



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Elina Aitta-aho

Muurahaishapon uuttaminen laimeasta vesiliuoksesta

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

20.4.2020

Tekijä Otsikko	Elina Aitta-aho Muurahaishapon uuttaminen laimeasta vesiliuoksesta
Sivumäärä Aika	42 sivua + 3 liitettä 20.4.2020
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	kemiantekniikka
Ohjaajat	manager Antero Laitinen lehtori Timo Seuranen
<p>Insinööriyön tavoitteena oli tutkia muurahaishapon uuttamista laimeasta vesiliuoksesta ja tuottaa dataa teollisuusmittakaavaisten prosessien mallinnukseen. Lisäksi tutkittiin 2-metyylitetrahydrofuraanin sopivuutta muurahaishapon liuottimeksi. Työ tehtiin Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:lle. Tutkimuksen taustalla ovat teollisuuden happopitoiset jätevirrat sekä hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistys, jolla voidaan tuottaa muurahaishapon vesiliuosta. Happojen talteenotto jätevirroista on ympäristöystävällistä, joskin haastavaa. Hapot näyttävät arvokkaina kemikaaleina, joiden kustannustehokkaan talteenottomenetelmän löytäminen toisi myös taloudellisia hyötyjä. Hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistys perustuu hiilidioksidin talteenottoon ja hyötykäyttöön, joka on yksi mahdollisuus hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi.</p> <p>Muurahaishapon uuttamista tutkittiin tasapaino- ja uuttokokeiden avulla. Kokeissa käytettiin liuottimena 2-metyylitetrahydrofuraania, joka on perinteisiä liuottimia myrkyttömämpi, ja lisäksi sitä voidaan valmistaa uusiutuvista lähteistä. Kokeissa otettuja näytteitä analysoitiin titraamalla. Tasapainokokeiden avulla määritettiin muurahaishapon jakaantumiskertoimia. Uuttokokeilla tutkittiin eri sekoitus- ja virtausnopeuksien vaikutusta muurahaishapon uuttamiseen.</p> <p>Kokeellisen työn tulosten perusteella 2-metyylitetrahydrofuraani vaikuttaa lupaavalta liuottimelta muurahaishapolle. Tasapainokokeilla muurahaishapon paras jakaantumiskerroin 1,8 saavutettiin kun lähtöliuos sisälsi 1,4 massaprosenttia muurahaishappoa. Uuttokoeajoissa muurahaishappoa saatiin ekstraktivirtaan 4,4 massaprosenttia sekoitusnopeudella 100 rpm, syötön virtausnopeudella 11 kg/h ja liuottimen virtausnopeudella 8 kg/h. Jatkokokeina voitaisiin tutkia 2-metyylitetrahydrofuraanin sopivuutta myös muiden orgaanisten happojen liuottimeksi. Insinööriyön tuloksena tuotettiin kattavasti dataa muurahaishapon uutosta 2-metyylitetrahydrofuraanilla. Tuotettua dataa voidaan tavoitteen mukaisesti hyödyntää teollisuusmittakaavaisten prosessien mallinnuksessa.</p>	
Avainsanat	muurahaishappo, uutto, uuttaminen, 2-metyylitetrahydrofuraani

Author Title	Elina Aitta-aho Extraction of Formic Acid From Dilute Aqueous Stream
Number of Pages Date	42 pages + 3 appendices 20 April 2020
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Chemical Engineering
Instructors	Antero Laitinen, Manager Timo Seuranen, Senior Lecturer
<p>The aim of the thesis was to study the extraction of formic acid from dilute aqueous stream and to produce data for scale-up modeling. In addition, the suitability of 2-methyltetrahydrofuran as a formic acid solvent was investigated. The thesis was commissioned by the VTT Technical Research Centre of Finland. The study is based on industrial acidic waste streams and the electrochemical reduction of carbon dioxide, which can be used to produce an aqueous solution of formic acid. Acid recovery from waste streams is environmentally friendly but challenging. Acids are valuable chemicals and finding a cost-effective recovery method would bring economic benefits. The electrochemical reduction of carbon dioxide is based on carbon capture and recovery, which is one option to reduce CO₂ emissions.</p> <p>Formic acid extraction was studied by liquid-liquid-equilibrium and extraction experiments. The experiments used 2-methyltetrahydrofuran as a solvent, which is less toxic than conventional solvents and can also be prepared from renewable sources. Samples taken in the experiments were analyzed by titration. Liquid-liquid-equilibrium experiments were used to determine the distribution coefficients of formic acid. Extraction experiments investigated the effect of different mixing and flow rates on formic acid extraction.</p> <p>On the basis of the results of the experimental work, 2-methyltetrahydrofuran appears to be a promising solvent for formic acid. In liquid-liquid-equilibrium experiments, the best distribution coefficient of formic acid 1.8 was obtained with 1.4 weight percent formic acid as a feed. During the extraction test runs, 4.4 weight percent of formic acid was obtained in the extract stream at a mixing speed of 100 rpm, a feed flow rate of 11 kg/h and a solvent flow rate of 8 kg/h. The suitability of 2-methyltetrahydrofuran as a solvent for other organic acids could also be investigated as further experiments. As a result of the thesis, comprehensive data on the extraction of formic acid with 2-methyltetrahydrofuran were produced. The generated data can be used in the modeling of scale-up processes in accordance with the goal.</p>	
Keywords	formic acid, extraction, 2-methyltetrahydrofuran

