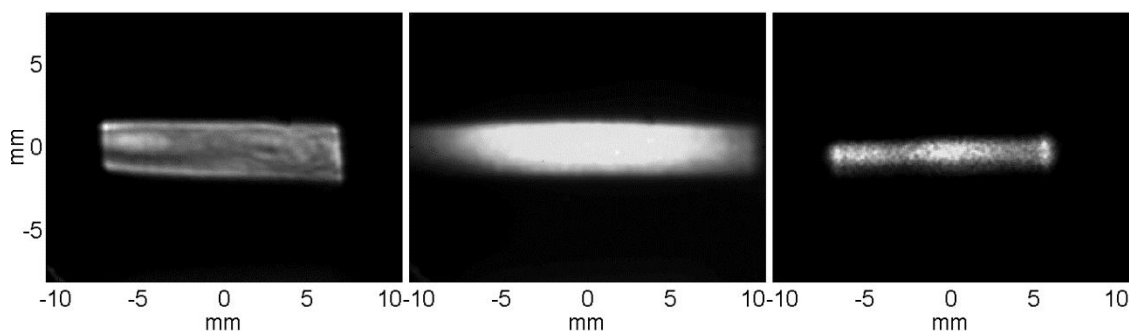


Kuva 3.8 Säteen halkaisijan kasvattaminen koveralla ja kuperalla linssillä.

Koveran linssin etu kuperaan on tilan säästö. Sama suurennos saadaan aikaan kahden kuperan tai kuperan ja koveran linssin yhdistelmällä, mutta jälkimmäisessä yhdistelmässä linssit ovat säteen kokoa levittävän koveran linssin negatiivisesta polttovälistä johtuen lähempänä toisiaan. Tämän työn puitteissa käytettiin koveraa linssiä koetinlaserin säteen muokkaamisessa viivamuotoon lähinnä kokeilun vuoksi. Koveran linssin ominaisuudet voisivat tulla tarpeeseen silloin, kun tilaa on rajallisesti, eli esimerkiksi protolaitteen suunnittelussa.

Sylinterilinsseillä kasvatettiin 266 nm:n laserin profiili noin nelinkertaiseksi, ja suurennokseen käytettyjen linssien etäisyydet säädettiin tarkasti siten, ettei säteen koko suurennoksen jälkeen enää muutu. Sama tehtiin koetinlaserin säteelle. Koetinlaserin säteen kokoa ei tarvinnut erikseen kasvattaa pystysuunnassa, koska sen ympyrämuotoisen profiilin leveys oli jo valmiiksi n. 1,5 mm.

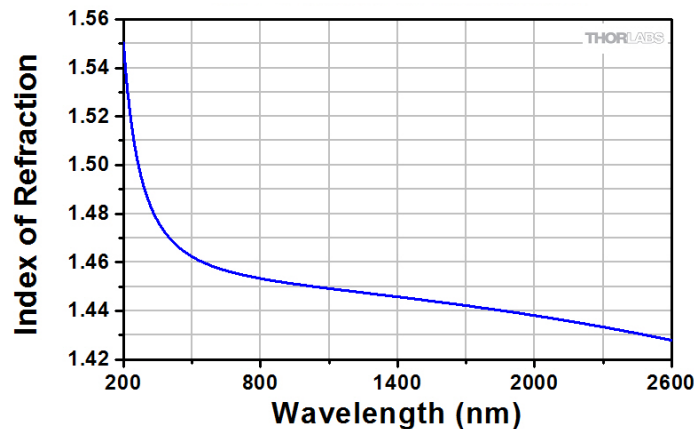
Jotta UV-pulssien intensiteettiprofiilit olisivat mahdollisimman tasaiset, leikattiin niiden reunat pois aukkorajoittimilla sekä pysty- että sivusuunnassa. Tällöin saadaan palotilaan etenevälle pulssille mahdollisimman tasainen energiatiheys alueelle, jonka läpi koetinlaserin säde kulkee. Kuvassa 3.9 on piirrettynä Spiriconin kameralla otetut kuvat työssä käytetyistä lasersäteistä siinä muodossa, missä ne osuivat näytekaasuun yksittäishiukkasreaktorin sisällä.



Kuva 3.9 Kuvat viivamuotoon muokattujen laserien profiileista. Vasemmalla 266 nm:n pulssi, keskellä 320nm:n pulssi ja oikealla 766,5 nm:n koetinsäde.

Kuvan 3.9 UV-säteet on kuvattu fluoresoivalta kalvosta. Oikeimman puoleinen IR-säde on kuvattu kalvon takaa paperia vasten, mistä syystä se on piirtynyt UV-säteisiin verrattuna hieman alemmaksi kuin mitä se on ollut reaktorin sisällä. Säteet linjattiin siten, että uunin keskellä näytteen yläpuolella UV-säteet olivat päällekkäin ja koetinsäde oli näiden keskellä. OPO-laserilla tuotettua 320 nm pulssia ei tarvinnut erikseen muokata viivamuotoon, vaan pulssin muoto oli jo valmiiksi sopivasti levennyt, ovaalimainen. Sen intensiteettiprofiilikin oli riittävän tasainen koetinsäteen kohdalta. 266 nm:n pulssin intensiteetissä on havaittavissa pientä vaihtelua paikan suhteen. Profiilista olisi saanut vieläkin tasaisemman pienentämällä muoto-suodatukseen käytetyn aukkorajoittimen aukkoa, mutta kuten edellä mainittiin, olisi se laskenut pulssin kokonaisenergiaa merkittävästi. Profiilien kuvaamisen jälkeen mitattiin pulssien energiat Ophirin energiamittareilla (PD10 ja PE9). Kuvassa 3.9 esitettyjen profiilien energioiksi saatiin 266 nm:n pulssille noin 20 μJ , ja 320 nm:n pulssille 320 μJ . Toisin sanoen 266 nm:n laserin pulssin energiasta saatiin hyödynnettyä vain 11 %.

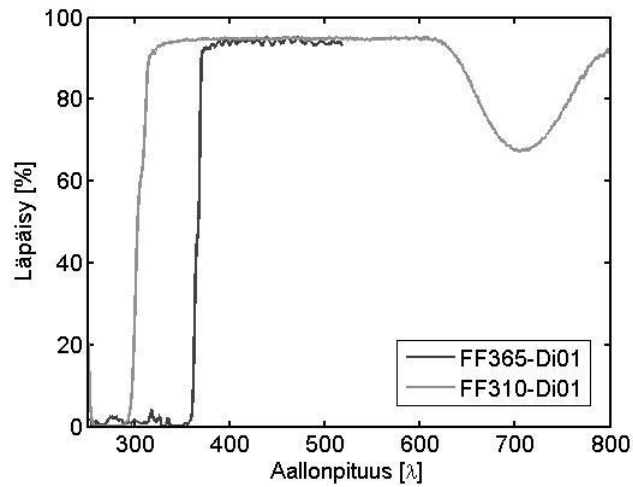
Todellisuudessa polttovälien avulla ei tämän työn mittauksissa voinut suoraan laskea suurennoksia eikä määrittää linssien tarkkoja etäisyyksiä toisistaan. Syynä tähän on dispersio, mistä syystä linssien taitekertoimet, ja tätä kautta polttovälit ovat riippuvaisia käytetyn valon aallonpituudesta [5 s.43]. Linssien valmistajien ilmoittamat polttovälit vastaavat aina jotain tiettyä suunnitteluaallonpituutta, joka esimerkiksi LJ4395-sylinterilinssin tapauksessa on 588 nm. Kuvassa 3.10 on esitettyä kuvaaja UV Fused Silica -linssin taitekertoimen suhteesta käytettyyn aallonpituuteen. Kuvaajasta nähdään, että linssin taitekerroin on riippuvainen käytetystä aallonpituudesta, ja tämän vuoksi polttoväli ei ole vakio.



Kuva 3.10 UV Fused Silica -linssin taitekerroin aallonpituuden funktiona [48].

Tahtuminen on selkeästi voimakkaampaa etenkin lyhyemmillä aallonpituuksilla. Koska työssä käytetyssä mittalaitteistossa käytettiin aallonpituuksia välillä 266 - 766,5 nm, oli linssien optimaaliset paikat käytännössä etsittävä käsin ja linssivalmistajien antamia polttovälejä pystyttiin hyödyntämään lähinnä laitteiston suunnittelussa. Kaikkien kolmen säteen saaminen samalle optiselle reitille ja niiden pitäminen samankokoisina oli tästä syystä haastavaa. Tämä ei onneksi muodostunut suureksi ongelmaksi, koska luotettavien mittaustulosten saavuttamiseksi riitti, että säteet olivat siististi päällekkäin näytteen yläpuolella reaktorin sisällä ja koetinlaserin profiili pysyy UV-profiilien sisäpuolella.

Eri aallonpituuksisten säteiden ohjaaminen samalle optiselle reitille toteutettiin puoliläpäisevillä peileillä (eng. *dichroic mirror*). Niiden toiminta perustuu peilin pintakäsittelyllä valittuun raja-aallonpituuteen, jota alemmat aallonpituudet peili heijastaa, ja suuremmat pääsevät läpi. Tässä työssä käytettiin kahdenlaisia puoliläpäiseviä peilejä. 320 nm:n fragmentaalilaserin pulssi ohjattiin ensiksi koetinsäteen kanssa samalle optiselle polulle puoliläpäisevällä peilillä (Semrock FF365-Di01-25x36). Peilin raja-aallonpituus on noin 365 nm:n kohdalla, joten sen pitäisi teoriassa päästää koetinsäde (766,5 nm) kokonaan läpi. Valmistajan sivuilta löytyi peilien mitatut läpäisy aallonpituuden funktiona. Nämä esitetään kuvassa 3.11.

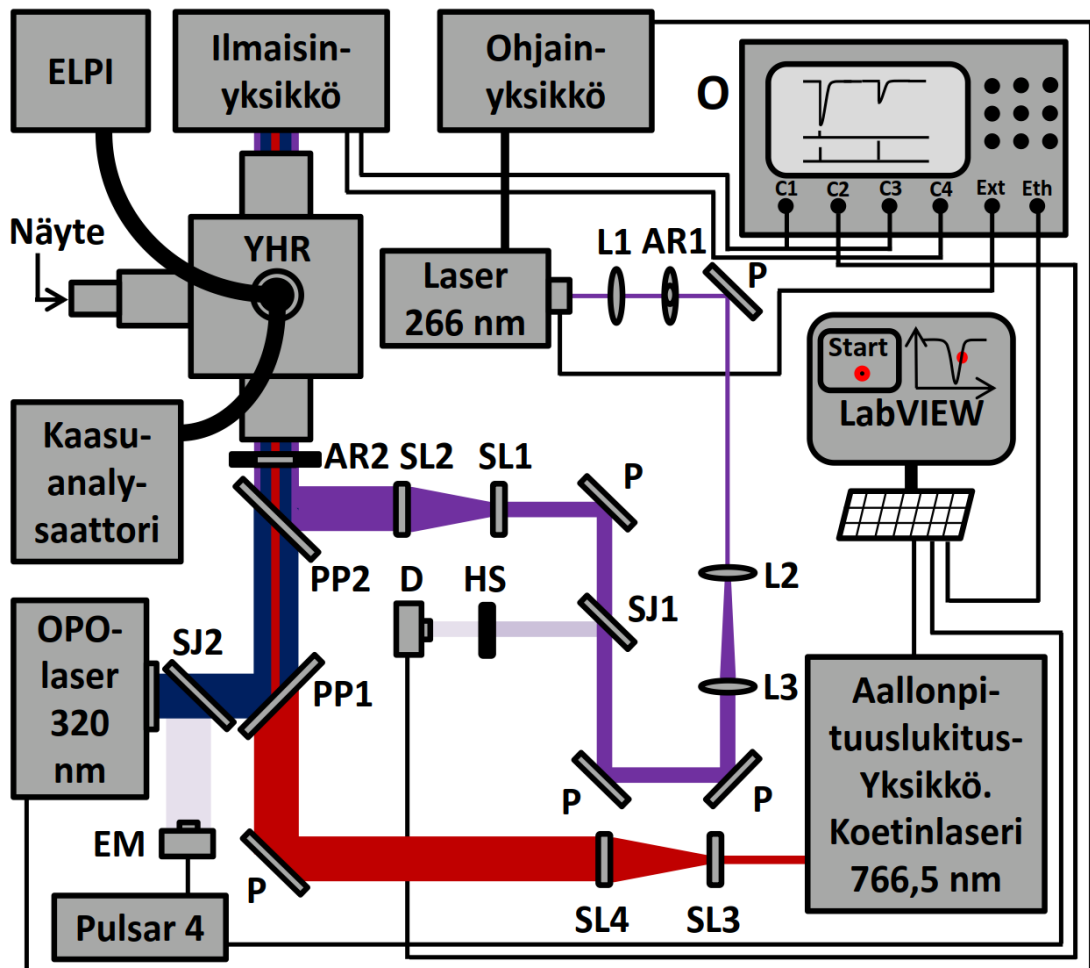


Kuva 3.11 Mittausasetelmassa käytettyjen puoliläpäisevien peilien suhteelliset läpäisyt aallonpituuden funktiona.

Kuvaajasta havaitaan, että FF365-peilille 766,5 nm, kohdalla läpäisy on todellisuudessa vain 80 %, mikä ei osoittautunut ongelmaksi, koska koetinlaserin intensiteetti oli riittävän suuri. Lopuksi ennen yksittäishiukkasreaktoria samalle optiselle reitille ohjattiin 266 nm:n säde, mikä toteutettiin Semrock FF310-Di01-25x36 puoliläpäisevällä peilillä. Kuvasta 3.11 nähdään, että FF310-peilin raja-aallonpituus on noin 310 nm:n kohdalla, joten se päästää noin 95 % 320 nm:n ja 766,5 nm:n pulssien intensiteeteistä läpi. Tälle peilille ei löytynyt mittaustuloksia yli 520 nm aallonpituuksille. Puoliläpäisevien peilien asettelu mittausasetelmiin on nähtävissä kappaleen 3.3 kuvissa 3.12 ja 3.14.

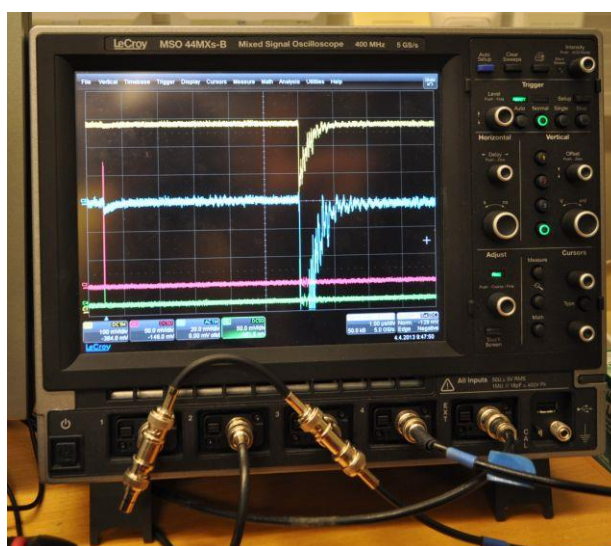
3.3 Mittausasetelmat ja mittalaitteet

Mittauksissa käytetyt laitteet on esitetty pääpiirteittäin alla olevassa kuvassa 3.12. Kuvassa esitellään säteen muokkaukseen ja ohjaamiseen tarvittavat komponentit sekä valonlähteinä käytetyt laserit. Ilmaisinyksikkö ja aallonpituuslukitusyksiköt sekä niiden toiminta esitellään tarkemmin myöhemmin. Kuva on vain havainnekuva, jolloin mittasuhteet eivät pidä paikkaansa, eikä laitteiston osien keskinäinen sijoittelu ole välttämättä täysin totuudenmukainen. Laser-säteiden optiset reitit on kuitenkin piirretty siten, että kaikki niihin liittyvät komponentit on esitelty täsmälleen siinä järjestyksessä, kuin ne itse mittausasetelmassa olivat optisella pöydällä. Myös laitteiden johdotukset ja oskilloskoopin kanavat on piirretty täsmälleen siten, kuin ne itse mittauksissakin oli kytketty.



Kuva 3.12 Havainnekuva työssä käytetystä mittausasetelmasta. L on linssi, SL sylinterilinssi, P peili, PP puoliläpäisevä peili, HS harmaasuodin, AR aukkorajoitin, D valoilmaisin, EM energiamittari, O oskilloskooppi ja YHR yksittäishiikkasreaktori.

Koko mittausjärjestelmän sydän oli oskilloskooppi, jota käytettiin mittaustulosten tallentamiseen. Oskilloskoopilla luettiin valodiodien signaaleja, joista pystyttiin määrittämään koetinlaserin intensiteetin suhteellinen vaimenema sekä fragmentaatiopulssien ajalliset hetket ja energiat. Mittauksissa oli käytössä 8-bittinen digitaalinen oskilloskooppi (LeCroy MSO 44 MXs-B), jonka kaistanleveys on 400 MHz. Kuten kuvasta 3.12 nähdään, oli OPO-laser kytkettynä 266 nm:n laserin ohjausyksikköön, joka vuorostaan oli kytkettynä oskilloskoopin EXT-kanavaan (*eng. external trigger*). Mittausasetelma rakennettiin siten, että OPO-laserin salamalampun signaalilla liipaistiin 266 nm:n laseria, jolla herätettiin oskilloskooppi mittaamaan diodisignaaleja. Alla esitetyssä kuvassa 3.13 on pysäytyskuva mittaauksissa käytetyn oskilloskoopin ruudusta. Pysäytyskuvasta on nähtävissä kaikki havainnekuvan 3.12 kytkennän mukaiset signaalit.

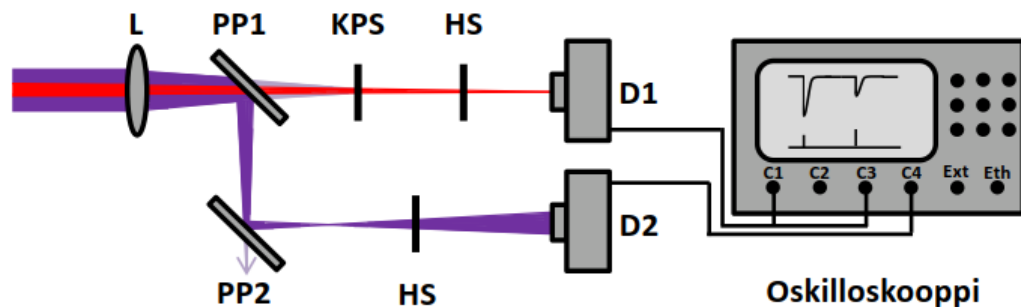


Kuva 3.13 Pysäytyskuva oskilloskoopin ruudusta kesken mittausten.