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Orgaaniset hapot teollisuudessa	1
2.1	Happojen tuotantomenetelmät	2
2.2	Teollisuuden happopitoiset jätevirrat	4
3	Muurahaishappo	5
3.1	Muurahaishapon aineominaisuudet	6
3.2	Muurahaishapon käyttökohteet	6
3.3	Muurahaishappo ja vesi	7
3.4	Muurahaishapon tuotanto Suomessa	8
4	Erotusprosessit	9
4.1	Tislaus	10
4.2	Uutto	10
4.3	Uuton edut ja ongelmat	11
5	Uuttoprosessin suunnittelu	12
5.1	Erilaisten uuttokolonniin vertailu	13
5.2	Uuttoliuottimen valinta	14
5.3	Muurahaishapon uuttoon sopivat liuottimet	15
6	Muurahaishapon erotus hiilidioksidista sähkökemiallisella pelkistyksellä	17
6.1	Hiilidioksidin pelkistysprosessi	17
6.2	Hiilidioksidin pelkistyksen taloudellinen näkökulma	19
7	Kokeellinen työ	19
7.1	Tasapainokokeet	20
7.2	Uuttokokeet	22
7.3	Käytetty uuttolaitteisto	22

7.4	Käytetty liuotin	25
7.5	Titraukset	26
8	Tulokset	26
8.1	Tasapainokokeiden tulokset	27
8.2	Uuttokoeajojen tulokset	30
9	Yhteenveto	34
	Lähteet	36
	Liitteet	
	Liite 1. Tasapainokokeiden riskiarvio	
	Liite 2. Uuttokoeajojen data	
	Liite 3. Uuttokoeajojen näytteiden happopitoisuuden titraustulokset	

Lyhenteet

MIBK	metyyli-isobutylyliketoni
m-%	massaprosentti
NaOH	natriumhydroksidi
2-MTHF	2-metyylitetrahydrofuraani

1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia muurahaishapon uuttoa laimeista vesiliuoksista. Työn taustalla ovat teollisuuden happopitoiset jätevirrat, joista hapon talteenotto on ympäristöystävällistä, joskin haastavaa [1, s. 1720]. Toinen teoreettinen näkökulma työn taustalla liittyy hiilidioksidin sähkökemialliseen pelkistykseen, jonka avulla voitaisiin paitsi pienentää hiilidioksidipäästöjä, myös tuottaa hyödyllisiä kemikaaleja. Yksi hiilidioksidin pelkistyksen avulla tuotettavista kemikaaleista on muurahaishappo. Muurahaishappo saadaan pelkistyksessä laimeana vesiliuokseen, josta se täytyy erottaa jatkokäyttöä varten. [2, s. 22718.]

Työn tavoitteena on tuottaa dataa, jota voidaan hyödyntää teollisuusmittakaavaisten prosessien mallinnukseen. Lisäksi työn tavoitteena on tutkia 2-metyylitetrahydrofuraanin sopivuutta muurahaishapon liuottimeksi. Työ on tehty Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:lle. VTT on perustettu vuonna 1942, ja se tarjoaa tutkimus- ja kehityspalveluja tavoitteenaan luoda valoisa tulevaisuus tieteeseen perustuvilla innovaatioilla. Koko VTT-konsernin liikevaihto vuonna 2018 oli 268 M€. Konserni työllistää yli 2 000 henkilöä. [3; 4; 5.]

2 Orgaaniset hapot teollisuudessa

Orgaaniset hapot ovat useilla teollisuudenaloilla tärkeä hyödyke ja niitä käytetään laajalaisesti elintarviketeollisuudesta lääketeollisuuteen [6]. Orgaanisilla hapoilla on pitkä historia elintarvike- ja juomateollisuuden lisäaineina, joissa ne toimivat muun muassa happamuuden säätelyssä, antioksidanteina sekä säilöntä- ja makuaineina. Orgaanisista hapoista muurahaishappoa ja propionihappoa käytetään rehuteollisuudessa. Ne parantavat rehun säilyvyyttä, jonka lisäksi niiden käytöllä on huomattu olevan positiivisia vaikutuksia eläinten kasvuun ja terveyteen. [7, s. 92, 100; 8, s. 632; 9.] Rehunsäilönnässä voidaan käyttää edellä mainittujen lisäksi homofermentatiivisia maitohappobakteereja, jotka tuottavat maitohappoa [10]. Muiden käyttötarkoitusten ohella orgaaniset hapot soveltuvat teollisten prosessien reagensseiksi, liuottimiksi ja katalyyteiksi [1, s. 1720]. Taulukossa 1 on esitetty orgaanisia happoja tuotantomäärineen ja sovelluskohteineen.

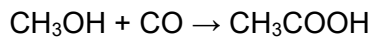
Taulukko 1. Orgaanisten happojen tuotantomäärät ja sovelluskohteet. [11; 12; 13; 14; 15; 16, s. 9; 17; 18, s. 16, 21; 19, s. 42; 20; 21.]

Orgaaninen happo	Maailmanlaajuisen tuotanto (t/a)	Sovelluskohteet
Etikkahappo	10 250 000	Liimat ja tiivisteet, adsorbentit ja absorboivat aineet, maatalouskemikaalit, väriaineet, viimeistelyaineet, ruokasovellukset (happamuudensäättö ja säilöntä), tuoksuaineet, laboratorioskemikaalit.
Akryylihappo	5 000 000	Muovi- ja lateksiteollisuus, maalien ja pinnoitusaineiden lisäaineet, voiteluaineet, liuottimet, liimat ja tiivisteet, viskositeetin säätöaineet, kiintoaineiden erotusaineet, korroosionesto, adsorbentit, vedenkäsittelytuotteet.
Muurahaishappo	1 015 000	Maatalouskemikaalit, säilöntäaineet, liimat ja tiivisteet, valkaisuaineet, korroosionesto, pinnoitus- ja pintakäsittely, tekstiilin ja nahan käsittely, polttoaineet, pesu- ja astianpesuaineet, autohoitotuotteet, lääketeollisuus.
Propionihappo	380 000	Maatalouskemikaalit, prosessoinnin apuaineet, rehun käsittely, parfyymit, lääkealan sovellukset.
Maitohappo	370 000	Maatalouskemikaalit, polttoaineet ja polttoaineiden lisäaineet, pinnoitus- ja pintakäsittelyaineet, öljyntuotannon erikoistuotteet, elintarvike- ja juomateollisuuden sovellukset (käymistilassa olevat tuotteet).
Voihappo	50 000	Parfyymit, muissa tuoksuissa käytettävät esterit, nahan parkitus, kalkinpoisto, ruokasovellukset.

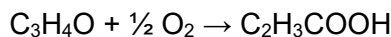
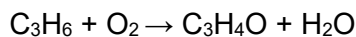
2.1 Happojen tuotantomenetelmät

Orgaanisia happoja voidaan tuottaa useilla eri menetelmillä, muun muassa fermentoimalla tai synteettisesti [6]. Fermentaatio ei ole toistaiseksi saavuttanut kemianteollisuudessa suurta suosiota tuotteiden talteenottoon liittyvien vaikeuksien vuoksi [2, s. 22719]. Useimmat hapot, kuten esimerkiksi etikkahappo, tuotetaan fossiilisista lähteistä [22; 23, s. 1]. Fermentaatio on kuitenkin alkanut näyttäytyä kiinnostavana valmistusmenetelmänä fossiilisten polttoaineiden ehtymisen sekä niiden hinnannousun myötä [18, s. 7].

Etikkahappoa tuotetaan fossiilisesti pääasiassa öljystä ja maakaasusta metanolin karbonyloinnilla tai asetaldehydin hapetuksella. Noin 60 % etikkahaposta tuotetaan metanolin karbonyloinnilla. Etikkahapon tuottaminen fermentoimalla on mahdollista, mutta menetelmä on kallis. Metanolin karbonyloinnin reaktioyhtälö on esitetty alla. Reaktio tarvitsee katalyytin läsnäolon, jotta metanoli reagoi hiilimonoksidin kanssa etikkahapoksi. [11; 18, s. 6–7.]



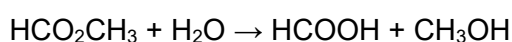
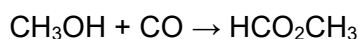
Akryylihapon yleinen tuotantomenetelmä on propeenin kaksivaiheinen katalyyttinen hapetus. Ensimmäisessä reaktiossa propeeni hapetetaan akroleiiniksi ja vedeksi. Akroleiini hapetetaan edelleen akryylihapoksi. Merkittävimmät kilpailevat reaktiot ovat etikkahapon tai hiilidioksidin muodostuminen. Niiden tapahtuminen voidaan minimoida pitämällä reaktiolämpötila halutulla alueella sekä poistamalla reaktiosta syntyvää lämpöä. Kaksivaiheisen akryylihapon tuotantomenetelmän reaktioyhtälöt on esitetty alla. [12; 24; 25, s. 405.] Prosessissa on hyvä saanto ja lisäksi se on ympäristöystävällinen ja kustannustehokas. Prosessin raaka-aineena käytettävää propeenia syntyy dieselöljyn krakkauksen sivutuotteena. [25, s. 405.]



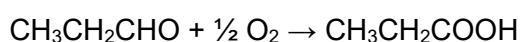
Akryylihappoa voidaan tuottaa myös maitohapon höyryfaasin dehydraatiolla. Menetelmä on mielenkiintoinen, sillä raaka-aineena maitohappo on uusiutuvasta lähteestä tuotettava biojohdannainen. [25, s. 405.]