Oskilloskoopin ensimmäiseen kanavaan C1 kytkettiin 50 ohmin päätevastuksella koetinlaserin intensiteettiä tarkkaileva valoilmaisin (D1 kuva 3.13). Tämä signaali on piirtynyt keltaisella kuvaan 3.13. Sama signaali kytkettiin myös kanavaan C3 (vaalean sininen signaali) 1 M Ω :n päätevastuksen kautta. Tätä signaalia hyödynnettiin niissä tilanteissa, kun fragmentoinnin johdosta vapautuneen kaliumin pitoisuus oli hyvin pieni ja 50 ohmin vastuksen läpi kulkeva diodivirta ei riittänyt aikaansaamaan riittävää jännitehäviötä. Kanava C2 (vihreä signaali) mittasi 266 nm:n fragmentaatiolaserin energiaan verrannollista diodisignaalia (D kuvassa 3.12) ja kanava C4 (purppura signaali) oli kytketty ilmaisinyksikköön asetettuun valoilmaisimeen (D2 kuva 3.14), joka tallensi fragmentaatiolaserien ajalliset liipaisuhetket. Näitä tarvittiin pitoisuuksien laskennassa, jotta diodisignaalin vaimenemaan sovitettava sovitefunktio (kaava 4.1) saataisiin asetettua ajallisesti oikeaan hetkeen. Ajallisesti fragmentaati-

opulssit säädettiin siten, että 320 nm:n pulssi liipaistiin 5 μ s 266 nm:n pulssin jälkeen. 320 nm:n pulssi ei kuitenkaan pysynyt ajallisesti täsmälleen paikallaan, vaan vaihteli OPO-laserin pulssin ajoitusepämääräisyydestä (*eng. jitter*) johtuen noin $\pm 0,5$ μ s. Erityisesti tästä syystä oli tärkeää tietää pulssien ajankohdat tarkasti. OPO-laserin tuottamien 320 nm:n pulssien energiat mitattiin ikkunaheijastuksesta (SJ2) suoraan laserin ulostulon jälkeen ja tallennettiin LabVIEW:llä käyttämällä Ophirin energiamittarilla (PE9-SH), joka oli kytketty Pulsar 4 -yksikköön. 266 nm:n laserin energiakalibroinnissa käytettiin puolestaan Ophirin PD10-SH-V2 lukupäätä.

Yksittäishiukkasreaktorin jälkeinen ilmaisinyksikkö keräsi uunin läpi sisäkkäin kulkeneet lasersäteet jatkoanalysointia varten. Jotta viivamuotoiset säteet saataisiin osumaan valoilmaisimelle, tuli säteiden kokoa pienentää kuperalla linssillä L (kuva 3.14), koska ilmaisimien piikiteet olivat noin 1 mm² kokoisia. Etenkin koetinlaserin säde oli tärkeää saada osumaan kokonaan detektorille, jotta kaikki informaatio palotilan kalium-pitoisuuksista saataisiin kerättyä. Jos esimerkiksi toinen reuna säteestä ei osuisi detektoriin, ei pitoisuutta saataisi mitattua säteen tältä osuudelta palotilasta.



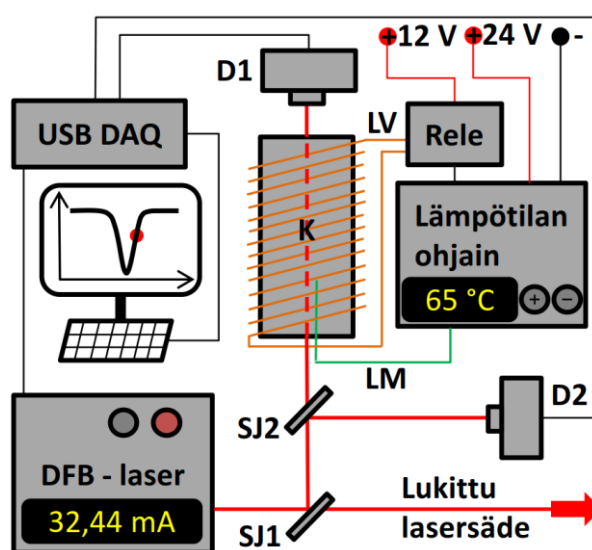
Kuva 3.14 Havainnekuva ilmaisinyksiköstä. L on linssi, D valoilmaisin, HS harmaasuodin, KPS kaistanpäästösuodin ja PP puoliläpäisevä peili.

UV- ja IR-laserien säteet tuli ohjata eri valoilmaisimille, mistä syystä säteet eroteltiin aluksi puoliläpäisevällä peilillä PP1 (Semrock FF365-Di01-25x36). Tämä päästää läpi aallonpituudeltaan yli 365 nm:n valon ja heijastaa UV-säteet n. 95 %:sti (kuva 3.11), mistä syystä IR-säteen voimakkuutta lukevan valoilmaisimen eteen täytyi vielä asettaa kaliumin viivalle suunniteltu kaistanpäästösuodin KPS (*eng. Band Pass Filter*). Jotta IR-säde ei saturoisi vahvistettua valoilmaisinta D1 (Thorlabs PDA10A), oli kaistanpäästösuotimen ja ilmaisimen välillä käytettävä vielä harmaasuodinta HS (*eng. Neutral density filter*). Näin signaalin voimakkuus saatiin säädettyä optimaaliseksi menettämättä paikallista informaatiota kaliumin pitoisuuksista.

UV-säteet ohjattiin ensimmäisellä puoliläpäisevällä peilillä PP1 toiselle puoliläpäisevälle peilille PP2 (Semrock FF310-Di01-25x36). Syy tämän peilin käyttöön oli se, että 320 nm:n laserpulssin energia oli noin 15 kertaa suurempi 266

nm:n pulssin energiaan verrattuna. FF310 heijastaa rajataajuuttaan 310 nm pienemmät aallonpituudet, ja päästää läpi 95 prosenttisesti tätä suuremmat aallonpituudet (kuva 3.11). Tämän jälkeen saatiin valoilmaisimelle D2 (Thorlabs DET10A) lähes yhtä voimakkaat pulssit, jolloin sopivalla harmaasuodinyhdistelmällä saatiin UV-pulssit piirtymään samanaikaisesti luettavassa muodossa oskilloskoopin ruudulle.

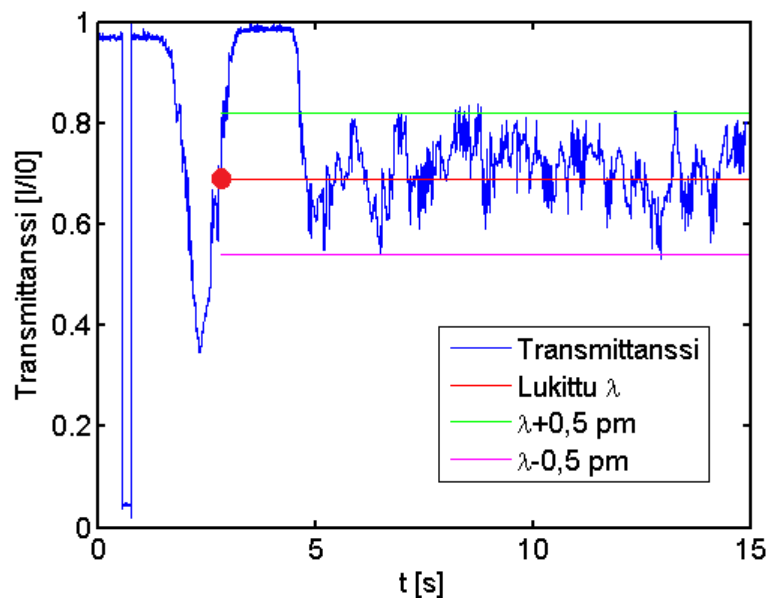
Kuten kuvasta 2.2 nähdään, ovat atomien elektronitransitioiden energiat hyvin kapeita, mistä syystä koetinlaserin aallonpituuden tulee olla säädettyinä tarkasti kaliumin absorptioon. Tämä voi aiheuttaa haasteita etenkin tilanteissa, joissa lämpötila vaihtelee huomattavasti, koska lämpötilan muutos vaikuttaa diodilaserien emittoimaan aallonpituuteen. Tästä syystä mittauksia varten rakennettiin erityinen aallonpituuslukitusyksikkö, jonka tehtävä oli pitää ohjelmallisesti koetinlaserin aallonpituus oikeassa arvossa. Aallonpituutta olisi voinut tarkkailla myös erillisellä aallonpituusmittarilla, mutta ne ovat erittäin herkkiä ja kalliita laitteita, mistä syystä niiden käyttö olisi mahdotonta esimerkiksi käytännön polttolaitosmittauksissa. Kuvassa 3.15 on esitettyä havainnekuva tätä työtä varten rakennetusta aallonpituuslukituksesta.



Kuva 3.15 Havainnekuva työssä käytetystä aallonpituuslukitusyksiköstä. *D* on valodiodi, *SJ* säteenjakaja, *LM* lämpömittari ja *LV* lämmitysvastus.

Aallonpituuden lukitseminen perustuu referenssikammion (Potassium Quartz Cell 75 mm, Photonics) käyttöön. Noin 10 % DFB-laserin intensiteetistä johdetaan lukitusyksikölle säteenjakajalla SJ1 (BSF10-B, Thorlabs). Tämä osuus säteestä jaetaan 50/50-säteenjakajalla SJ2 (BSW11, Thorlabs) valodiodille D2 (FDS010, Thorlabs) ja referenssikammion läpi valodiodille D1 (FDS010, Thorlabs). Jotta referenssikammion kaliumin höyrynpaine saataisiin riittävälle tasolle, käärittiin sen ympärille lämmitysvastus, jota ohjattiin puolijohdereleellä (G3NA-D210B, Omron) ja lämpöohjaimella (E5CB-Q1TCD, Omron). Lämpötilan ohjaimeen kytketty k-tyyppin

termoelementti (Z2-K-1M (IEC), Labfacility) oli sijoitettuna eristyksen alle lämmitysvastuksen ja kammion väliin. Valodiodien D1 ja D2 jännitteitä luettiin USB-DAQ-muuntimella (USB-6008, National Instruments). Muunninta ohjattiin laitetta varten suunnitellulla LabVIEW-ohjelmistolla. Ohjelmisto tarkkailee valodiodien D1 ja D2 intensiteettien I_{D1}/I_{D2} -suhdetta, joka muutettiin erillisten säädettävien päätevastusten avulla sopivan suuruisten jännitteiden (n. 4 V) suhteeksi. Kun ohjelmisto säätää laserin aallonpituutta ja osuu kaliumin absorptioviivaan, havaitsee se valodiodien D1 ja D2 jännitteiden suhteessa U_{D1}/U_{D2} aleneman. Tämä johtuu valodiodin D1 virran pienenemisestä lasersäteen fotonien virittäessä referenssikammion kaliumatomeja. Aallonpituus asetettiin ohjelmallisesti lukittumaan absorptioviivan jyrkimpään kohtaan, missä profiilin derivaatta saa huippuarvonsa. Tämä tarkoittaa myös sitä, että kyseisellä aallonpituudella ohjelmiston herkkyys havaita aallonpituuden muutos on suurimmillaan. Jos aallonpituutta tarkkailtaisiin jatkuvasti, mitä tässä työssä ei katsottu mittaolosuhteiden pysyvyydestä johtuen tarpeelliseksi, olisi ohjelmiston kyky pitää aallonpituus vakaana tässä pisteessä parhaimmillaan. Vaikka laserin virtaa ei enää säädetty, vaihteli transmittanssi edelleen laserin sisäisestä termisestä kohinasta ja virta-ajurin laserille syöttämästä kohinasta johtuen. Aallonpituuden vaihtelu on nähtävissä kuvassa 3.16.



Kuva 3.16 Aallonpituuslukituksen transmittanssi kaliumin absorption läheisyydessä laserointivirtaa muutettaessa. Aallonpituus on lukittu käsin toteutetun alkuskannauksen jälkeen ajanhetkestä 5 s eteenpäin.

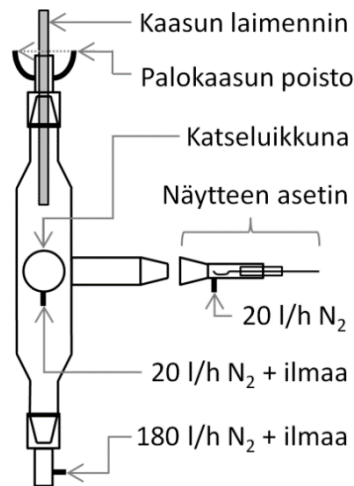
Kuvaajassa noin sekunnin kohdalla oleva transmittanssin äkillinen lasku johtuu valodiodin D1 eteen laitetusta paperista. Näin saatiin määritettyä transmittanssin nollataso. Tämän jälkeen lähdettiin virtaa kasvattamana käsin, ja laserin aallon-

pituuden osuminen kaliumin absorptioon havaittiin noin 2 ja 4 sekunnin välillä. Tämän jälkeen odotettiin reilu sekunti, minkä jälkeen laserointivirta säädettiin takaisin profiilin nousevalle reunalle. Lukittu aallonpituus on merkitty kuvaajaan punaisella pisteellä ja huojunnan ylä- ja alaraja on merkitty kuvaajaan vihreänä ja purppurana viivana. Aallonpituuden yksikössä huojunta vastaa noin $\pm 0,5$ pm heiluntaa.

Mittaustulosten tallennus toteutettiin National Instrumentsin LabVIEW-ohjelmistolla (eng. *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*). Ohjelmisto toimii periaatteellisella tasolla aivan kuten perinteiset rivikoodauskielet, mutta käyttöliittymä on graafinen. Tätä työtä varten suunnitellulla ohjelmistolla tallennettiin oskilloskoopilla ja energiamittarilla mitatut arvot. Näytteenottotaajuutena oli 5 Hz ja mittaustulokset tallennettiin *.dat-muodossa. Alun pitäen tarkoituksena oli käyttää 10 Hz näytteenottotaajuutta, mutta tällöin ajaututtiin ongelmiin mittaustulosten tallennuksen kanssa. Syy oli joko huonosti optimoidussa koodissa tai tietokoneen ja oskilloskoopin välisessä ethernet-portin kautta muodostetussa yhteydessä. Ohjelmistolla olisi voitu laskea pitoisuuksia myös reaaliajassa, mutta se olisi rasittanut ohjelmistoa vain entisestään. Ohjelmistoa käytettiin vain mittaustulosten tallentamiseen ja tulokset laskettiin jälkepäin Matlab:lla. Myös aallonpituuslukituksen ohjaus toteutettiin LabVIEW:llä. Ohjelmisto suoritti käytännössä kuvan 3.16 mukaisen skannauksen ja lukitsi laserin absorptioprofiilin puoliväliin.

3.4 Yksittäishiukkasreaktori

Yksittäishiukkasreaktori on kvartsilasista valmistettu uuni, jonka sisällä on sähkövastukset. Siinä on sivuilla katseluikkunat, joiden läpi lasersäteet kulkevat. Edessä on pääportti näytteen syöttöä varten (kuva 3.17).



Kuva 3.17 Havainnekuva yksittäishiukkasreaktorista ja kaasujen virtausnopeudet eri

Kumpaankin sivuporttiin johdettiin typpeä ja happea sisältävää synteettistä ilmaa virtausnopeudella 10 l/h, millä estettiin palotilassa vapautuvien alkalikaasujen kulkeutuminen sivuikkunoihin. Muuten kuumat höyryt tiivistyisivät lasi-ikkunoihin ja estäisivät lasersäteiden kulun. Näytteenottoporttiin syötettiin typpeä virtausnopeudella 20 l/h. Tällöin näyte saatiin pysymään kylmänä ja estettiin sen enneaikainen syttyminen. Jotta palaminen olisi tehokasta, johdettiin suurin osa happipitoisesta ilmasta reaktoriin alakautta. Ilman virtausnopeus alakautta oli 180 l/h, jolloin ilman kokoaisvirtaus uunissa oli 220 l/h. Kaasun virtausnopeuksia ja happipitoisuuksia säädettiin virtausmittarilla (Bronkhorst).

3.5 Mittauksissa käytetyt polttoaineet

Mittauksissa tutkittiin puupohjaisten biopolttoaineiden soveltumista polttoaineiksi lämpövoimalakäyttöön. Mittaustulosten avulla voidaan arvioida kaliumin yhdisteiden määriä sekä keskinäisiä suhteita eri polttoaineiden välillä. Tutkittavia puupolttoaineita olivat paahdettu puu (*eng. torrefied wood*), kuusen kaarna (*eng. spruce bark*) ja poppeli (*eng. poplar*). Lisäksi mittauksissa poltettiin olkea (*eng. straw*), joka on viljan puimista yli jäävä tuote ja yksi näyte kaislaa (*eng. reed*). Kuvassa 3.18 on esiteltyä kuvia neljästä ensimmäisiksi mainituista polttoaineista.



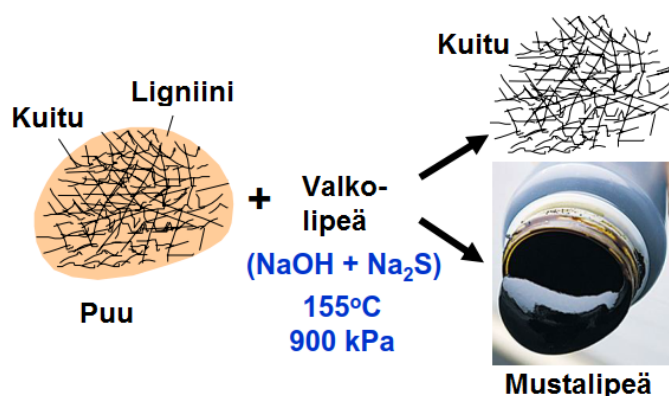
Kuva 3.18 Ylärivillä paahdettua puuta ja kuusen kaarnaa. Alarivillä olkea ja poppelia.

Puulajit voidaan jakaa saha-, paperi- ja energiateollisuuden näkökulmasta kahteen eri alalajiin, havupuihin (*eng. softwood*) ja lehtipuihin (*eng. hardwood*). Lehtipuut ovat havupuuta selkeästi tiheämpiä, mikä tekee niistä kovempia. Tämä puolestaan vaikuttaa muun muassa puusta valmistettujen huonekalujen ja pöytäpintojen kulutus- ja iskunkestävyyteen. Esimerkiksi männyn tiheys on 390 kg/m^3 ja tammen 620 kg/m^3 [20]. Lämpöarvoltaan (J/kg) eri puulajit eivät juurikaan eroa toisistaan (4,00 – 4,15 kWh/kg) [49], mutta tiheyden ero aiheuttaa sen, että esimerkiksi takassa on saman lämmitysenergian saamiseksi poltettava useampi halko havupuuta lehtipuuhun verrattuna, mikä aiheuttaa kustannuseroja puupolttoaineiden kuljetuksessa etenkin suuremmissa mittakaavassa.