Muurahaishappoa voidaan tuottaa hiilimonoksidin ja metanolin reaktiotuotteesta hydrolyysillä tai muodostamalla reaktiotuotteesta helposti hydrolysoitavaa formamidia. Muurahaishappoa voidaan tuottaa myös hapettamalla metanolia vetyperoksidilla. Prosessin katalyyttina käytetään vanadiumyhdisteitä. Lisäksi muurahaishappoa voidaan valmistaa vedestä ja hiilimonoksidista katalyyttisesti, mutta reaktio vaatii voimakkaat olosuhteet ja osoittautuu siksi usein taloudellisesti kannattamattomaksi. Alla on esitetty reaktioyhtälöt

muurahaishapon valmistamiseksi metyyliformiaatin hydrolyysillä. Ylemmässä reaktioyhtälössä metanoli ja hiilimonoksidi reagoivat emäksen läsnä ollessa muodostaen metyyli-formiaattia. Alemmassa reaktioyhtälössä metyyli-formiaattia hydrolysoimalla tuotetaan metanolia ja muurahaishappoa. Tämän jälkeen metanoli ja reagoimaton metyyli-formiaatti poistetaan. Jäljelle jää muurahaishapon vesiliuos, josta muurahaishappo erotetaan uuttamalla tai tislaamalla. [18, s. 3–4; 26.]



Propionihappoa valmistetaan pääasiassa petrokemian prosessien kautta fossiilisesti. Valmistusprosesseina ovat usein propanolin hapetus tai etanolin ja hiilimonoksidin katalyyttiset reaktiot. Propionihappoa voidaan valmistaa fermentaatiolla, mutta prosessin ongelmana on alhainen saanto. Propionin hapon valmistus propionaldehydiä hapettamalla on esitetty alla olevassa reaktioyhtälössä. Reaktio tarvitsee koboltti-, mangaani- tai ionikatalyytin läsnäolon. [18, s. 16, 18, 20.]



Maitohappoa tuotetaan fermentaatiolla. Yleensä teollisissa prosesseissa käytetään bakteereja, jotka hajottavat sokerin maitohapoksi. Maitohapon fermentaation lähtöaineeksi sopivat myös sokeria sisältävät hydrolysaatit. [27, s. 11.] Voihappoa valmistetaan niin ikään fermentaatiolla. Prosessissa käytetään peruna-, maissi- tai riisitärkkelystä ja butaanihappobakteereja. [18, s. 21.]

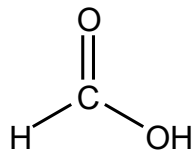
2.2 Teollisuuden happopitoiset jätevirrat

Päästöjen ja jätteiden vähentäminen ovat nousseet merkittäviksi tekijöiksi taistelussa ilmastomuutosta vastaan. Tämän vuoksi jätteistä pyritään tuottamaan hyödyllisiä kemikaaleja. [28, s. 511.] Useiden teollisten prosessien jätevirtoina syntyy laimeita vesiliuoksia, jotka sisältävät happoja sekä erilaisia metalleja ja suoloja. Näiden jätevirtojen hävittäminen tai niissä olevien arvokkaiden kemikaalien talteenotto on prosessiteollisuuden ongelma. Jätevirtojen jatkokäsittely on monimutkaista ja puutteellinen käsittely johtaa

ympäristöhaittojen syntymiseen. Jätevirtojen alhaiset happopitoisuudet tekevät erotuksesta haasteellista, joten yhtenä ongelmana on kustannustehokkaan erotusmenetelmän löytäminen. [1, s. 1720; 28, s. 510.] Muurahaishappoa muodostuu teollisuudessa etikka-hapon valmistuksen sivuvirtana [18, s. 3].

3 Muurahaishappo

Muurahaishappo eli metaanihappo on yksinkertaisin karboksyylihappo, jolla on vain yksi hiiliatomi. Karboksyylihapot ovat orgaanisia yhdisteitä, joiden funktionaalinen ryhmä on karboksyyliiryhmä -COOH. [7, s. 103; 18, s. 1.] Karboksyylihapot ja niiden johdannaiset ovat yleisimpiä orgaanisia yhdisteitä sekä elävissä organismeissa että laboratorioissa. Lisäksi ne ovat mukana monissa teollisissa prosesseissa. [29, s. 325–326.] Muurahaishapon molekyylikaava on HCOOH [15]. Muurahaishapon rakennekaava on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Muurahaishapon rakennekaava.

Muurahaishappo on väritöntä, pistävän hajuista ja savuavaa nestettä, joka muodostaa sumua kosteassa ilmassa. Muurahaishappo syövyttää metalleja, muun muassa alumiinia, lyijyä ja valurautaa. Muurahaishappo syövyttää myös kudoksia ja vaurioittaa silmiä. Ruostumaton teräs ja polyeteeni eivät syövy sen vaikutuksesta. Muurahaishappo liukenee hyvin veteen ja useimpiin orgaanisiin liuottimiin. Luonnossa muurahaishappoa esiintyy monissa pistiäishyönteisissä, kuten mehiläisissä ja muurahaissä. Muurahaishappo saa näiden hyönteisten pistot ja puremat kirvelemään. [15; 30, s. 48; 31, s. 8.]

3.1 Muurahaishapon aineominaisuudet

Muurahaishapon molekyylipaino on 46 g/mol. Muurahaishapon kiehumislämpötila on 101 °C ja sulamislämpötila on 8 °C. Muurahaishapon höyrynpaine 20 °C:n lämpötilassa on 4,6 kPa. [32.] Muurahaishapon happovakio K_a on $1,77 \times 10^{-4}$ ja pK_a 3,75 [29, s. 332]. K_a on hapon dissosiaatioreaktion tasapainovakio, joka kertoo hapon vahvuudesta liuoksessa. Mitä suurempi K_a -arvo on, sitä vahvempi happo on kyseessä. [33.] Hapon vahvuutta voidaan kuvata myös happovakion negatiivisen kymmenkantaisen logaritmin avulla (pK_a). Mitä pienempi pK_a -arvo on, sitä vahvempi happo on kyseessä. [34.] Hapon vahvuus tarkoittaa sen taipumusta vetyionien luovuttamiseen. Vesiliuoksessa vahva happo luovuttaa kaikkien happomolekyylinsä vetyionit ja heikko happo ainoastaan osan vetyioneistaan. Hapon vahvuutta ei tule sekoittaa liuoksen väkevyyteen, sillä liuoksen väkevyyden viittaa liuoksen komponenttien pitoisuuksiin. Muurahaishappo luokitellaan heikkoksi hapoksi, sillä sen K_a on pienempi kuin 1. [35.] Muurahaishapon aineominaisuuksia 100-prosenttiselle hapolle on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Muurahaishapon aineominaisuuksia. [15; 32.]

Muurahaishapon ominaisuudet	
Molekyylikaava	HCOOH
Molekyyli massa, g/mol	46,03
Kiehumislämpötila, °C	101
Sulamislämpötila, °C	8
Höyrynpaine, kPa (20 °C:ssa)	4,6
Happovakio (K_a)	$1,77 \times 10^{-4}$
pK_a ($-\log_{10}(K_a)$)	3,75

3.2 Muurahaishapon käyttökohteet

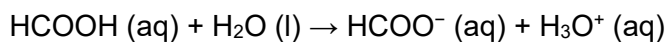
Muurahaishapolla on useita käyttökohteita. Sitä käytetään yleisesti säilöntä- ja antibakteerisena aineena karjarehuissa. Ruiskutettaessa muurahaishappoa tuoreelle heinälle

tai muulle säilörehulle, se pysäyttää tietyt rappeutumisprosessit ja saa rehun säilyttämään ravintoarvonsa pidempään. [15.] Muurahaishappo soveltuu käytettäväksi myös useisiin teollisiin prosesseihin, kuten paperien ja tekstiilien värjäykseen, nahan käsitteilyyn ja lääkeainesynteesiin [31, s. 8]. Muurahaishappo toimii lisäksi orgaanisena polttoaineena nestemäisissä polttokennoissa [36, s. 201]. Muurahaishapon suoloille eli formaateille on myös useita käyttökohteita. Formiaatteja käytetään esimerkiksi lentokenttien jäänsulatukseen sekä öljynporausliuksena. [37.]

Biohajoavuutensa vuoksi muurahaishappoa käytetään erilaisissa teollisissa prosesseissa korvaamaan haitallisempia aineita tai parantamaan prosessia [38]. Muurahaishappo hajoo luonnossa helposti hiilen oksideiksi ja vedeksi [39]. Muurahaishappoa tuotetaan maailmanlaajuisesti yli 1 000 000 tonnia vuodessa. Noin 50 % tuotetusta muurahaishaposta käytetään rehun säilöntään sekä eläinten rehun lisäaineeksi. [7, s. 103; 14.]