Paperiteollisuuden näkökulmasta kiinnostavimmat eroavaisuudet puulajien ominaisuuksien välillä ovat sellukuidun suhteellinen määrä ja kuidun pituus. Selluloosakuidun suhteellinen määrä kertoo, kuinka paljon paperimassan muodostamiseen tarvittavaa sellua puusta saadaan, kuinka paljon energiaa kuluu kemialliseen erotusprosessiin ja paljonko prosessi maksaa. Selluloosakuidun pituus on puolestaan suoraan

verrannollinen sellun vahvuuteen ja määrää täten tuotteen lopullisen käyttötarkoituksen. Pitkästä kuidusta valmistettua sellua kannattaa kustannustehokkuuden ja lopullisen paperituotteen kestävyuden näkökulmasta sekoittaa lyhyestä kuidusta valmistettuun. Yleisesti ottaen havupuista saatu selluloosakuitu on lehtipuista saatua pidempää. Lisäksi kuidun pituuteen vaikuttaa puun kasvunopeus. Kylmemmässä ilmastossa kasvaneesta puusta tehty sellu on pitempikuituista lämpimässä ilmastossa kasvaneeseen verrattuna [50]. Lyhyt kasvukausi ja hidas kasvu vaikuttavat muodostuvan kuidun pituuteen positiivisesti, mutta toisaalta hidastaa puun kiertonopeutta, mikä puolestaan ei ole hyvä asia prosessin kokonaiskustannusten näkökulmasta. Tämä on yksi syy paperiteollisuuden siirtymisestä Suomesta Etelä-Amerikan maihin, missä puun kasvu on huomattavan paljon nopeampaa Suomeen verrattuna.

Mittauksissa poltettiin puunäytteiden lisäksi eri mustalipeä-näytteitä. Mustalipeä (*eng. black liquor*) on selluntuotannon sivutuote, jota syntyy sellukuidun kemiallisessa erotusprosessissa. Sellukuitu erotetaan puumassasta sulfaattimenetelmällä (*eng. kraft process*) sekoittamalla puuhake valkolipeään, joka koostuu pääasiassa veteen liuotetusta natriumhydroksidista (NaOH) ja natriumsulfaatista (Na₂S). Korkeassa paineessa ja lämpötilassa keitetäessä valkolipeä liuottaa puumassasta ligniinin ja hemiselluloosan. Tämän jälkeen sellukuitu kerätään talteen ja prosessista jää jäljelle ligniinistä, hemiselluloosasta, NaOH:sta, Na₂S:sta ja epäorgaanisista suoloista koostuvaa mustalipeää (kuva 3.19).



Kuva 3.19. Yksinkertaistettu havainnekuva sulfaattimenetelmän eri vaiheista [51].

Sulfaattimenetelmässä noin puolet käytetyn puun massasta liukenee ja jokaista sellutonna kohden muodostuu noin 1,5 tonnia kuivaa mustalipeää [51]. Mustalipeä on hyvin energiapitoista, mistä syystä se poltetaan sellutehtaiden yhteydessä sijaitsevilla soodakattiloissa (*eng. recovery boiler*). Polttoprosessista saadulla sähkö- ja lämpöenergialla pystytään kattamaan koko sellutehtaan energiantarve, mikä tekee mustalipeästä hiilen, öljyn, maakaasun ja bensiinin jälkeen viidenneksi merkittävimmän energianlähteen maailmassa [51]. Koska mustalipeä erotetaan puuaineksesta,

on se tärkein uusiutuva biopolttoaine etenkin Suomessa ja Ruotsissa. Kun mustalipeä poltetaan soodakattilassa, kerätään palamisprosessissa yli jääneet kemikaalit kattilan pohjalta talteen ja sekoitetaan ne veteen. Muodostunutta ainetta kutsutaan viherliperiksi. Taulukkoon 3.1 on kerättyä keskimääräiset kemialliset koostumukset musta-, valko- ja viherliperin sisältämistä lisäaineista.

Taulukko 3.1 Valko-, musta- ja viherliperin lisäaineiden kemialliset koostumukset [52].

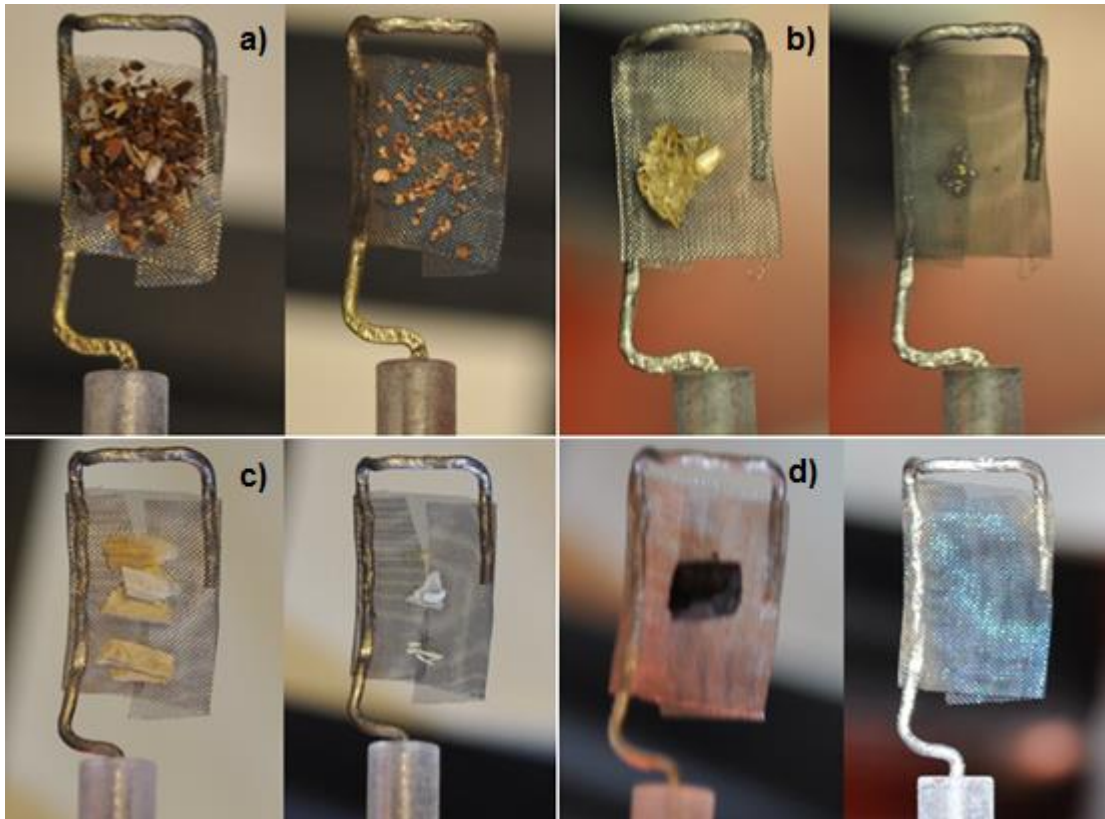
Kemikaali	Valkoinen*	Musta*	Vihreä*
NaOH	95 (53 %)	1,4 (7 %)	15 (8 %)
Na ₂ S	38 (21 %)	4,2 (19 %)	37 (20 %)
Na ₂ CO ₃	26 (15 %)	7,8 (36 %)	107 (60 %)
Na ₂ SO ₃	4,8 (3 %)	2 (9 %)	6,1 (3 %)
Na ₂ SO ₄	9,1 (5 %)	2,8 (13 %)	11 (6 %)
Na ₂ S ₂ O ₃	6 (3 %)	3,4 (16 %)	5,5 (3 %)
Orgaaniset	Ei	Paljon	Ei

*Mediaanipitoisuudet yksikössä g/l (Na₂O)

Viherliperi koostuu pääasiassa Na₂S:sta ja natriumkarbonaatista (Na₂CO₃). Sekoittamalla viherliperiin kalkkia (CaO), muodostuu kalkin ja natriumkarbonaatin reaktiotuotteena natriumhydroksidia 80 - 83 % hyötysuhteella [51]. Tällä menetelmällä pystytään keräämään talteen prosessin alussa sellun liuottamiseen käytetyt natriumin yhdisteet ja käyttämään ne uudelleen. Tämän vuoksi soodakattilan nimi onkin englanniksi *recovery boiler*.

3.6 Polttoaineiden asettelu palotilassa

Mittauksissa näytteet poltettiin yksittäishiukkasreaktorissa polttoaineesta riippuen joko verkossa, lasikupissa tai koukussa. Puupolttoaineet ja olki poltettiin pääasiassa metallilangasta taivutetun asettimen ympärille käärityssä platinaverkossa. Tällöin polttoaine palaa puhtaammin ja nopeammin, koska verkko läpäisee ilmaa, jolloin näyte saa happea suoraan alta. Tästä syystä esimerkiksi kiukaissa ja takoissa on arinat, joiden päällä puuaines poltetaan. Kuvassa 3.20 on esitettyä kuvia puunäytteistä ja oljesta ennen yksittäishiukkasreaktoriin syöttämistä ja palamisen jälkeen.



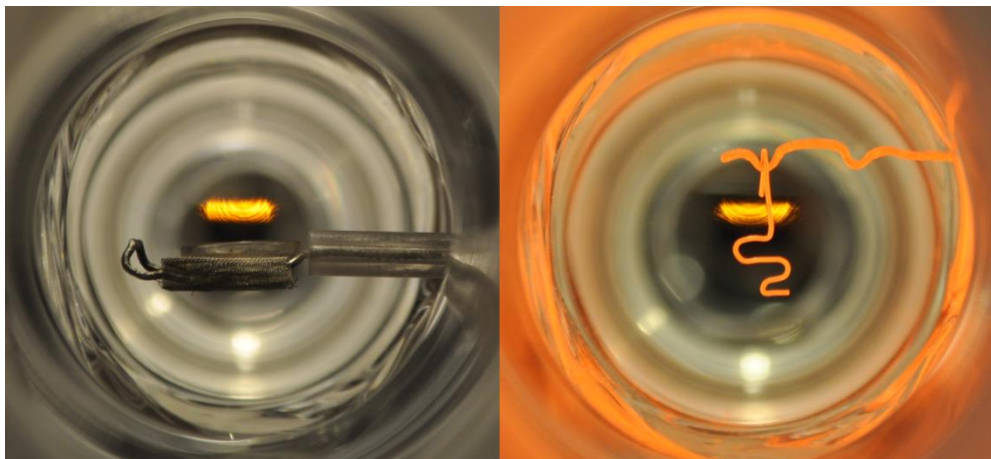
Kuva 3.20 Puuperäiset polttoaineet platinaverkossa ennen ja jälkeen palamisen. a) Kuusen kaarnaa, b) olkea, c) poppelia ja d) paahdettua puuta.

Mustalipeänäytteet asetettiin roikkumaan platinalangasta taivutettuihin koukkuihin. Tällöin pystyttiin varmistumaan näytteen riittävästä hapen saannista ja näyte myös saatiin pysymään paikoillaan. Lisäksi palamisesta jäljelle jäänyt pääasiassa natriumkarbonaatista ja -sulfaatista muodostuva valkoinen aines (*eng. smelt*) saatiin kätevästi taltioitua jatkotutkimuksia varten. Kuvassa 3.21 b) on kuva mustalipeänäytteestä ennen yksittäishiukkasreaktoriin syöttämistä ja palamisen jälkeen.



Kuva 3.21 a) KOH-näyte kupissa ja b) mustalipeänäyte platinakoukkuun ripustettuna ennen ja jälkeen palamisen.

Kuvassa 3.21 a) on KOH:n kalibraatiomittausasetelma ennen ja jälkeen näytteen höyrystymisen. Sekä KCl:n että KOH:n kalibraatiomittauksissa käytettiin kuvan mukaista lasikippoa. Mittausten yhteydessä tehtiin koemittauksia, joissa myös puunäytteitä poltettiin samaisissa kupeissa. Näillä mittauksilla haluttiin tutkia näytteenasettimen vaikutusta palamisprosessin nopeuteen ja vapautuneiden kaliumin yhdisteiden keskinäisiin suhteisiin. Kuvassa 3.22 on esitettyä valokuvat näytteenasettimistä yksittäishiukkasreaktorin sisällä suhteessa koetinlaserin säteeseen.



Kuva 3.22 Verkon, kupin ja koukun asettelu yksittäishiukkasreaktorissa koetinlaserin säteeseen nähden.

Koetinlaserin säde asettuu siististi verkon ja lasikupin yläpuolelle, mutta mustalipeänäytteiden asettelussa käytetty koukku estää hieman säteen kulkua. Koska mustalipeänäytteet olivat kuvasta katsottuna koukun vasemmassa reunassa, ei palamisessa vapautuvaa kaasua juurikaan kulkeutunut säteen läpi koukun pystysuoran osuuden kohdalta. Muutoin se olisi pitänyt ottaa huomioon pitoisuuksien laskennassa.

4 MITTAUSTULOKSET JA TULOSTEN ANALYSOINTI

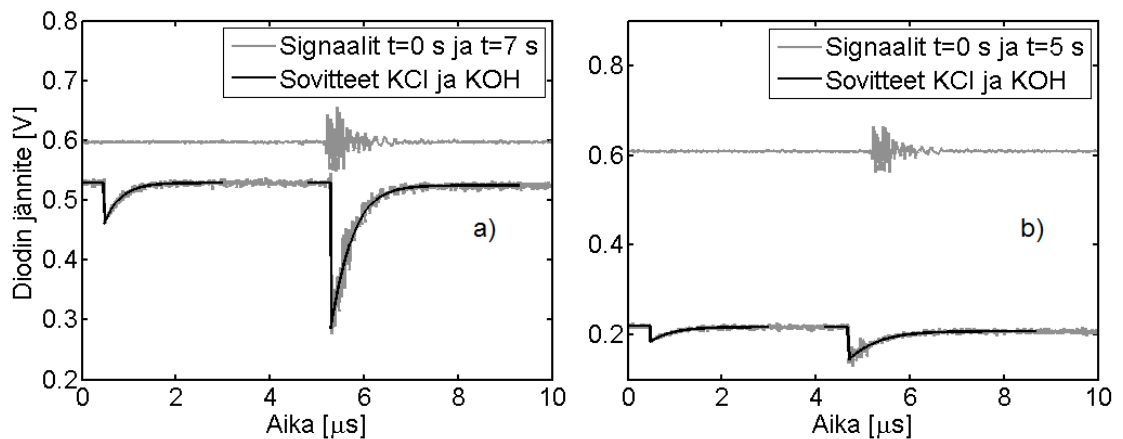
Tässä osiossa esitellään mittaustulokset ja johdetaan KCl:n ja KOH:n spektrisestä päällekkäisyydestä johtuvat korjauskeroimet suhteellisille absorptioille. Osiossa lasketaan lopulliset näytteistä vapautuneet kaliumin yhdisteiden pitoisuudet ja verrataan vapautuneita kloorimääriä vastaavista näytteistä tehtyihin kemiallisiin koostumusmittauksiin. Lisäksi pohditaan mittausten yleistä luotettavuutta ja esitetään mittaauksissa havaitut epävarmuustekijät.

4.1 Aaltomuodot ja sovitteet

Yksittäisen mittauksen aikaikkunaksi valittiin 10 μs . Fragmentaatiopulssit ajastettiin siten, että ensimmäinen 266 nm:n pulssi ajoittui noin 0,5 μs :n kohdalle ja toinen 320 nm pulssi läpäisi näytteen 5 μs ensimmäisen pulssin jälkeen. Tällöin koetinlaserin intensiteettiä tarkkailevan valoilmaisimen signaali kerkeää palautumaan takaisin lähtötasolle. Jotta vapautuvien kaliumatomien aiheuttama koetinlaserin intensiteetin vaimenema saataisiin laskettua tarkasti, sovitettiin mittaustuloksiin Beer:n ja Lambert:n lain mukainen sovitefunktio

$$I_0 \exp\left(-\alpha L \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) + c, \quad (4.1)$$

josta ratkaistiin intensiteetin vaimenema αL , signaalin perustaso c ja palautumisaika τ . Yhtälön 4.1 mukainen funktio sovitettiin kummankin koetinlaserin aiheuttamalle vaimenemalle erikseen. Sovitteiden tarkat alkuajat saatiin ilmaisinyksikön valoilmaisimen tallentamista ajanhetkistä. Kuvassa 4.1 on esitettyinä kahdelle eri näytteelle kuvaajat valodiodin jännitteestä ajan funktiona ilman näytettä, ja näytteen yksittäishiukkasreaktoriin asettamisen jälkeen. Jälkimmäisiin piirrettiin yhtälön 4.2 mukaiset sovitteet, joiden avulla laskettiin hetkelliset pitoisuudet kaavalla 2.25.



Kuva 4.1 Kuvissa ylempi signaali on signaalin perustaso I_0 ennen näytteen asettamista. Alemmat signaalit vastaavat tilannetta, jossa näyte palaa reaktorin sisällä. Signaaleihin on sovitettu pitoisuuksien laskennassa käytetyt sovitefunktiot. a) Polttoaineena poppelia ja b) mustalipeää (BL570).

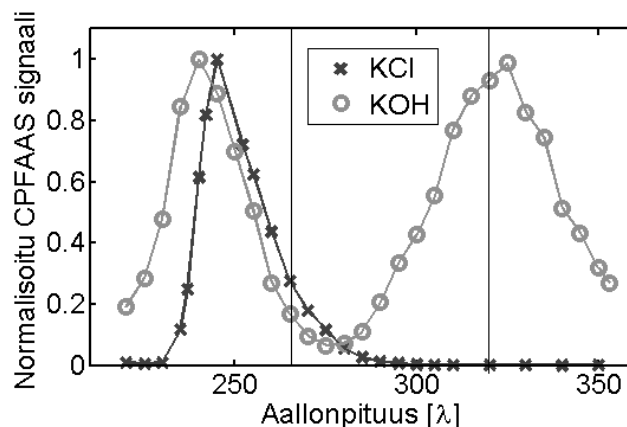
KCl:n signaali alkaa kummassakin kuvaajassa noin 5,5 μs :n kohdalla, mutta kuten edellä mainittiin, KOH-signaalin alkaminen vaihteli satunnaisesti 5 μs :n kummallakin puolella sen fragmentointiin käytetyn laserin pulssin ajoitusepämääräisyydestä johtuen. Kummankin näytteen tapauksessa koetinlaserin intensiteettiä tarkkailevan valoilmaisimen jännite oli noin 0,6 V ennen näytteen asettamista palotilaan. Palamisen aikana mitattujen jännitteiden perustasot olivat kuitenkin selkeästi alhaisempia kuin ennen näytteen asettamista. Tämä johtuu näytteestä vapautuvasta atomisesta kaliumista, joka laskee valodiodin perustasoa I_0 . Ilmiö on voimakas etenkin yli 850 °C lämpötilassa poltettujen mustalipeänäytteiden tapauksessa. Atomisen kaliumin määrä laskettiin Beer:n ja Lamberti:n lain avulla signaalin DC-tasojen muutoksesta. Fragmentaatiopulssit puolestaan vapauttavat kalium-atomeja hetkellisesti, ja signaalit palautuvat lähtötasolleen kuvassa esitettyjen näytteiden tapauksessa noin 1-2 μs :n kuluessa. Kuvaa 4.1 tulkittaessa täytyy ottaa huomioon, että signaalin arvoja ei ole vielä energianormitettu. Vaikka kummassakin kuvaajassa KOH-signaalin suhteellinen vaimenema on KCl-signaalin suhteellista vaimenemaa voimakkaampi, on hetkellinen KCl-pitoisuus KOH-pitoisuutta selkeästi suurempi. Tämä johtui siitä, että KOH:n fragmentointiin käytetyn laserin pulssin energia oli n. 15-kertainen KCl:n fragmentointiin käytetyn laserin pulssin energiaan verrattuna. Lasketut hetkelliset KCl- ja KOH-pitoisuudet olivat kuvan 4.1 a) poppelinäytteelle 40 ppm ja 12 ppm ja kuvan 4.1 b) mustalipeänäytteelle 56 ppm ja 9,2 ppm. Kummassakin kuvaajassa näkyvä KOH:n fragmentaatiopulssin ajanhetkelle osuva häiriö johtuu OPO-laserin aktiivisen Q-kytkimen aiheuttamasta sähköisestä häiriöstä. Häiriö kulkeutui sähköverkkoa pitkin, eikä siitä päässyt eroon. Häiriötä saatiin pienennettyä maadoittamalla OPO-laserin Q-kytkin ja käyttämällä laskennassa 75 MHz:n alipäästösuodatusta. Häiriön ei havaittu vaikuttavan häiritsevästi sovitefunktion luotettavuuteen.

4.2 Molekyylispektrit ja korjauskertoimet

Fragmentaatiolaserien aallonpituuksien valitseminen ei ollut täysin suoraviivaista. Kaliumkloridin dissosioimiseen päätettiin käyttää 266 nm:n aallonpituutta, jota mm. Sorvajärvi et al. olivat käyttäneet aikaisemmissa CPFAAS-mittauksissa [46, 47]. Kuten kappaleessa 2.1 mainittiin, ei KOH:n absorptiospektriä ollut saatavilla. Jotta sopiva aallonpituus löydettäisiin, oli absorptiospektri mitattava itse. Mittaukset suoritettiin asettamalla kaliumhydroksidinäyte kvartsiputkeen, joka asetettiin lämmitettävään laboratoriuuniin. Mittausjärjestelyssä koetinlaserina käytettiin samaa 766,5 nm:n jatkuvatoimista diodilaseria ja fragmentaatiolaserina aallonpituussäädettävää OPO-laseria. Koska odotettavissa oli, että absorptiospektri olisi hyvin lähellä NaOH:n spektriä (kuva 2.4), valittiin fragmentaatioaallonpituudet väliltä 220 - 377 nm. OPO-laserin energiat vaihtelivat huomattavasti aallonpituutta muutettaessa, mistä syystä mitattiin myös jokaista aallonpituutta vastaavat energiat, jotta valoilmaisimen signaalin suhteelliset vaimenemat saataisiin skaalattua pulssien energioiden suhteen. Absorptio laskettiin kaavalla

$$\alpha L = \frac{-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{E}, \quad (4.2)$$

jossa I_0 on koetinlaserin pohjataso ja I signaalin taso välittömästi fragmentaatiopulssin jälkeen. Intensiteetteihin verrannolliset jännitteet luettiin oskilloskoopin näytöltä. Signaalien voimakkuudet ja energian E arvot määritettiin useamman mittauksen keskiarvoina. Vastaavat mittaukset suoritettiin myös kaliumkloridille. Kuvassa 4.2 on piirrettynä energiakalibroidut ja normalisoidut spektrit kummallekin kaliumin yhdisteelle fragmentaatioaallonpituuden funktiona.



Kuva 4.2 KCl:lle ja KOH:lle mitatut absorptiospektrit. Kuvaan on merkitty mittauksissa käytetyt aallonpituudet (266 nm ja 320 nm) pystyviivoilla.

Koska OPO-laserin toiminta perustuu 1064 nm:n pumppulaserin säteen muokkaukseen epälinearisilla kiteillä, on pumppulaserin alkuperäistä valoa aina havaittavissa ulostulossa. Ihmissilmä ei havaitse 1064 nm:n valoa lainkaan, mikä tekee siitä erittäin haitallista. Jotta 1064 nm:n valoa ei olisi kulkeutunut mittalaitteistoon ja sitä kautta mittaajien silmiin, käytettiin laserin edessä prismaa. Prisma hajottaa valoa, jolloin dispersiosta johtuen lyhyemmät aallonpituudet taittuvat pitempiä voimakkaammin (kuva 3.10). Tällä menetelmällä saadaan 1064 nm:n pulssi ohjattua pois optiselta reitiltä, mutta dispersiosta johtuen myös fragmentaatiopulssit taittuvat eri voimakkuudella aallonpituudesta riippuen. Mittaukset suoritettiin 230 – 340 nm:n välillä, jolloin säteen sivusuuntainen siirtymä tuli ottaa huomioon aina aallonpituutta muutettaessa. Tällöin varmistutaan, että fragmentaatiopulssi ja koetinlaserin säde pysyisivät sisäkkäin laboratoriuunin sisällä olevassa lasiputkessa. Spektriä mitattaessa havaittiin KOH:n reagoivan hyvin voimakkaasti laboratoriuuniin asetetun lasiputken kanssa, mistä syystä näytettä piti laittaa lasiputkeen reilusti. Vastaava ilmiö havaittiin myös kalibraatiomittauksissa lasiastian kanssa, mistä kerrotaan osiossa 4.3.

Kun KOH:n mitattua absorptiospektriä verrataan kuvassa 2.4 olevaan NaOH:n spektriin, huomataan selkeä yhdenmuotoisuus. Kummassakin on heikko vaste 280 - 290 nm:n välillä, mutta 320 nm:n tietämällä kumpikin absorboi kohtalaisesti UV-säteilyä. Alle 280 nm:n aallonpituuksilla KOH absorboi voimakkaasti kuten myös NaOH, mutta koska spektrien päällekkäisyydet haluttiin KCl:n ja KOH:n välillä minimoida, valittiin KOH:n fargmantaatioaallonpituudeksi 320 nm. Tämäkään ei ollut täysin ongelmaton aallonpituus, koska kyseisen aallonpituuden havaittiin mittauksissa fragmentoitavan myös KCl:ia. Vastaavasti KOH fragmentoituu myös KCl:n fragmentoimiseen käytetyllä 266 nm:n laserilla, mikä tarkoittaa sitä, että osa 266 nm:n pulssin jälkeisestä absorptiosta johtuu KOH:sta vapautuneista kaliumatomeista ja vastaavasti osa 320 nm:n pulssin vapauttamista kalium-atomeista on peräisin KCl:sta. Jotta todelliset kaliumin yhdisteiden pitoisuudet saatiin laskettua, tuli spektrien päällekkäisyys ottaa huomioon yhdisteiden pitoisuuksia laskettaessa. Tätä varten suoritettiin ennen varsinaisia yksittäishiukkasreaktorimittauksia kalibraatiomittaukset, joissa määritettiin kummankin yhdisteen suhteelliset absorptiot kummallekin aallonpituudelle. Jauhetta laitettiin lasiastiaan, joka asetettiin palotilaan höyrystymään. Mittauksissa havaittiin kaliumkloridin absorption olevan 266 nm:n pulssin jälkeen 158 kertaa voimakkaampi 320 nm:n pulssin jälkeiseen arvoon verrattuna. Vastaavasti kaliumhydroksidin maksimaalinen absorptio oli 320 nm:n pulssin jälkeen 4,5 kertaa voimakkaampi 266 nm:n pulssiin verrattuna. Näiden tulosten perusteella pystyttiin laskemaan korjauskertoimet kummankin yhdisteen pitoisuudelle.

Fragmentaatiopulseja vastaavat absorptiot αL_{266} ja αL_{320} voidaan kirjoittaa yhtälön 4.3 mukaan eri yhdisteiden aiheuttamien absorptio-osuuksien summina

$$\begin{aligned}\alpha L_{266} &= \alpha L_{266}^{KCl} + \alpha L_{266}^{KOH} \\ \alpha L_{320} &= \alpha L_{320}^{KCl} + \alpha L_{320}^{KOH}\end{aligned}\quad (4.3)$$

Kun tiedetään kummankin pulssin energiat E_{266} ja E_{320} , voidaan yhtälöpari 4.3 kirjoittaa fragmentaatioenergioiden suhteen

$$\begin{aligned}\frac{\alpha L_{266}^{KOH}}{\alpha L_{320}^{KOH}} &= k_{266} \cdot \frac{E_{266}}{E_{320}} = K_{266} \\ \frac{\alpha L_{320}^{KCl}}{\alpha L_{266}^{KCl}} &= k_{320} \cdot \frac{E_{320}}{E_{266}} = K_{320}\end{aligned}\quad (4.4)$$

jossa $k_{266} = 1/4,5$ ja $k_{320} = 1/158$. Näin saadaan laskettua kertoimet K_{266} ja K_{320} , jotka kuvaavat KOH:n ja KCl:n osuuksia vastaavien aallonpituuksien jälkeisistä absorptioista. Näiden avulla voidaan yhtälöpari 4.3 kirjoittaa

$$\begin{aligned}\alpha L_{266} &= \alpha L_{266}^{KCl} + K_{266} \alpha L_{320}^{KOH} \\ \alpha L_{320} &= K_{320} \alpha L_{266}^{KCl} + \alpha L_{320}^{KOH}\end{aligned}\quad (4.5)$$

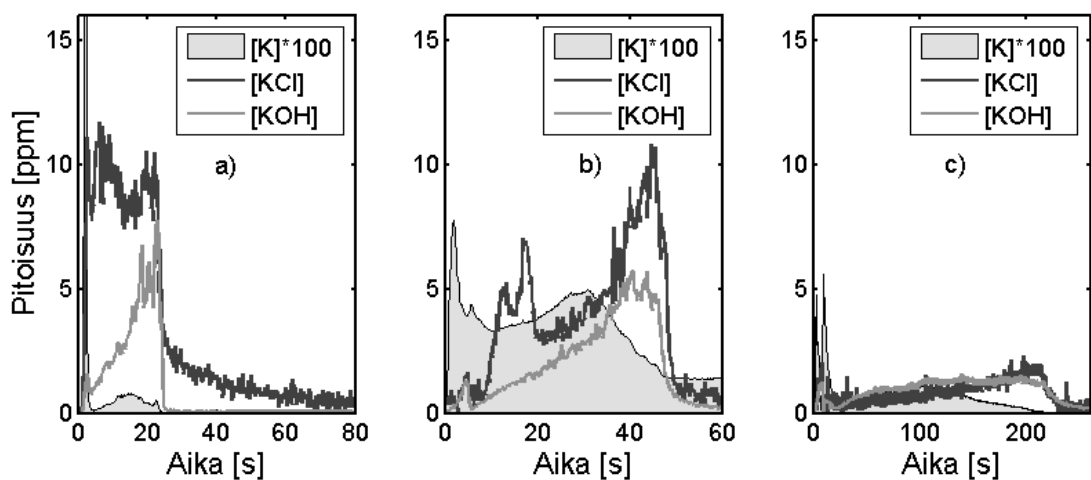
josta voidaan ratkaista fragmentaatiopulssien jälkeisiä absorptioita vastaavat korjatut absorptiot kummallekin yhdisteelle

$$\begin{aligned}\alpha L_{266}^{KCl} &= \frac{K_{266} \alpha L_{320} - \alpha L_{266}}{K_{266} K_{320} - 1} \\ \alpha L_{320}^{KOH} &= \frac{K_{320} \alpha L_{266} - \alpha L_{320}}{K_{320} K_{266} - 1}\end{aligned}\quad (4.6)$$

KCl:n ja KOH:n pitoisuuksia laskettaessa nämä kaavat sijoitettiin yhtälöön 2.25 fragmenttiatomien absorptio huippuarvon αL_{MAX} paikalle.

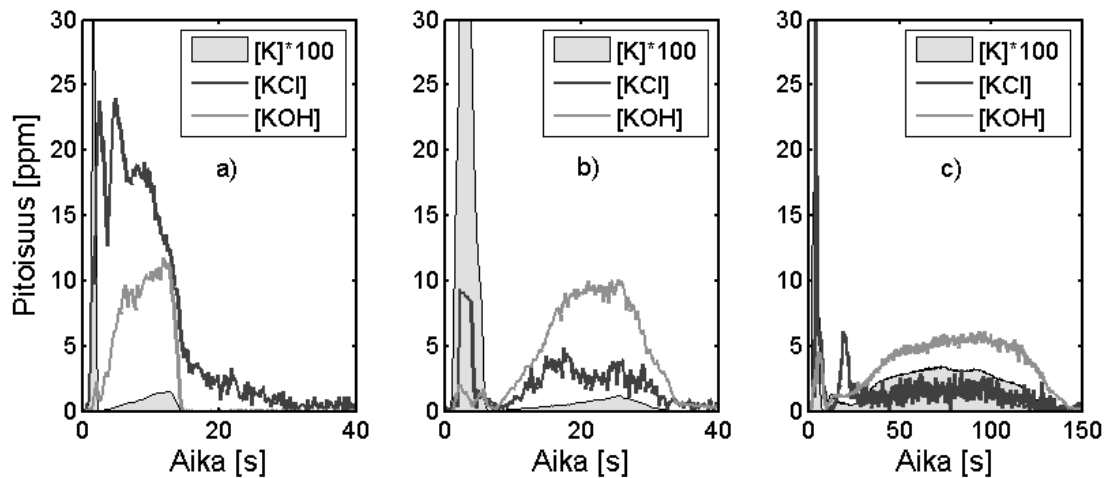
4.3 Mittaustulokset ja tulosten analysointi

Lähes kaikki puupolttaineiden ja oljen mittaukset suoritettiin platinaverkon päällä. Tällöin pystyttiin varmistumaan näytteen riittävästä hapensaannista. Kalibraatiomittaukset puolestaan tehtiin lasikupissa, koska puhtaat näytteet olisivat sulaessaan saattaneet valua verkon läpi. Mittausten aikana suoritettiin lisäksi seitsemän koemittausta, joissa myös puuperäisiä näytteitä poltettiin lasikupissa. Kuvassa 4.3 on esitetty kuvaajat kuusen kaarnasta vapautuneista K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuuksista eri näytteenasettima käytettäessä.



Kuva 4.3 Kuusen kaarnasta vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet 950 °C:ssa. a) 11,9 mg poltettuna verkossa, b) 10,2 mg kupissa ja c) 20,5 mg kupissa.

Kokonaisvuoksi saatiin KCl:lle ja KOH:lle kuvaajalle a) 4,76 µg ja 1,04 µg, kuvaajalle b) 4,06 µg ja 1,58 µg ja kuvaajalle c) 3,69 µg ja 3,23 µg. Kuvaajista on nähtävissä, että verkossa palamisprosessi on nopeampi paremman hapen saatavuuden vuoksi. Kun happi saapuu näytteeseen sen alta, pääsee se virtaamaan näytteen läpi tehostaen palamisprosessia. Kupissa poltettaessa näyte palaa pinnasta, ja alin osa syttyy vasta, kun pinta on palanut. Ilmiö korostuu näytteen koon kasvaessa. Mitä enemmän näytettä on kupissa, sen hitaammin happi saavuttaa näytteen alemmat kerrokset, jolloin palamisprosessi pitkittyy. Tällöin KOH/KCl-suhde kasvaa, koska näyte lämpiää hitaammin. KCl:ia vapautuu kaasuna vasta yli 770 °C:ssa [18]. 20,5 mg näytteen tapauksessa (kuva 4.3 c) palamisprosessia pitkittää myös se, että mittauksessa käytettiin ilmaa, jonka happipitoisuus oli 3 %. Kuvassa 4.3 a) ja b) happipitoisuus oli 10 %. Vastaava ilmiö on havaittavissa myös kuvassa 4.4, jossa on esitettyä vastaavanlaisissa olosuhteissa poppelista vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Myös 22,4 mg:n näytteen tapauksessa (kuva 4.4 c) käytettiin ilmaa, jonka happipitoisuus oli 3 %. Kuvassa 4.4 a) ja b) käytetyn ilman happipitoisuus oli 10 %.

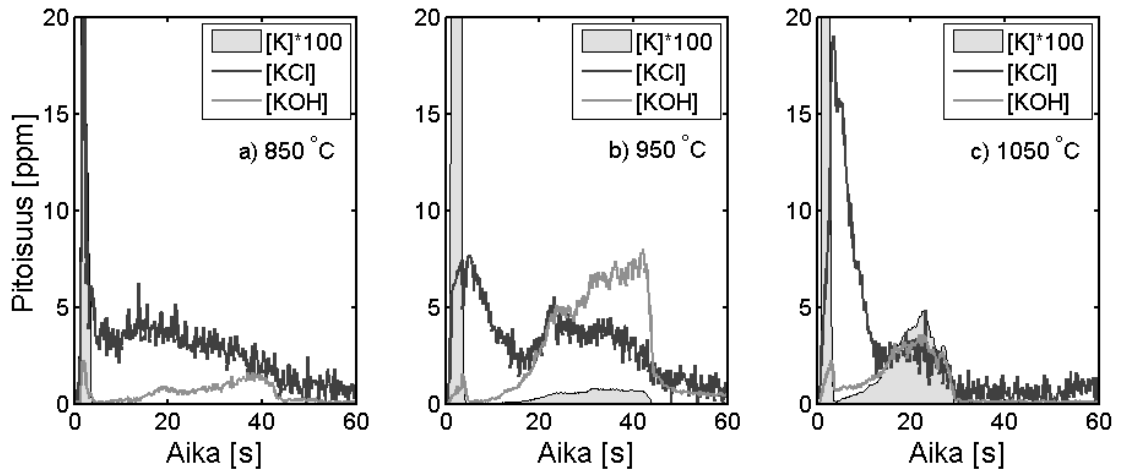


Kuva 4.4 Poppelista vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet 950 °C:ssa. a) 11,0 mg verkossa, b) 11,2 mg kupissa ja c) 22,4 mg kupissa.