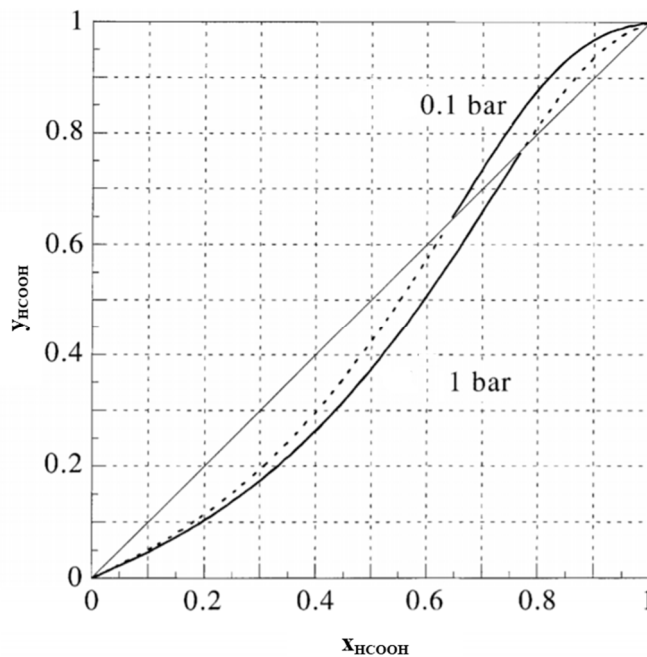
3.3 Muurahaishappo ja vesi

Muurahaishappo ja vesi liittyvät toisiinsa vetysidoksella. Muurahaishapon -COOH-ryhmän ja vesimolekyylien välinen hydrofiilinen vuorovaikutus johtaa uuden vetysidoksen muodostumiseen. Muurahaishappo luovuttaa vedessä protoninsa (H⁺), joka ei kuitenkaan jää liuokseen vapaaksi, vaan muodostaa veden kanssa oksoniumioneja. Muurahaishappo ei luovuta vedessä kaikkia protoneitaan, sillä se on heikko happo. Muurahaishapon liukeneminen veteen on esitetty alla olevassa reaktioyhtälössä. Muurahaishappoa fermentaatiolla tai kemiallisella synteesillä tuotettaessa saadaan vesiliuosta. [36, s. 201–202; 40.] Erilaisten teollisten prosessien sivutuotteena syntyy myös muurahaishapon vesiliuosta. [41].



Yleisesti muurahaishapon erotus teollisuuden jätevirroista tai vesiliuoksista herättää mielenkiintoa ympäristönäkökulman sekä muurahaishapon laajojen käyttömahdollisuuksien vuoksi. Yksinkertaisten karboksyylihappojen erotus vesiliuoksista on kuitenkin haastavaa. Muurahaishappo ja vesi muodostavat atseotrooppisen binääriseoksen. Atseotrooppiseoksen höyry on koostumukseltaan samanlaista kuin nesteseos, joten seos ei muutu

tislatessa. Muurahaishapon vesiliuoksen atseotrooppisuus on esitetty neste-höyry-tasapainokäyrällä kuvassa 2. Kuvasta nähdään, että yhden baarin paineessa ja 107 °C:n lämpötilassa muurahaishapon massaosuus atseotrooppisteessä on lähes 0,8. Muurahaishappo kiehuu 101 °C:ssa ja vesi 100 °C:ssa. Lähellä toisiaan olevien kiehumispisteiden sekä atseotrooppisuuden vuoksi veden ja muurahaishapon erotus tislaamalla on vaikeaa ja kallista. Neste-nesteuutto on tislauksen sijaan tehokas menetelmä muurahaishapon erottamiseksi jätevirroista tai laimeista vesiliuoksista. [2, s. 22719; 32; 36, s. 201; 42, s. 198.]



Kuva 2. Muurahaishapon vesiliuoksen neste-höyry-tasapainokäyrä 1 ja 0,1 baarin paineissa [42, s. 198, muokattu]. X-akselilla kuvataan muurahaishapon massaosuutta nestefaasissa ja y-akselilla kuvataan muurahaishapon massaosuutta höyryfaasissa.

3.4 Muurahaishapon tuotanto Suomessa

Muurahaishapon tuotanto aloitettiin Suomessa Kemiran Oulun tehtaalla yhteistyössä Valion kanssa syksyllä 1981. Tuolloin suurin osa tuotannosta myytiin suomalaisille maanviljelijöille rehunsäilöntäaineeksi. AIV-rehunsäilöntä on suomalaisten Artturi Ilmari Virtasen ja Henning Karströmin 1920-luvun lopulla Valion laboratoriossa kehittämä mene-

telmä, ja sen tärkein ainesosa on muurahaishappo. Suomalaisten maitotuotteiden korkean laadun ja määrän uskotaan olevan seurausta pitkäjänteisestä kotimaisesta muurahaishapon kehitystyöstä ja -tuotannosta. [37; 39; 43.]

Nykyisin Suomessa valmistetusta muurahaishaposta valtaosa menee teollisuuden tarpeisiin. Oulun tehtaan vuosikapasiteetti on noin 100 000 tonnia, jolla tehdas sijoittuu maailman suurimpiin muurahaishapon valmistajiin. Tehdas työllistää noin 130 henkilöä. Oulun tehtaan muurahaishapon valmistusprosessissa metanoli ja häkä reagoivat, jolloin muodostuu metyyliformiaattia. Metyyliformiaattiin lisätään vettä, jolloin saadaan aikaan muurahaishappoa. Metanoli kierrätetään takaisin prosessiin, häkä valmistetaan kaasutamalla raskasta polttoöljyä ja prosessissa syntyvä vety käytetään vetyperoksidin tuotannossa. Kemira myi muurahaishappoliiketoimintansa belgialaiselle Tamiconille vuonna 2014, joka myi toiminnan samana vuonna eteenpäin yhdysvaltalaiselle Eastman Chemical Companylle. [38; 44; 45, s. 1–2; 46.]