Kokonaisvuoiksi saatiin KCl:lle ja KOH:lle kuvaajalle a) 4,91 µg ja 1,26 µg, kuvaajalle b) 1,81 µg ja 2,25 µg ja kuvaajalle c) 3,84 µg ja 6,92 µg. Poppelinäytteillä mittaukset ovat noin kolmanneksen nopeampia kuusen kaarnaan verrattuna. Palamisprosessi pitkittyy samassa suhteessa verkosta kuppiin siirryttäessä, mutta KOH/KCl-suhteen kasvaminen on vieläkin voimakkaampaa kuusen kaarnaan verrattuna. Poppelia poltettaessa kummassakin kuppimittauksessa vapautui kaliumia selvästi enemmän hydroksidin kuin kloridin muodossa.

Polttoprosessin palolämpötilalla on suuri merkitys voimalan hyötysuhteeseen. Mitä korkeampi lämpötila, sitä tehokkaammin palamisessa vapautunut lämpö saadaan muunnettua sähkö- tai lämpöenergiaksi. Yleensä biopolttoaineita poltettaessa polttokattilan lämpötila pidetään noin 800 °C:ssa [20]. Moderneissa soodakattiloissa palolämpötila voi kuitenkin olla jopa 1000 °C, jolloin ongelmaksi saattaa polttoaineesta riippuen muodostua metalleja syövyttävien alkaliyhdisteiden vapautuminen. Tämä voidaan kuitenkin ottaa huomioon ruiskuttamalla palotilaan esimerkiksi alkaleja sitovaa ferrisulfaattia, joka sitoo alkalien sulfaattimuotoon (kaava 2.7) ja yli jäänyt kloori muodostaa vedyn kanssa vetykloridia. Jotta palamislämpötilan vaikutusta voitaisiin verrata vapautuneiden kaliumin yhdisteiden pitoisuuksiin, suoritettiin mittauksia kolmessa eri lämpötilassa: 850 °C, 950 °C, 1050 °C. Palolämpötilan havaittiin vaikuttavan palamisprosessin eri vaiheiden pituuksiin etenkin puupolttoaineiden tapauksessa. Korkeammassa lämpötilassa palamisprosessi on lyhyempi ja voimakkaampi, jolloin myös hetkelliset huippupitoisuudet olivat pääsääntöisesti korkeammat. Korkeamman lämpötilan voimakkaamman ja nopeamman palamisen havaittiin aiheuttavan turbulenssia yksittäishiukkasreaktorin palotilaan, mikä puolestaan voi johtaa siihen, että osa palokaasusta saattoi kulkeutua koetinlasersäteiden ohi. Tällöin ei saataisi mitattua totuudenmukaisia kokonais-

pitoisuuksia, vaan pelkästään koetinlaserin läpi kulkeutuneen kaasun pitoisuudet. Kuvassa 4.5 on esitettyä kuvaajat paahdetusta puusta palamisen aikana vapautuneista K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuuksista. Näytteiden massat ja palolämpötilat on merkitty kuvaajiin ja kuvatekstiin.



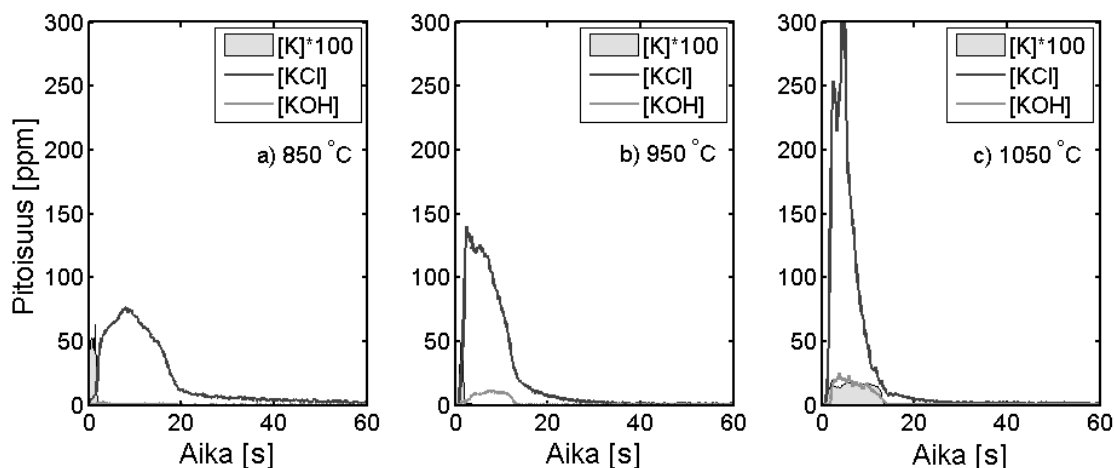
Kuva 4.5 Paahdetusta puusta vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Poltettujen näytteiden massat olivat a) 10,0 mg, b) 13,2 mg, c) 9,8 mg.

Kokonaisvuoiksi KCl:lle ja KOH:lle saatiin paahdetulle puulle 850 °C:ssa 3,27 µg ja 0,44 µg, 950 °C:ssa 3,99 µg ja 2,57 µg ja 1050 °C:ssa 3,30 µg ja 0,81 µg. Paahdetulla puulla etenkin hiilivaiheen lyheneminen oli selkeästi havaittavissa palolämpötilaa nostettaessa. 850 °C:ssa hiilivaihe päättyi 45 s:n, 950 °C:ssa 43 s:n ja 1050 °C:ssa jo 30 s:n kuluttua syttymisestä. Havainto vastaa hyvin aiheesta aiemmin tehtyjä tutkimuksia. Esimerkiksi Orang et al. pääsivät vastaaviin tuloksiin tutkiessaan polttoaineen kosteuden ja palolämpötilan vaikutusta tamminäytteen eri palamisvaiheiden keston [20]. Mitattujen yhdisteiden kokonaisvuoissa ei puolestaan havaittu merkittävää vaihtelua kuin KOH:n pitoisuuksissa 950 °C:ssa. Palolämpötilan kasvaessa havaitaan myös atomisen kaliumin lisääntyminen etenkin hiilivaiheessa. Jos oletetaan, että vapautunut KCl sisältäisi kaiken kloorin, mitä näytteessä on ollut, olisi näytteen klooripitoisuus ollut 950 °C:ssa suoritettujen mittausten perusteella 144 mg/kg, joka on selkeästi enemmän kuin mitä kyseisen polttoaineen klooripitoisuudeksi on kemiallisten analyysien avulla saatu mitattua. Taulukkoon 4.1 on koottuna Åbo Akademin tietokannassa (*eng. Åbo Akademi Chemical Fractionating BataBase*) esitetyt kaliumin ja kloorin osuudet kaikille mittauksissa käytetyille puuperäisille polttoaineille [53]. Osuudet ovat tietokannasta löytyneiden useiden erillisten mittausten keskiarvoja.

Taulukko 4.1 Kemiallisesti määritetyt kaliumin ja kloorin kokonaispitoisuudet paahdetulle puulle, poppelille, oljelle, kuusen kaarnalle ja kaislalle [53].

	P. puu	Poppeli	Olki	K. kaarna	Kaisla
K [mg/kg]	1400	2900	7500	1600	8700
Cl [mg/kg]	22	700	2100	500	5000

Kuvassa 4.6 on esitettyä kuvaajat oljesta palamisen aikana vapautuneista K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuuksista. Näytteiden massat ja palolämpötilat on merkitty kuvaajiin ja kuvatekstiin.

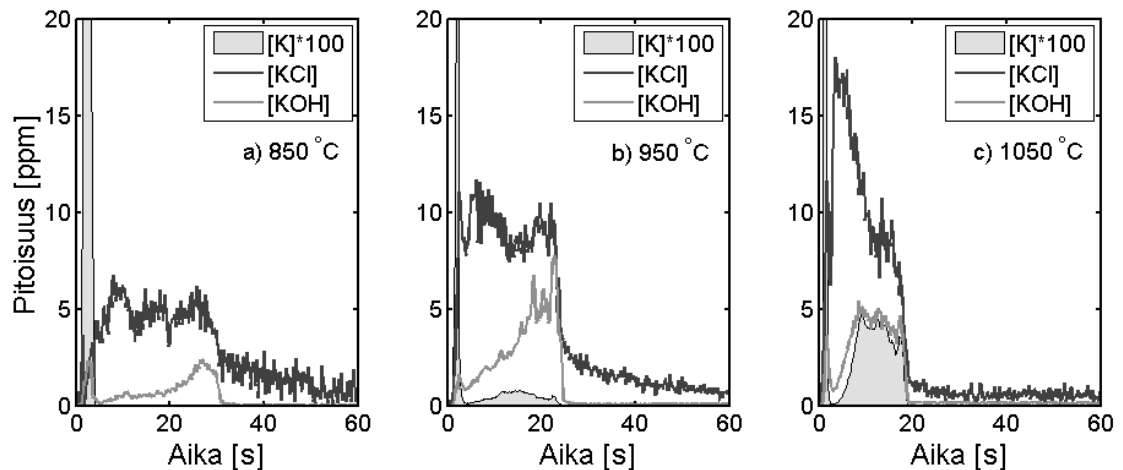


Kuva 4.6 Oljesta vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Poltettujen näytteiden massat olivat a) 11,8 mg, b) 10,5 mg ja c) 10,4 mg.

Kokonaisvuoiksi KCl:lle ja KOH:lle saatiin oljelle 850 °C:ssa 21,02 µg ja 0,22 µg, 950 °C:ssa 22,41 µg ja 1,23 µg ja 1050 °C:ssa 28,98 µg ja 2,56 µg. KCl:n kokonaisvuoissa havaitaan noin 6 - 9 kertainen nousu edellä esitettyihin paahdetun puun mittaustuloksiin verrattuna. Taulukosta 4.1 nähdään, että kemiallisten analyysien mukaan olki sisältää yli 5 kertaa enemmän kaliumia ja lähes sata kertaa enemmän klooria paahdettuun puuhun verrattuna, mikä on linjassa mitattujen tulosten kanssa. Jos tehdään jälleen oletus, että vapautunut KCl sisältäisi kaiken kloorin mitä näytteessä on ollut, olisi näytteen klooripitoisuus ollut 950 °C:ssa suoritettujen mittausten perusteella 1010 mg/kg, joka on noin puolet taulukkoarvoon verrattuna. Taulukosta 4.1 havaitaan myös kohonnut kaliumin osuus puunäytteisiin verrattuna. Kohonnut kaliumpitoisuus johtuu ainakin osittain maanviljelyksessä käytetyistä lannoitteista, jotka koostuvat pääasiassa typestä, fosforista ja kaliumista. Oljella palamisen aikana vapautuvat kaliumin yhdisteiden kokonaisvuot kasvoivat lämpötilan noustessa, ja hiilivaiheen pituus lyheni. Palolämpötilan nostamisella oli selkeä

vaikutus hetkellisen huippupitoisuuden kasvuun ja vapautuneen atomisen kaliumin määrään. Oljenkin tapauksessa atomisen kaliumin pitoisuus 850 °C:ssa oli hiilivaiheessa alle mittalaitteen havaintorajan, mutta kasvoi palolämpötilan noustessa.

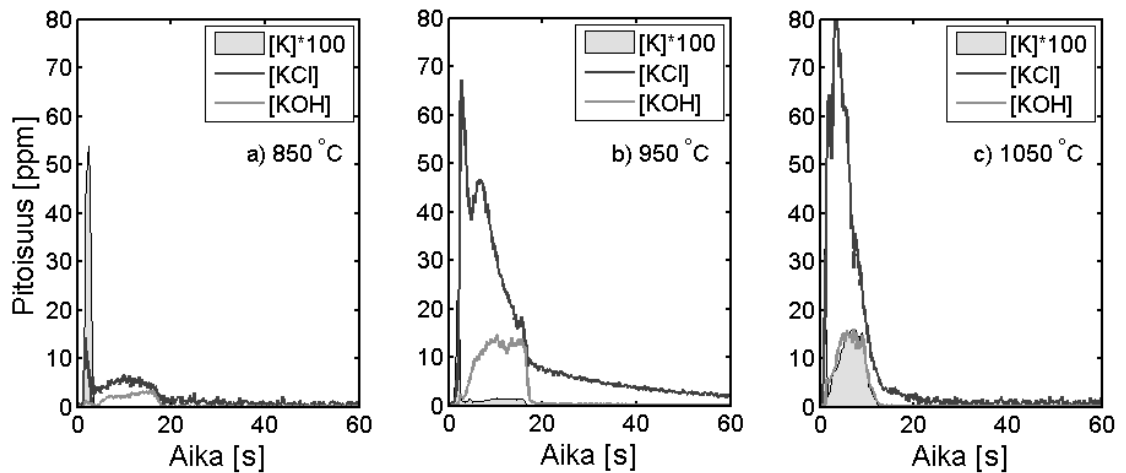
Kuvassa 4.7 on esitettyä kuvaajat kuusen kaarnasta palamisen aikana vapautuneista K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuuksista. Näytteiden massat ja palolämpötilat löytyvät kuvaajista ja kuvateksteistä.



Kuva 4.7 Kuusen kaarnasta vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Poltettujen näytteiden massat olivat a) 12,1 mg, b) 11,9 mg ja c) 11,7 mg.

Kokonaisvuoiksi KCl:lle ja KOH:lle saatiin kuusen kaarnalle 850 °C:ssa 3,15 µg ja 0,37 µg, 950 °C:ssa 4,76 µg ja 1,04 µg ja 1050 °C:ssa 4,10 µg ja 0,96 µg. Palolämpötilaa nostettaessa hiilivaihe odotetusti lyheni ja hetkelliset KCl:n ja KOH:n huippupitoisuudet ja atomisen kaliumin pitoisuudet kasvoivat. Jos oletetaan, että vapautunut KCl sisältäisi kaiken kloorin mitä näytteessä on ollut, olisi näytteen klooripitoisuus ollut 950 °C:ssa suoritettujen mittausten perusteella 190 mg/kg. Tämä on noin 20 % taulukkoarvosta. Kuusen kaarnalle saatiin mitattua hieman suuremmat palamisen aikana vapautuneet KCl-vuot paahdettuun puuhun verrattuna, kuten sen kemiallisesti mitattu korkeampi klooripitoisuus antaa olettaa [53].

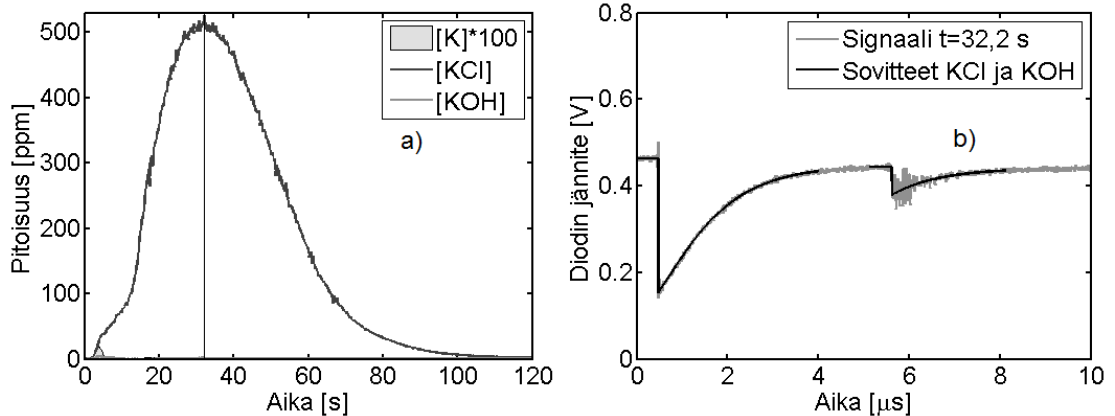
Kuvassa 4.8 on esitettyä kuvaajat poppelista palamisen aikana vapautuneista K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuuksista. Näytteiden massat ja palolämpötilat ovat merkittävä kuvaajiin ja kuvatekstiin.



Kuva 4.8 Poppelista vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Poltettujen näytteiden massat olivat a) 10,0 mg, b) 11,2 mg ja c) 12,1 mg.

Kokonaisvuoiksi KCl:lle ja KOH:lle saatiin poppelille 850 °C:ssa 2,28 µg ja 0,44 µg, 950 °C:ssa 12,71 µg ja 2,22 µg ja 1050 °C:ssa 9,76 µg ja 1,69 µg. Poppeli käyttäytyi palaessaan kuten edellä esitellyt puunäytteet, eli palolämpötila nosti hetkellisiä KCl:n ja KOH:n huippupitoisuuksia, lyhensi hiilivaihetta ja lisäsi atomisen kaliumin vapautumista. KCl:n kokonaisvuoissa ja paloajoissa oli kuitenkin havaittavissa selkeä ero verrattaessa niitä paahdettuun puuhun ja kuusen kaarnaan. Vuot olivat yli kaksinkertaiset, ja huippupitoisuudet jopa 5 - 10 kertaiset. Yhteenlaskettu liekki- ja hiilivaihe oli noin puolet paahdettuun puuhun verrattuna, ja noin kolmanneksen lyhyempi kuin kuusen kaarnalla. Nämä havainnot tukevat Orang et al.:n tekemiä aikaisempia mittauksia, joiden mukaan havupuun pitäisi alhaisemmasta tiheydestä johtuvasta puuaineksen huokoisuudesta johtuen palaa nopeammin kuin lehtipuun [20]. Valitettavasti poppeli oli mittausten ainoa varsinainen käsittelemätön puupolttoaine, joten laajempaa vertailua näiden kahden eri puutyypin palamisvaiheiden kestojen välillä ei voitu suorittaa. Jos tehdään taas oletus, että vapautunut KCl sisältäisi kaiken kloorin mitä näytteessä on ollut, olisi näytteen klooripitoisuus ollut 950 °C:ssa suoritettujen mittausten perusteella 540 mg/kg, mikä on hyvin lähellä taulukkoarvoa 700 mg/kg.

Mittauksissa poltettiin yksi näyte kaislaa, josta saatiin mitattua mittauskampanjan yli-voimaisesti suurin KCl-kokonaisvuo ja hetkellinen pitoisuus. Tämä on varsin odotettavaa, kun vertaa taulukossa 4.1 esitettyjä arvoja toisiinsa. Kaisla sisältää käytännössä kymmenkertaisen määrän klooria kuusen kaarnaan verrattuna, ja noin kaksi ja puoli kertaa enemmän kuin olki. Kuvassa 4.9 a) on esitetty lasikupissa suoritettussa kaislamittauksessa palamisen aikana vapautuneiden K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Kuvassa 4.9 b) on esitettyä kuvaan 4.9 a) pystyviivalla merkittyä huippupitoisuutta vastaava oskilloskoopin ruudulle piirtnyt signaali ja laskennassa käytetyt sovitteet.



Kuva 4.9 a) 21,4 mg:n kaislanäytteestä 950 °C:ssa vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Kuvassa b) kuvan a) huippupitoisuutta (merkitty pystyviivalla) vastaava signaali ja sovitteet.

Kuvaan 4.9 pystyviivalla merkittynä ajanhetkenä (32,2 s) KCl-pitoisuus oli 526 ppm. Kuvasta 4.9 b) havaitaan, että mittalaitteistolla olisi pystytty havaitsemaan vieläkin suurempia hetkellisiä pitoisuuksia, koska koetinlaserin intensiteetti oli matalimmillaankin vielä n. 0,15 V. Samasta kuvaajasta huomataan myös se, että 5 μs ei tämän polttoaineen tapauksessa aivan riittänyt signaalin palautumiseen alkuperäiselle I_0 -tasolle, vaan osa 266 nm:n fragmentaatiopulssin vapauttamista kaliumfragmenteista oli vielä vapaana 320 nm:n fragmentaatiopulssin osuessa näytteeseen noin 5,6 μs:n kohdalla. Tämä ei kuitenkaan vaikuttanut tulosten luotettavuuteen, koska I_0 -taso määritettiin kummallekin sovitteelle erikseen, jolloin signaalitasojen suhteellinen muutos saatiin laskettua tarkasti. Kokonaisvuoiksi saatiin KCl:lle ja KOH:lle 354 μg ja 1,12 μg. Jos tehdään kaislankin tapauksessa oletus, että vapautunut KCl olisi sisältänyt kaiken kloorin mitä näytteessä oli, olisi näytteen klooripitoisuus ollut 950 °C:ssa suoritettujen mittausten perusteella 7870 mg/kg. Tämä on hieman enemmän, kuin mitä kemiallisten analyysien avulla on määritetty (5000 mg/kg) [53]. Mitattujen tulosten perusteella voidaan todeta kaislan olevan lämpövoimalakäyttöön täysin sopimaton biopolttoaine.

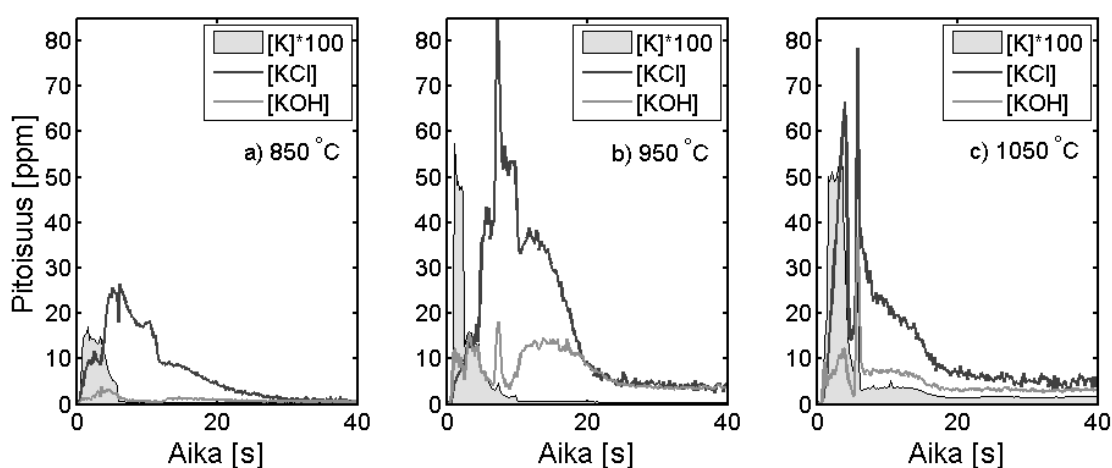
Paahdettua puuta ja kaislaa lukuunottamatta mittauksissa havaitut KCl:sta peräisin olevat klooripitoisuudet ovat kemiallisesti mitattuja kokonaispitoisuuksia alempia. Taulukkoon 4.2 on koottu sekä mitatut että kemiallisesti määritetyt klooripitoisuudet.

Taulukko 4.2 Tässä työssä KCl:n muodossa vapautunut kloori (Cl_{KCl}) ja kemiallisesti määritetty kloorin pitoisuus (Cl_{kem}) paahdetulle puulle, poppelille, oljelle, kuusen kaarnalle ja kaislalle.

	P. puu	Poppeli	Olki	K. kaarna	Kaisla
Cl_{KCl} [mg/kg]	144	540	1010	190	7870
Cl_{kem} [mg/kg]	22	700	2100	500	5000

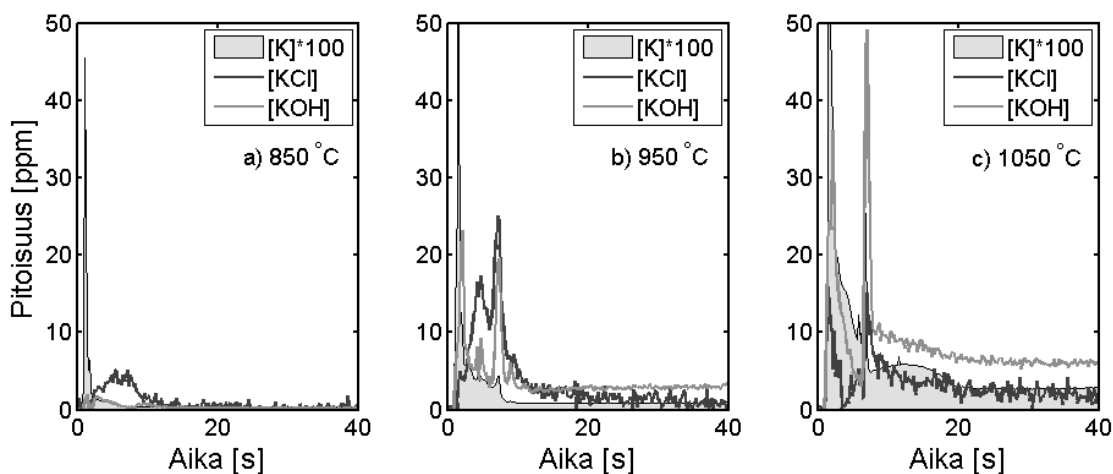
Tämä on varsin odotettava tulos, koska kaikki kloori ei vapaudu KCl:n muodossa, vaan osa kloorista vapautuu liekki- ja hiilivaiheessa kaasumaisen HCl:n muodossa [18]. Osa kloorista vapautuu myös NaCl:n muodossa, mitä ei tässä työssä käytetyllä mittalaitteistolla pystytä havaitsemaan, kuten ei dimeeristä kaliumkloridiakaan. Paahdetun puun Na/K suhde on kemiallisten analyysien mukaan noin 1/10 [53], mikä ei sekään selitä kokonaan lähes kymmen-kertaiseksi mitattua kloorin kokonaismäärää, vaan syy eroihin on todennäköisesti mitattujen näytteiden epätasalaatuisuus. Esimerkiksi paahdetun puun kemiallisesti mitatut kaliumpitoisuudet vaihtelivat näytekohtaisesti välillä 95 - 4275 mg/kg [53], mikä kertoo huomattavasta näytekohtaisesta vaihtelusta. Sama koskee kaislanäytettä. Åbo Akademin tietokannassa oli vain yhden kaislanäytteen mittaustulokset, joten yhdestä näytteestä mitatun tuloksen luotettavuutta ei sen perusteella pystytä arvioimaan.

Suurin osa mittauskampanjan aikana poltetuista näytteistä koostui sellunerotusvaiheessa jäljelle jäävästä mustalipeästä. Tässä työssä esiteltujen mustalipeänäytteiden numerointi menee siten, että BL566, BL569, BL577 ja BL578 ovat havupuusta erotettuja eri ligniinipitoisia näytteitä, kun taas BL570, BL571, BL579 ja BL580 ovat peräisin lehtipuusta. Lehtipuunäytteet olivat peräisin eukalyptuspuusta, mutta havupuu-näytteiden alkuperä ei ollut tiedossa. Näiden kahden puutyypin välillä havaittiin kuitenkin selkeä ero palamisen aikana vapautuvissa KCl- ja KOH-vuoissa. Kuvassa 4.10 on esitettyä kuvaajat kolmesta eri eukalyptusperäisestä mustalipeänäytteestä palamisen aikana vapautuneista K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuuksista.



Kuva 4.10 BL570-näytteistä (lehtipuu, Eukalyptus) vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Poltettujen näytteiden massat olivat a) 11,3 mg, b) 13,6 mg ja c) 16,0 mg.

Kokonaisvuoiksi KCl:lle ja KOH:lle saatiin 850 °C:ssa 5,33 µg ja 0,71 µg, 950 °C:ssa 16,71 µg ja 8,72 µg ja 1050 °C:ssa 12,59 µg ja 5,09 µg. Kuvassa 4.11 on puolestaan esitettyä vastaavat kuvaajat havupuusta peräisin olevalle mustalipeänäytteelle.



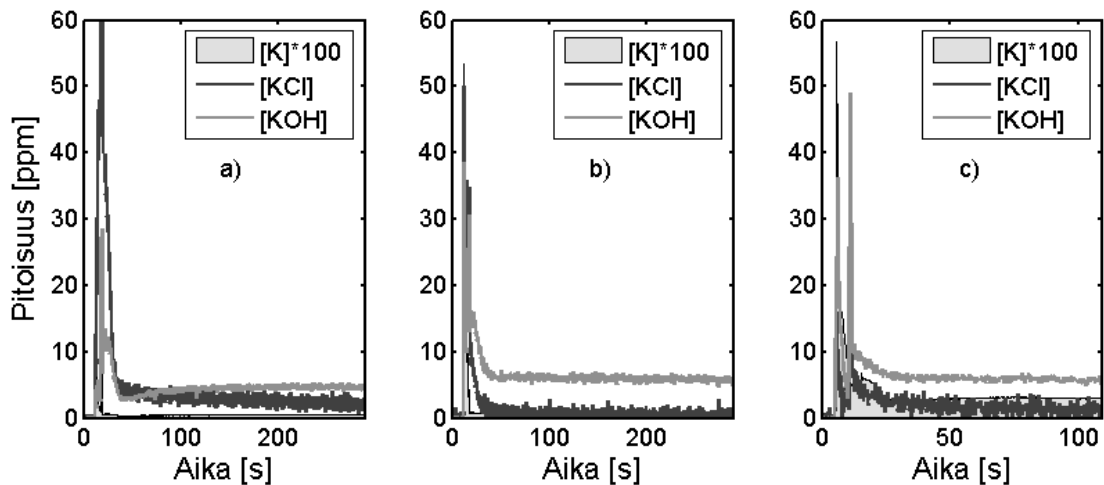
Kuva 4.11 BL566-näytteistä (havupuu) vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. Poltettujen näytteiden massat olivat a) 10,8 mg, b) 12,4 mg ja c) 12,1 mg.

Kokonaisvuoiksi KCl:lle ja KOH:lle saatiin 850 °C:ssa 0,99 µg ja 0,33 µg, 950 °C:ssa 3,13 µg ja 5,03 µg ja 1050 °C:ssa 3,99 µg ja 9,64 µg. Mitattujen kaliumin yhdisteiden pitoisuudet olivat havupuuperäisissä näytteissä selkeästi matalammat verrattuna eukalyptuspuusta peräisin oleviin. Ainoa poikkeus on havaittavissa kuvassa 4.12 c), jossa KOH-signaali ”jumittui” noin 6 ppm:n tasolle, mistä syystä mitattu KOH:n kokonaisvuo ei ollut täysin luotettava. Tästä ilmiöstä on kerrottu enemmän sivulla 69. Mustalipeänäytteistä ei ollut saatavilla vastaavia kemiallisesti mitattuja koostumuksia kuten puunäytteille, joten vertailua taulukkoarvoihin ei voitu suorittaa. Åbo Akademin tietokannasta löytyi kuitenkin kemialliset analyysit havupuun ja eukalyptuspuun kaarnoille. Eukalyptuspuun kaarna sisältää tietokannan mukaan 7300 mg/kg kaliumia ja 5600 mg/kg klooria. Kun näitä vertaa taulukossa 4.1 esitettyihin vastaaviin arvoihin kuusen kaarnalle (1600 mg/kg ja 500 mg/kg), on ero huomattava, mikä tukee eukalyptuspuuperäisille näytteille järjestelmällisesti mitattuja suurempia KCl-pitoisuuksia havupuunäytteisiin verrattuna. Valitettavasti vertailupohja ei ole kuitenkaan täysin luotettava, koska eri alkuaineiden pitoisuudet vaihtelevat myös puun eri kerroksien mukaan.

Mustalipeänäytteet erosivat toisistaan myös ligniinin määrän suhteen. Osasta näytteistä ligniinin määrää oli vähennetty jopa 65 %. Tämän ei kuitenkaan havaittu vaikuttavan merkittävästi palamisen aikana vapautuvien kaliumin yhdisteiden pitoisuuksiin, vaikka orgaanisen ligniinin poistaminen nostikin epäorgaanisten aineiden suhteellisia osuuksia. Merkittävin vaikutus ligniinin vähentämisellä on polttoaineen viskositeettiin, kiehumispisteeseen sekä lämpöarvoon ja tätä kautta polttoprosessin lämpötilaan ja soodakattilan kuormitukseen [54]. Mustalipeänäytteistä olisi selluloosan liuotus-prosessista johtuen ollut mielenkiintoisempaa mitata natriumin yhdisteitä kaliumin yhdisteiden sijaan, koska mustalipeä sisältää 10 kertaa

enemmän natriumia kaliumiin verrattuna [54]. Vastaavaa vertailua kokonaisklooripitoisuuksiin, kuin edellä tehtiin puupolttoaineiden osalta, ei olisi ollut järkevää suorittaa, vaikka taulukkoarvo olisikin ollut saatavilla. Suuresta Na/K-suhteesta johtuen kaliumkloridiksi sitoutunut kloori olisi antanut arvion vain murto-osasta kloorin kokonaismäärästä. Mittauksissa käytetty laite ja mittausten menetelmä olisivat teoriassa soveltuneet myös NaCl:n ja NaOH:n mittaamiseen, jos kaliumin havaitsemiseen käytetty koetinlaser olisi vaihdettu natriumin absorptioaallonpituudella (589 nm) toimivaan diodilaseriin. Kyseisen tyyppistä vakaatoimista laseria ei kuitenkaan ole vielä valmistettu, mistä syystä natriumin yhdisteiden mittauksia ei ole tällä mittausten menetelmällä pystytty vielä toteuttamaan.

Muutamissa mustalipeänäytteiden mittauksissa yllätti näytteen palamisen jälkeinen usean ppm:n tasolle jäänyt KOH-signaali. Kuvassa 4.12 on esitettyä kuvaajat kolmesta eri mittauksesta, joista ilmiö on selvästi nähtävissä. Kuvia vastaavat polttoaineet, näytteiden massat ja palolämpötilat ovat merkittynä kuvatekstiin.

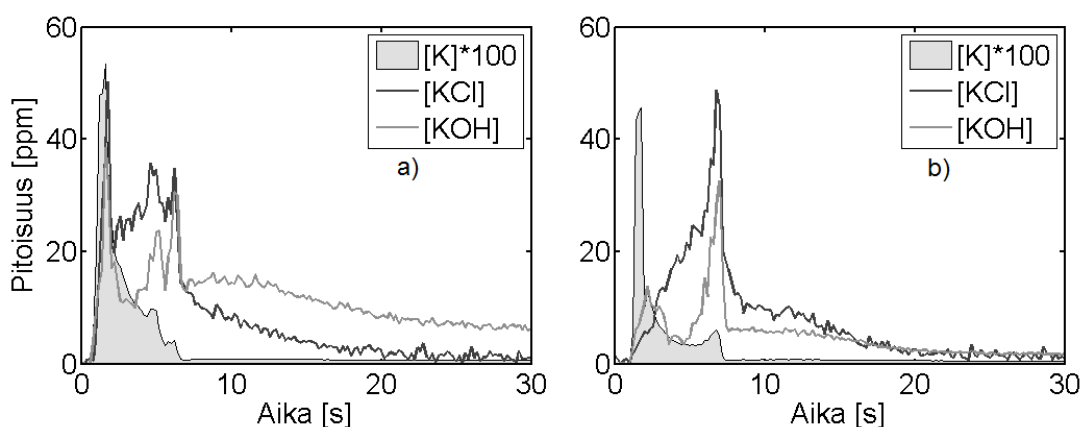


Kuva 4.12 Kolmesta eri mustalipeä-näytteestä vapautuneet K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. a) BL571, 9,8 mg, 850 °C, b) BL577, 11,6 mg, 950 °C ja c) BL566, 12,1 mg, 1050 °C.

Mustalipeästä jää palamisen jälkeen jäljelle valkoista kiinteää ainetta (kuva 3.22), joka koostuu suurimmaksi osaksi sellun liuottamiseen käytetyn natriumin ja sulfaatin yhdisteistä (taulukko 3.1). Mustalipeä sisältää kaliumia ligniinin suhteellisesta määrästä riippuen 2 – 3 % näytteen massasta [54], eikä kaikki kalium vapaudu palamisen yhteydessä, vaan sitä on havaittu olevan vielä viherlipeästä saostetuissa muruissakin (*eng. dreg*) 1200 mg/kg [55]. Koska viherlipeä sisältää natriumkarbonaattia, sisältää se natriumin ja kaliumin yhdenmukaisesta reaktiivisuudesta johtuen todennäköisesti myös kaliumkarbonaattia. Kuten kappaleessa 2.4 mainittiin, teoreettisten mallien mukaan kaliumkarbonaatti on yhteydessä kaliumhydroksidin muodostumiseen, kun kaliumkarbonaatista vapautuva kaliumoksidi reagoi veden

kanssa (kaava 2.8). Kuvan 4.12 kuvaajista havaitaan, että KOH:in vapautuessa vapautuu myös atomista kaliumia, minkä on ennustettu liittyvän samaan prosessiin. Atomisen kaliumin tiedetään reagoivan hyvin voimakkaasti vesihöyryn kanssa ja muodostavan KOH:ia myös tätä reittiä. Toisin sanoen emme voi mittausten nojalla sanoa varmaksi, kumpi oli merkittävämpi reitti KOH:n muodostumiselle.

Jos KOH:ia todella vapautui näytteestä vielä hiilivaiheenkin jälkeen, eikä havaittu signaali johtunut esimerkiksi huonosti pestystä, jo kertaalleen käytetystä näytteenasettimesta, pitäisi ilmankosteudella olla vaikutus KOH:in muodostumiseen. Mittauskampanjan kolmena ensimmäisenä päivänä syötettiin yksittäishiukkasreaktoriin paineistettua ilmaa, joka päätettiin neljännen päivän alussa vaihtaa kohonneesta KOH-pitoisuudesta johtuen pulloilmaan. Ilmalähteen vaihdolla havaittiin olevan selkeä ero näytteistä vapautuneisiin KOH-pitoisuuksiin. Kuvassa 4.13 on esitettyä kuvaajat mustalipeänäytteestä (BL577) vapautuvista K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuuksista ennen ja jälkeen ilmalähteen vaihdon. Mittaukset suoritettiin 950 °C:ssa ja 10 %:ssa hapessa.