4 Erotusprosessit

Kemianteollisuudessa tarvitaan jatkuvasti erotusprosesseja, joilla eri komponentteja saadaan erotettua seoksista. Tällaisia prosesseja ovat muun muassa

- syöttövirtojen puhdistaminen
- tuotevirtojen puhdistaminen tai komponenttien erotus
- savukaasujen puhdistus
- arvokkaiden komponenttien erotus raaka-aineista tai jätevirroista. [47, s. 17.]

Erotusprosessien toiminnalla on keskeinen vaikutus tuotantolaitosten toimintaan sekä taloudelliseen kannattavuuteen. Kemiallisia ja fysikaalisia erotusmenetelmiä on useita, ja ne perustuvat aineensiirtoon. [1, s. 1720–1721; 47, s. 17.]

4.1 Tislaus

Tislaus on yleisesti kemian prosessiteollisuudessa käytetty erotusmenetelmä. Tislauksella saadaan erotettua suuria volyymeja ainetta, mutta prosessi kuluttaa runsaasti energiaa. Tislaus perustuu eroihin komponenttien höyrynpaineessa. Yleisimmin nesteseos höyrystetään osittain ja syntynyt höyry erotetaan jäljelle jäävästä nesteestä. Tällöin helpommin höyrystyvät komponentit väkevöityvät höyryfaasiin ja vaikeammin haihtuvat komponentit nestefaasiin. [47, s.18; 48, s. 2.]

Tislaus suoritetaan kolonnissa, jonka pohjalla on kiehutin ja huipulla lauhtutin. Kolonnissa on tislauspohjia tai täytekappaleita, jotka antavat aineensiirtoon tarvittavan kontaktipinnan. Höyrystymistä ja lauhtumista tapahtuu koko kolonnissa kevyempien komponenttien siirtyessä ylöspäin höyryn mukana ja raskaampien komponenttien siirtyessä alaspäin lauhtuvan nesteen mukana. Tislauksen hyötysuhde on tyypillisesti 60–90 %, joka on huomattavasti enemmän kuin useiden muiden erotusprosessien hyötysuhde. [47, s. 18–19.] Tislaus ei sovellu erotusmenetelmäksi atseotrooppisille tai korkean kiehumispisteen omaaville seoksille, eikä lämpöherkille komponenteille. Tislaus perustuu eroihin komponenttien haihtuvuudessa, joten se ei sovellu erotusmenetelmäksi myöskään komponenteille, joiden kiehumispisteet ovat lähellä toisiaan. [1, s. 1720–1721; 6; 48, s. 3.]

4.2 Utto

Utto perustuu eroon komponenttien liukoisuudessa [47, s. 27]. Neste-nesteuutossa on kaksi toisiinsa sekoittumatonta nestefaasia. Yleisesti toisena liuottimena käytetään vettä ja toisena orgaanista liuotinta. Prosessissa erotetaan seoksesta yksi tai useampi komponentti. Neste-nesteuuton onnistumiseksi kaksi nestefaasia on saatava kontaktiin toisensa kanssa. Suuri faasien välinen kontaktipinta-ala edesauttaa aineensiirtoa. [48, s. 2; 49, s. 14.] Faasien ollessa tehokkaassa kontaktissa keskenään prosessi etenee kohti tasapainotilaa. Kontakti aikaansaadaan dispergoimalla toinen faasi toisen faasin ollessa jatkuvana. [48, s. 4.]

Vastavirtaperiaatteeseen perustuvaan uuttoprosessiin kuuluu neljä virtaa. Syöttövirta sisältää erotettavan komponentin. Liuotinvirta kierrätetään yleensä takaisin uuttoprosessiin uutettavasta komponentista puhdistuksen jälkeen. Ekstrakti sisältää liuottimeen liuenneen erotettavan komponentin sekä jonkin verran muita syötön komponentteja. Raffinaatti on syötön liuottimeen liukenematon osa, joka sisältää enää vähän erotettavaa komponenttia. Vastavirtaperiaatteeseen perustuvan uuton virrat on esitetty kuvassa 3. [47, s. 27.]



Kuva 3. Vastavirtaperiaatteisen uuton virrat [47, s. 27, muokattu].

Liuottimen ja laitteiston valinta tulee tehdä huolella. Pienessä mittakaavassa tehdyt koeutot ovat suositeltuja ennen varsinaista uuttoa, jotta löydetään sopiva prosessi. Uuttosuunta on yleensä vesifaasista orgaaniseen faasiin. Yksinkertaisimmillaan uuttoa voidaan tehdä laboratoriomittakaavassa erotussuppilossa, johon lisätään sopiva liuotin sekä seos, josta halutaan erottaa jokin komponentti. Tiheämpi faasi erottuu erotussuppilon pohjalle, jolloin se voidaan laskea ulos suppilon pohjassa sijaitsevasta hanasta. Uuttoa voidaan suorittaa jatkuvana tai toistaa prosessia suuremman uututumisen saavuttamiseksi. [49, s. 14–15.] Neste-nesteuutto on yksi kemianteollisuuden tärkeimmistä erotusprosesseista. Uuttoa käytetään laajasti hydrometallurgiassa, ympäristönsuojelussa, lääketeollisuudessa sekä petrokemian ja ydinvoiman teollisuudessa. [50, s. 518.]