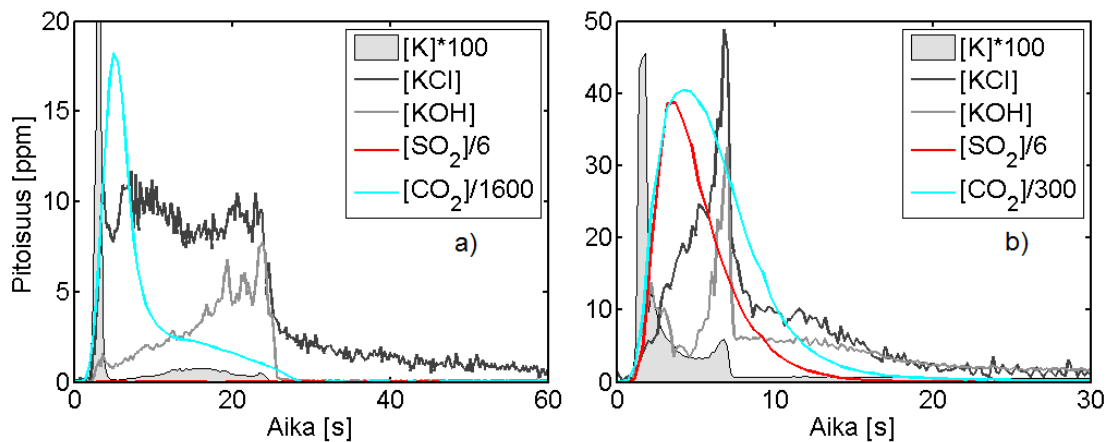


Kuva 4.13 Ilmankosteuden vaikutus mustalipeä-näytteestä (BL577) 950 °C:ssa vapautuneisiin K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuuksiin. a) 11,6 mg:n näyte paineilmassa poltettuna ja b) 10,8 mg:n näyte pulloilmassa poltettuna.

Paineilmaa käytettäessä KCl:n ja KOH:n kokonaisvuoiksi saatiin 6,86 µg ja 24,96 µg (kuva 4.13 a). Pulloilmalla suoritetuissa mittauksissa vastaaviksi kokonaisvuoiksi saatiin samalle polttoaineelle 7,38 µg ja 7,97 µg (kuva 4.13 b). Pulloilmalla mitattaessa KOH-pitoisuus laski hiilivaiheen jälkeen 1,8 ppm:n tasolle, kun taas linjastosta saadulla paineilmassa mitattaessa 6,2 ppm:n pitoisuuteen. Kumpaakin mittausta jatkettiin noin viiden minuutin ajan. Ilmankosteuden vaikutuksesta mustalipeästä vapautuviin KOH-pitoisuuksiin ei kirjallisuudesta löytynyt vertailuarvoja. Mustalipeästä vapautuvista kaliumin yhdisteistä ja reaktiokinetiikasta ei yleisesti olla kiinnostuneita, vaan mustalipeän polttamista koskevat tutkimukset keskittyvät pääsääntöisesti kemikaalien talteenotto-prosessin optimointiin. Ilmankosteudeltaan

matalampaan pulloilmaan siirryttäessä vapautuu näytteen palamisen aikana huomattavasti vähemmän KOH:ia, mutta vain vähän enemmän KCl:ia. Koska atomista kaliumia vapautuu kummassakin mittauksessa lähes yhtä paljon, on kaliumin täytynyt muodostaa vesihöyryn puutteesta johtuen muita yhdisteitä, joita tämän työn mittalaitteistolla ei pystytä havaitsemaan. Taulukon 3.1 mukaan viherlipeä sisältää huomattavan määrän natriumin karbonaatteja ja sulfaatteja. Natriumin ja kaliumin elektroniverhojen yhdenmukaisuus huomioon ottaen on oletettavaa, että osa karbonaateista ja sulfaateista muodostaa yhdisteitä myös kaliumin kanssa.

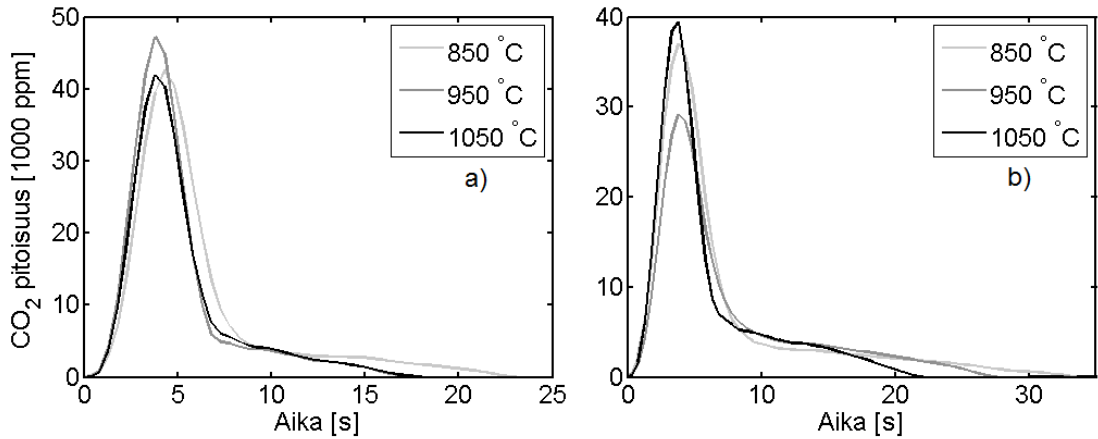
Mittausten yhteydessä mitattiin kaikista näytteistä myös palamisen aikana vapautuneet CO₂- ja SO₂-pitoisuudet. Näitä käytettiin polttoaineiden kemiallisten koostumusten analysointiin eikä niitä ollut tässä työssä oleellista lähteä tarkemmin analysoimaan. CO₂-pitoisuutta voidaan kuitenkin hyödyntää eri palovaiheiden erotteluun ja palamisprosessin pituuden määrittämiseen. Kuvassa 4.14 on piirretty samoihin kuvaajiin näytteen palamisen aikana vapautuvat K:n, KCl:n ja KOH:n, SO₂:n ja CO₂:n pitoisuudet.



Kuva 4.14 Puu- ja mustalipeänäytteestä 950 °C:ssa palamisen aikana vapautuvat CO₂:n, SO₂:n, K:n, KCl:n ja KOH:n pitoisuudet. a) Kuusen kaarna 11,9 mg ja b) BL577 11,6mg.

Kaasuanalysointorilla (AO2020 ABB) mitattujen tulosten havaittiin olevan vahvasti konvoloituja. Vapautuneista kaasupitoisuuksista piirretyt kuvaajat olivat selkeästi tasaisempia kuin KCl:n ja KOH:n pitoisuuden kuvaajat, jolloin pitoisuuksien muutosnopeudet olivat hitaampia kuin todellisuudessa. Tästä syystä CO₂-kuvaajat jatkuvat hieman pidempään kuin CPFAAS-menetelmällä mitattu hiilivaihe, vaikka yllä olevissa kuvaajissa kaasun aloitusajankohta asetettiin samalle hetkelle kaliumin pitoisuuksien nousun, eli näytteen syttymisen kanssa. Näistä syistä johtuen hiilidioksidin huippupitoisuudet eivät ajoittuneet kohdakkain CPFAAS:lla mitatun liekki-vaiheen kanssa. Puunäytteistä ei juurikaan rikkidioksidia vapautunut, mutta mustalipeänäytteissä sitä havaittiin pieniä määriä. Nämä ovat jäämiä sulfaattimenetelmässä käytetyistä lisäaineista (taulukko 3.1). Kuvaa 4.14 b) tulkittaessa on tärkeää huomata,

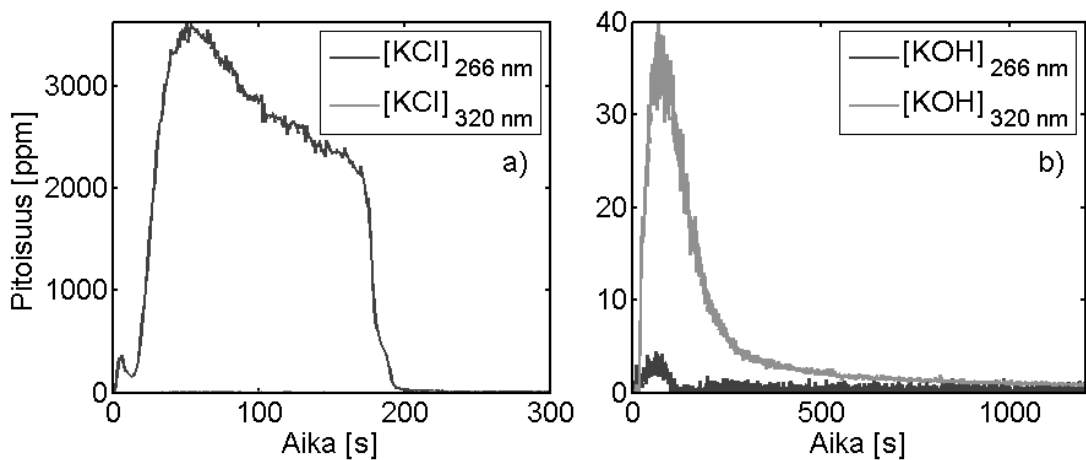
että CO₂:n huippupitoisuus on 50-kertainen SO₂:n huippu-pitoisuuteen verrattuna, vaikka kuvaajat ovat piirtyneet yhtä korkeina. Kuvassa 4.15 on puolestaan esitettyä kuvien 4.6 ja 4.7 mittauksia vastaavat CO₂-pitoisuudet oljelle ja kuusen kaarnalle.



Kuva 4.15 Kuvien 4.8 ja 4.9 kuvaajia vastaavat CO₂-pitoisuudet. a) Olki ja b) kuusen kaarna.

Kuvaajista havaitaan, että vapautuneen hiilidioksidin kokonaismäärä (pinta-ala) ei juurikaan riipu palolämpötilasta. Korkeamman lämpötilan havaitaan lyhentävän hiilivaihetta myös hiilidioksidin vapautumisaikaa tarkasteltaessa.

Mittausten yhteydessä suoritettiin mittaukset myös puhtailla KCl- ja KOH-näytteillä. Kummankin mittauksen aikana yksittäishiukkasreaktorin lämpötila oli 950 °C ja näyteastianä käytettiin lasikuppia (kuva 3.21). Näytteitä höyrystettiin niin kauan, että signaali ei ollut oskilloskoopin ruudulla enää silmin havaittavissa. KCl:lle kalibraatiomittaus suoritettiin 3,6 mg:n näytteellä ja KOH:lle 2,5 mg:n näytteellä. Kuvassa 4.16 on esitetty kummassakin mittauksessa vapautuneiden KCl:n ja KOH:n pitoisuudet.



Kuva 4.16 950 °C:ssa suoritettut kalibraatiomittaukset. a) KCl 3,6 mg ja b) KOH 2,5 mg.

Kuvaajiin on merkitty näkyviin kummallakin fragmentaatioaallonpituudella vapautuneet pitoisuudet. Eri fragmentaatiopulsseista muodostuvien signaalien suhteiden havaitaan tukevan hyvin kuvassa 4.2 esitettyjä absorptiospektrejä. KCl ei juurikaan fragmentoidu 320 nm:n aallonpituudella, mutta KOH fragmentoituu selkeästi myös 266 nm:n aallonpituudella. Kuvassa 4.16 b) esitettyjen mittausten kokonaisvuoksi saatiin KCl:lle 7,72 mg ja KOH:lle 29,5 µg, joka on vain reilu prosentti palotilaan syötetyn näytteen massasta. Tästä syystä KOH:lle suoritettiin toinenkin mittausta 4,1 mg:n kokoisella näytteellä. Vapautuneen KOH:n kokonaisvuoksi saatiin tällä kertaa 40,3 µg. Kun näyteasiat punnittiin mittausten jälkeen, havaittiin, että läheskään kaikki astiaan annosteltu KOH ei ollut höyrystynyt. Ensimmäisen mittauksen jälkeen lasikuppi painoi 1,0 mg enemmän kuin tyhjänä, ja toisen mittauksen jälkeen 3,1 mg. Kaliumhydroksidi reagoi oletettavasti näyteastian pinnan kanssa ja sulii siihen ainakin osittain kiinni. Näytettä kuitenkin hävisi astiasta ensimmäisessä ja toisessa mittauksessa 1,5 mg ja 1,0 mg, jolloin ilmiötä ei voitu selittää pelkästään sulamisella ja tarttumisella, vaan KOH:n täytyi vapautua astiasta jossain muussa muodossa, mitä ei tämän työn mittalaitteistolla pystytty havaitsemaan. KCl:n kalibraatiomittauksessa vapautuneen kokonaisvuon arvoksi saatiin puolestaan hieman yli kaksinkertainen arvo syötettyyn näytteeseen verrattuna. Tämä johtui mitä ilmeisimmin kaasun todellisen virtausnopeuden määrittämiseen liittyvistä epävarmuuksista, joista kerrotaan enemmän seuraavassa kappaleessa.

4.4 Mittauksiin liittyvät epävarmuudet

KCl:n ja KOH:n kokonaisvuoiden laskennassa oletettiin kaasun virtausnopeudeksi 220 l/h. Näytteenasettimen tiedetään kuitenkin häiritsevän näytteen alta syötetyn synteettisen ilman virtausta, mistä syystä todellista palokaasun virtausnopeutta näytteen yllä on hankala arvioida. Jos kaasun virtaus yksittäishiukkasreaktorin sisällä oletetaan laminaariseksi, se tarkoittaa, että uunin seinämällä kaasun virtausnopeus lähenee nollaa, ja keskellä se saa korkeimman arvonsa. Kun virtauksen keskikohtaan asetetaan ilmaa läpäisemätön lasikuppi, aiheuttaa se virtausnopeuden kasvun putken seinämällä ja huomattavaa pyörteilyä näytteen yllä. Kun näytteenasettimena on ilmaa läpäisevä verkko, on puolestaan mahdollista, että se jopa tasoittaa virtausnopeutta uunin reunojen ja keskikohdan välillä. Näytteen palaessa vapautuva kaasu puolestaan lisää hetkellisestä virtausta uunin keskellä. Voimakkaan palamisen havaittiin aiheuttavan kaasun pyörteilyä, mikä puolestaan lisää virtausnopeuden epävarmuutta. Tästä syystä etenkin kupissa tehtyihin mittauksiin liittyy huomattavaa epävarmuutta kaasun virtausnopeuden suhteen. Jos todellinen virtausnopeus on arvioitua pienempi, tarkoittaa se sitä, että lasketut kokonaisvuot ovat suurempia kuin todellisuudessa. Tämä selittäisi puhtaan KCl:n kuppimittauksessa saatua suurta KCl-vuon arvoa. Toisaalta osa palokaasusta kulkeutui mitä luultavammin uunin reunoilta säteen ohi, mikä kompensoi liian suureksi arvioidun virtauksen vaikutusta tuloksiin. Ilmiöstä olisi päästy eroon ohjaamalla lasersäteet kulkemaan näytteeseen nähden korkeammalta, missä kaasut ovat ehtineet sekoittua ja virtausnopeus tasaantua. Myös 1,5 cm:n levyisen koetinsäteen leventäminen olisi parantanut tulosten luotettavuutta, mutta kumpikaan edellä mainituista muutoksista ei ollut reaktorin nykyiset mitat huomioon ottaen mahdollista toteuttaa.

Mittauksissa havaittiin suuria näytekohtaisia eroja etenkin puunäytteistä palamisen aikana vapautuvien kaliumin yhdisteiden kokonaisvuoiden välillä. Mustalipeänäytteissä mittausten toistettavuus oli odotetusti hyvä, koska näytteet oli erotettu samasta homogeenisesta liuoksesta. Puunäytteissä alkaliainepitoisuuksien tiedetään vaihtelevan puuosan mukaan, jolloin pienissä, noin 10 mg:n näytteissä keskinäinen vaihtelu voi olla huomattavaa. Suuremmilla näytteillä eroavaisuudet olisivat keskiarvoistuneet, mutta suuremmat näytteet olisivat vaatineet leveämmät näytteenasettimet ja aiheuttaneet yhä enemmän pyörteitä palotilaan, mikä olisi puolestaan lisännyt mittaustulosten epävarmuutta.

Joidenkin näytteiden tapauksessa vapautui niistä syttymishetkellä huomattava määrä atomista kaliumia. Hetkellinen pitoisuus oli ajoittain niin suuri, että se vaimensi koetinsäteen intensiteetin kokonaan. Tämä otettiin huomioon laskennassa interpoloimalla KCl:n ja KOH:n pitoisuudet näiden pisteiden yli. Pimeä hetki ei kuitenkaan kestänyt pisimmilläänkään kuin 0,6 s. Interpoloinnista ei siten aiheutunut

kovinkaan suurta epävarmuutta koko palamisprosessin aikana vapautuneiden kaliumin yhdisteiden vuoihin, koska niiden pääasiallinen vapautumisvaihe ajoittui hiilivaiheeseen. Ilmiön totuusperää testattiin myös säätämällä koetinlaserin aallonpituus pois kaliumin absorptiosta, jolloin hetkellinen vaimenema oli syttymisvaiheessa vain 1 %. Tämä osoittaa sen, että hetkellinen intensiteetin vaimeneminen johtui todella palamisessa vapautuvan atomisen kaliumin absorptiosta eikä esimerkiksi tuhkan tai sankan palokaasun aiheuttamasta sironnasta.

Mustalipeän koukkumittauksissa havaittu KOH:n signaalin jumittuminen usean ppm:n tasolle aiheuttaa epävarmuutta KOH:n kokonaisvuon laskennassa. Ilmiö poistui osittain, kun kosteutta sisältävä paineilma vaihdettiin kuivaan pulloilmaan, muttei kokonaan. Mittausten perusteella ei voida sanoa, johtuuko ilmiö todella pitkäkestoisesta kaliumoksidin reaktiosta vesihöyryn kanssa vai esimerkiksi näytteenasettimina käytettyjen koukkujen epäpuhtauksista. Valitettavasti mittauksissa ei suoritettu testimittausta pelkän koukun avulla. Vastaavaa ilmiötä ei havaittu puunäytteitä poltettaessa.

KOH:n havaittiin reagoivan voimakkaasti etenkin lasipintojen kanssa, minkä vuoksi kalibraatiomittauksista ei voida tehdä johtopäätöksiä eikä erillistä mittausta KOH:n absorptiovaikutusalan määrittämiseksi voitu suorittaa. Koska KOH:n absorptiovaikutusala 320 nm:n fragmentaatioaallonpituudelle ei löytynyt kirjallisuudesta, käytettiin KOH:n absorptiovaikutusalan NaOH:n arvoa vastaavalla aallonpituudella. Kirjallisuudessa esitetyn NaOH:n (kuva 2.4) ja tässä työssä mitatun KOH:n (kuva 4.2) spektreissä havaitaan kuitenkin selvä yhdenmuotoisuus, joten KOH:n absorptiovaikutusalan arvioimisesta NaOH:n arvolla ei pitäisi aiheuttua merkittävää epävarmuutta mitattuihin KOH:n kokonaisvuoihin.

5 YHTEENVETO

Tässä työssä tehdyissä mittauksissa onnistuttiin ensi kertaa maailmassa määrittämään yhdenaikaisesti atomisen kaliumin, kaliumkloridin ja kaliumhydroksidin pitoisuudet palokaasusta. Mittausmenetelmä perustui Tampereen teknillisen yliopiston fotonikan laboratoriossa jo aiemmin kehitettyyn CPFAAS-mittausmenetelmään, jota oli aikaisemmin sovellettu vain yhden yhdisteen, KCl:n mittaamiseen. Useamman aineen yhtäaikainen mittaaminen perustuu kaksiosaiseen fragmentaatioon, jonka avulla määritettiin sekä KCl:n että KOH:n pitoisuudet palokaasusta. Mittausten yhteydessä mitattiin myös ensi kertaa KOH:n absorptioprofiili, jonka havaittiin olevan osittain päällekkäin KCl:n absorptioprofiilin kanssa ja muistuttavan huomattavasti NaOH:n vastaavaa. KCl:n ja KOH:n spektrinen päällekkäisyys otettiin huomioon johtamalla KCl:n ja KOH:n absorptioille korjauskertoimet, joita käytettiin lopullisten tulosten laskennassa. Fragmentaatioaallonpituudet olivat KCl:lle ja KOH:lle 266 nm ja 320 nm.

Mittauksissa poltettiin kuusen kaarnaa, poppelia, olkea, paahdettua puuta, kaislaa ja useita eri havu- ja lehtipuuperäisiä mustalipeänäytteitä. Näytteet poltettiin esilämmitetyssä yksittäishiukkasreaktorissa, jonka läpi ohjattiin tarkasti päällekkäin asetetut laserpulsit. Mittauksia suoritettiin kaikilla polttoaineilla 850 °C:n, 950 °C:n ja 1050 °C:n lämpötilassa. Puuperäiset polttoaineet poltettiin pääasiassa verkon päällä, mutta seitsemän koemittausta suoritettiin myös lasikupissa, jotta näytteenasettimen vaikutusta mitattujen aineiden pitoisuuksiin voitiin vertailla. Mustalipeänäytteet mitattiin kaikki kourussa. Kaikki mittaukset suoritettiin 10 %:n happiympäristössä lukuun ottamatta seitsemää kuppi- ja verkkomittausta, joissa poltettiin yli 20 mg:n näytteitä 3 %:n happiympäristössä. Mittausten perusteella suoritettiin vertailua eri polttoaineiden, palolämpötilojen ja näytteenasettimen vaikutuksesta näytteistä vapautuviin kaliumin yhdisteiden pitoisuuksiin. Saatuja tuloksia vertailtiin yhdisteiden muodostumista ennustaviin teoreettisiin malleihin. KCl:n ja atomisen kaliumin pitoisuuksien laskemiseen saatiin määritettyä tarkasti, mutta KOH:n pitoisuuksia laskettaessa jouduttiin sen absorptiovaikutusalana käyttämään tarkan kirjallisuusarvon puuttumisesta johtuen NaOH:n vastaavaa arvoa. Tässä työssä käytetyn mittalaitteiston havaintorajat olivat K:lle, KCl:lle ja KOH:lle 1 ppb, 0,5 ppm ja 0,1 ppm. Ero KCl:n ja KOH:n havaintorajojen välillä johtuu käytettyjen laserien energioista. KCl:n fragmentointiin käytetyn laserin pulssin energia oli 20 µJ ja KOH:n 320 µJ. Alhaisempiin havaintorajoihin olisi päästy korkeammilla pulssin energioilla tai kasvattamalla näytteen pituutta.

Mittaustulosten perusteella suoritettavat vertailut eri polttoaineista vapautuneesta kloorin määrästä vastasivat kemiallisesti määritettyjä arvoja. Mittausten avulla pystyttiin määrittämään vain KCl:n muodossa vapautuneen kloorin osuus, mikä ei kuitenkaan kerro näytteen kokonaisklooripitoisuutta, koska osa kloorista vapautuu NaCl:n, HCl:n ja dimeerisen KCl:n muodossa. Lähes kaikissa mittauksissa mitatut klooripitoisuudet olivatkin kemiallisesti määritettyjä kloorin kokonaispitoisuuksia pienempiä, mikä on kloorin muut vapautumisreitit huomioon ottaen odotettavaa. Myös eri näytteistä mitatut kloorin pitoisuudet olivat samassa suhteessa kemiallisesti määritettyihin kloorin kokonaispitoisuuksiin. Eri palolämpötiloissa suoritetuissa mittauksissa vapautuneiden pitoisuuksien ja palovaiheiden pituuksien ja voimakkuuksien keskinäinen vaihtelu vastasi ennestään kirjallisuudessa esitettyjä malleja.

CPFAAS-menetelmässä yhdistyy yleisesti polttomittauksissa käytettyjen optiseen mittaamiseen perustuvien DOAS- ja ELIF-mittausmenetelmien edut. Voimakkaan laserpulssein vaimenemisen vuoksi ELIF:n tarkkuus kärsii pitkillä mittausetäisyyksillä. Lyhyillä etäisyyksillä ja tasalaatuisten näytteiden tapauksessa pulssin vaimeneminen ei haittaa, koska alkaliatomien fluoresenssi kerätään säteen kulkusuuntaan nähden sivusta tai tulosuunnasta. CPFAAS ja DOAS puolestaan vaativat riittävän näkyvyyden näytteen läpi, koska kumpikin menetelmä perustuu näytteen läpi kulkeneen valon intensiteetin analysointiin. Näitä kolmea menetelmää toisiinsa verrattaessa voidaan todeta, että ELIF:n herkkyys ja tarkkuus ovat parhaimmillaan lyhyillä, alle 0,5 m:n etäisyyksillä, kun taas DOAS on parhaimmillaan pitkillä mittausetäisyyksillä ja olosuhteissa, joissa suhteellinen absorptio on korkea. ELIF:llä ja CPFAAS:lla pystytään erottamaan esimerkiksi KCl ja NaCl toisistaan, mutta DOAS:lla voidaan mitata vain alkalikloridien yhteenlaskettu pitoisuus. CPFAAS:ssa yhdistyykin ELIF:n herkkyys ja selektiivisyys sekä DOAS:n kyky mitata pitkiäkin etäisyyksiä. Tästä syystä se soveltuu hyvin alkaliyhdisteiden reaaliaikaiseen *in-situ*-mittaamiseen, jolloin voidaan esimerkiksi seurata reaaliajassa, kuinka palotilaan ruiskutettava lisäaine vaikuttaa vapautuvien suolojen määrään. Yhdenaikaista K:n, KCl:n ja KOH:n mittaamista voidaan käyttää myös kaliumin reaktiokinetiikan tutkimiseen, minkä avulla saadaan lisätietoa kaliumin eri vapautumisreiteistä ja polttoaineiden kemiallisista koostumuksista. Yhdenaikaisella mittaamisella saadaan myös luotettava arvio palamisen aikana vapautuvasta kaliumin kokonaisvuosta, koska K:n, KCl:n ja KOH:n tiedetään edustavan pääasiallisia kaasumaisen kaliumin vapautumismuotoja palokaasussa. Työssä käytetty mittaus-menetelmä ja -laitteisto olisi sopinut suoraan myös NaCl:n ja NaOH:n mittaamiseen pelkällä koetinlaserin vaihdolla, mikä voisi olla erityisen kiinnostava jatkotutkimusaihe.

LÄHTEET

- [1] *Pariisin ilmastopöytäkirja*, Ympäristöministeriö, <http://www.ymp.fi/download/noname/%7BB334B5EC-B697-4C03-8F06-D42B87AA76E6%7D/118495>, viitattu 27.3.2017.
- [2] Abdel-Wahab, M.; Youssef, S.; Aly, A.; el-Fiki, S.; et al. (1992). *A simple calibration of a whole-body counter for the measurement of total body potassium in humans*. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes 43 (10): 1285–9.
- [3] T. G. Tiecke, *Feshbach resonances in ultracold mixtures of the fermionic gases ^6Li and ^{40}K* , väitöskirja, Van der Waals-Zeeman Instituut of the University of Amsterdam, 2009.
- [4] T. Sorvajärvi, *Advanced Optical Diagnostic Techniques for Detection of Alkali Vapors in High-Temperature Gases*, väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto, 2013.
- [5] J. Michael Hollas, *Modern Spectroscopy*, 4. painos, John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [6] P. A. Tipler, L. A. Llewellyn, *Modern Physics*, 5. painos, W. H. Freeman and Company, 2008.
- [7] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, 4. painos, Springer, 2008.
- [8] M. Blander, *Alkali halide vapors: Thermodynamic properties of Alkali Halide Vapors*, Academic Press, 1979.
- [9] W. M. Haynes, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor and Francis Boca Raton, FL., 94. painos, 2013.
- [10] S. C. van Lith, P. A. Jensen, F. J. Frandsen, and P. Glarborg, *Release to the gas phase of inorganic elements during wood combustion. part 2: influence of fuel composition*, Energy & Fuels 22, s. 1598–1609, 2008.
- [11] P. Davidovits and D. Brodhead, *Ultraviolet absorption cross sections for the alkali halide vapors*, The Journal of Chemical Physics 46, s. 2968–2973, 1967.
- [12] NIST, National Institute of Standards and Technology, Basic Atomic Spectroscopic Data, http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_%20name.htm, viitattu 17.3.2017.
- [13] J. Silver, D. Worsnop, A. Freedman, and C. Kolb, *Absolute photodissociation cross sections of gas phase sodium chloride at room temperature*, The Journal of chemical physics 84, s.4378–4384, 1986.
- [14] R. S. Berry, *Alkali halide vapors: Optical Spectra of the Alkali Halide Molecules*, Academic Press, 1979.

- [15] T.-M. R. Su and S. J. Riley, *Alkali halide photofragment spectra. III. alkali chloride bond energies and excited state symmetries at 266 nm*, The Journal of Chemical Physics 72, s. 6632–6636, 1980.
- [16] A. Kumar, M. Park, J. Y. Huh, H. M. Lee and K. S. Kim, *Hydration of Sodium and Potassium Hydroxides by Water Molecules*, J. Phys. Chem A, vol. 110, s. 12484 – 12493, 2006.
- [17] D. E. Self and J. M. Plane, *Absolute photolysis cross-sections for $N a HCO_3$, $NaOH$, NaO , NaO_2 and NaO_3 : implications for sodium chemistry in the upper mesosphere*, Physical Chemistry Chemical Physics 4, s. 16–23, 2002.
- [18] Johansen, J. M., Jakobsen, J. G., Frandsen, F., & Glarborg, P, *Release of K, Cl, and S during Pyrolysis and Combustion of High-Chlorine Biomass*, Energy & Fuels, vol. 25 issue 11, s. 4961-4971, 2011.
- [19] H. Wu, J. B. Jespersen, M. Aho, K. Paakkinen, R. Taipale, F. J. Frandsen, P. Glarborg, *Modelin of sulfatino of potassium chloride by ferric sulfate addition during grate-firing of biomass*, International Flame Research Foundation, Finnish – Swedish Flame Days, 2013.
- [20] N. Orang, H. Tran, *Effect of feedstock moisture content on biomass boiler operation*, Tappi Journal, lokakuu 2015.
- [21] O. Svelto, *Principles of Lasers*, 5. painos, Springer, 2010.
- [22] E. Crichton, *Construction of a Molecular Beam Mass Spectrometer for IN-Situ probing of a Diamond Chemical Vapour Deposition Environment*, väitöskirja, University of Bristol, 2007.
- [23] D. C. Dayton, R. J. French and T. A. Milne, *Direct Observation of Alkali Release during Biomass Combustion and Gasification. 1. Application of Molecular Beam/Mass Spectrometry to Switchgrass Combustion*, Energy & Fuels, s. 855-865, 1995.
- [24] U Jäglid, John G. Olsson and Jan B. C. Pettersson, *Detection of Sodium and Potassium Salt Particles Using Surface Ionization at Atmospheric Pressure*, J. Aerosol Sci. Vol 27 No 6, s. 967-977, 1996.
- [25] J. G. Olsson, U. Jäglid, J. B. Pettersson and P. Hald, *Alkali metal emission during pyrolysis of biomass*, Energy & Fuels 11, s. 779 – 784, 1997.
- [26] K. O. Davidsson, K. Engvall, M. Hagström, J. G. Korsgren, B. Lönn and J. B. Pettersson, “*A surface ionization instrument for on-line measurements of alkali metal components on combustion: Instrument description and applications*”, Energy & Fuels 16, s. 1369 – 1377, 2002.
- [27] V. Häyrynen, *Plasma excited atomic resonance line spectroscopy as a method for real-time detection of alkali metals in combustion gases*, väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto, 2003.
- [28] K. A. Christensen and H. Livbjerg, *A field study of submicron particles from the combustion of straw*, Aerosol science and technology 25, s. 185–199, 1996.

- [30] K. Iisa, Y. Lu, and K. Salmenoja, *Sulfation of potassium chloride at combustion conditions*, *Energy & Fuels* 13, s. 1184–1190, 1999.
- [31] E. Schlosser, T. Fernholz, H. Teichert and V. Ebert, *In situ detection of potassium atoms in high-temperature coal-combustion systems using near-infrared-diode lasers*, *Spectrochimica Acta Part A* vol. 58, s. 2347-2359, 2002.
- [32] P. J. van Eyk, P. J. Ashman, Z. T. Alwahabi, and G. J. Nathan, *Quantitative measurement of atomic sodium in the plume of a single burning coal particle*, *Combustion and Flame* 155, s. 529–537, 2008.
- [33] C. Forsberg, M. Broström, R. Backman, E. Edvardsson, S. Badiei, M. Berg, and H. Kassman, *Principle, calibration, and application of the in situ alkali chloride monitor*, *Review of Scientific Instruments* 80, 023104, 2009.
- [34] R. C. Oldenborg and S. L. Baughcum, *Photofragment fluorescence as an analytical technique: application to gas-phase alkali chlorides*, *Analytical Chemistry* 58, s. 1430–1436, 1986.
- [35] C. Erbel, *Beiträge zur entwicklung der ELIF-messtechnik*, väitöskirja, Technical University of München, 2013.
- [36] B. L. Chadwick, G. Domazetis, and R. J. Morrison, “*Multiwavelength monitoring of photofragment fluorescence after 193 nm photolysis of NaCl and NaOH: application to measuring the sodium species released from coal at high temperatures*” *Analytical Chemistry* 67, s. 710–716, 1995.
- [37] Y. He, J. Zhu, B. Li, Z. Wang, Z. Li, M. Ald'en, and K. Cen, *In-situ measurement of sodium and potassium release during oxy-fuel combustion of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy: Effects of O₂ and CO₂ concentration*” *Energy & Fuels* 27, s.1123–1130, 2013.
- [38] L.-J. Hsu, Z. T. Alwahabi, G. J. Nathan, Y. Li, Z. Li, and M. Ald'en, *Sodium and potassium released from burning particles of brown coal and pine wood in a laminar premixed methane flame using quantitative laser-induced breakdown spectroscopy*, *Applied spectroscopy* 65, s. 684–691, 2011.
- [39] G. S. Hurst, M. Payne, S. Kramer, and J. Young, *Resonance ionization spectroscopy and one-atom detection*, *Reviews of Modern Physics* 51, s. 767–819, 1979.
- [40] L. Grossman, G. Hurst, M. Payne, and S. L. Allman, *Saturated photodissociation of CsI*, *Chemical Physics Letters* 50, s. 70–73, 1977.
- [41] B. Kaldvee, *Development and application of single-ended picosecond laser diagnostics*, väitöskirja, Lund University, 2010.
- [42] J. Vattulainen, L. Wallenius, J. Stenberg, R. Hernberg, and V. Linna, *Experimental determination of SO₂, C₂H₂, and O₂ UV absorption cross sections at elevated temperatures and pressures*, *Applied spectroscopy* 51, s. 1311–1315, 1997.

- [43] D. Ityaksov, H. Linnartz, and W. Ubachs, *Deep-UV absorption and Rayleigh scattering of carbon dioxide*, Chemical Physics Letters 462, s. 31–34, 2008.
- [44] O. Witzel, A. Klein, C. Meffert, S. Wagner, S. Kaiser, C. Schulz, and V. Ebert, *VCSEL-based, high-speed, in situ TDLAS for in-cylinder water vapor measurements in IC engines*, Optics Express 21, s. 19951–19965, 2013.
- [45] T. Sorvajärvi, *Pulssilaserheräteinen fotoakustinen resonanssispektroskopia metallihalidien mittausten menetelmänä*, Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, Teknis-luonnontieteellinen osasto, 2008.
- [46] T. Sorvajärvi, J. Saarela, J. Toivonen, "optical detection of potassium chloride vapor using collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy", Optics Letters 37, s. 4011-4013, 2012.
- [47] T. Sorvajärvi, J. Toivonen, *Principles and calibration of collinear photofragmentation and atomic absorption spectroscopy*, Applied Physics B: Lasers & Optics, Vol. 115 issue 4, s. 533-539, June 2014.
- [48] UV Fused Silica Specifications, Index of Refraction, Thorlabs Inc., https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6973&tabname=UV%20Fused%20Silica, viitattu 6.4.17.
- [49] R. Seppänen, L. Mannila, M. Kervinen, I. Parkkila, P. Konttinen, L. Karkela, T. Yli-Kokko, *MAOL-taulukot*, Otava, 2017.
- [50] L. D. Shackfors, *A Comparison of Pulping and Bleaching of Kraft Softwood and Eucalyptus Pulps*, 36th International Pulp and Paper Congress and Exhibition, October 13-16, Sao Paulo, Brasilia, 2003.
- [51] H. Tran, E. K. Vakkilainen, *The Kraft Chemical Recovery Process*, Tappi Journal, helmikuu 2015.
- [52] *Pulping and Bleaching*, luentomateriaali, University of Washington, College of Forest Resources, <http://www.sefs.washington.edu/classes.pse.476/notes.htm>, viitattu 31.1.2017.
- [53] *Åbo Akademi Chemical Fractionating BataBase*, <https://web.abo.fi/fak/tkf/ook/bransle/>, viitattu 15.2.2017.
- [54] Esa. K. Vakkilainen, E. Välimäki, *Effect of Lignin Separation to Black Liquor and Recovery Boiler Operation*, TAPPI Eng. Pulp. & Environ. Conf, 2009.
- [55] K. Manskinen, H. Nurmesalmi, R. Pöykiö, *Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill*, Chemical Engineering Journal 166, s. 954-961, 2011.