4.3 Uuton edut ja ongelmat

Uuton etuja ovat sen joustavuus, joka perustuu liuottimen valinnan tarjoamiin mahdollisuuksiin. Myös liuotinseoksia voidaan käyttää. Uuttoprosessissa voidaan erottaa useampi komponentti yhtäaikaaisesti. Uutto voidaan toteuttaa myös siten, että sen aikana tapahtuu kemiallinen reaktio. Uutto ei vaadi kuumennusta tislauksen tavoin, joten se on

energiatehokas erotusmenetelmä. Lisäksi vältetään mahdolliset lämmön komponentteihin aiheuttamat vauriot ja voidaan työskennellä herkästi syttyvien komponenttien kanssa turvallisemmin kuin lämmitystä edellyttävissä prosesseissa. [48, s. 3–4.]

Uuton ongelmia ovat halutun komponentin ja liuottimen erotus sekä hidas aineensiirto-prosessi. Käytetty liuotin täytyy erottaa uutetusta komponentista jollakin toisella erotusprosessilla, usein tislaamalla. Joskus alkuperäisen seoksen suora tislaaminen osoittautuukin tehokkaammaksi vaihtoehdoksi. Usein uuttoa käytetään vain silloin, jos tislaus ei ole mahdollista tai se osoittautuu epätaloudellisemmaksi vaihtoehdoksi tislauskolonnin suuren koon tai energiankulutuksen vuoksi. Uuton hidas aineensiirto saattaa aiheuttaa lisäkustannuksia laitteiden osalta, mikäli uuttolaitteita joudutaan kytkemään sarjaan riittävän erotustehokkuuden saavuttamiseksi. [1, s. 1720–1721; 47, s. 27; 48, s. 3.]

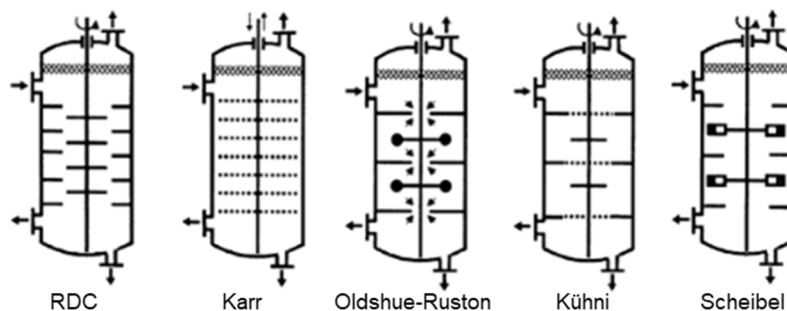
5 Uuttoprosessin suunnittelu

Uuttoprosessin suunnittelussa laitevalinnalla on suuri merkitys, sillä aineensiirto kahden nestefaasin välillä on hitaampaa verrattuna esimerkiksi neste- ja kaasufaasin väliseen aineensiirtoon. Täytekappale-, pisara- ja seulapohjakolonnit ovat uuttoon yleisesti käytettyjä laitteita. Nestefaasien välistä kontaktia voidaan parantaa sekoitin- ja selkeytinlaitteilla. Pisarakoko on keskeisesti uuton lopputulokseen vaikuttava tekijä, sillä nestefaasien kontaktipinta-ala on pisarakoosta riippuvainen. [48, s. 2, 4.] Laitekoko ja kustannukset pysyvät maltillisina, mikäli valitulla laitteistolla saavutetaan haluttu uuttotulos kytkemättä useampaa uuttoyksikköä sarjaan. Aineensiirron tulee olla tehokasta, ja liuottimen kierrossa oleva määrä pyritään pitämään pienenä. Liuotin saattaa rajoittaa uuttolaitteiden valintaa, mikäli liuotin ja uutettava komponentti muodostavat vaikeasti raffinaatista selkeytyvän faasin. Tällöin sekoitin- ja selkeytinlaitteita ei voida käyttää. [48, s. 17.]

Eri liuottimia kannattaa testata prosessin suunnitteluvaiheessa. Liuottimen tasapainokäyrän avulla saa kuvan liuottimen käyttökelpoisuudesta, ja lisäksi käytettävien komponenttien liukoisuustekijät tulee selvittää. Liuottimen valinnan jälkeen tarvitaan tietoa systeemin tasapainosta. Systeemin tasapainoon asettumista voi selvittää saattamalla faasit kontaktiin ja tutkimalla aineensiirron tehokkuutta. [48, s. 17.]

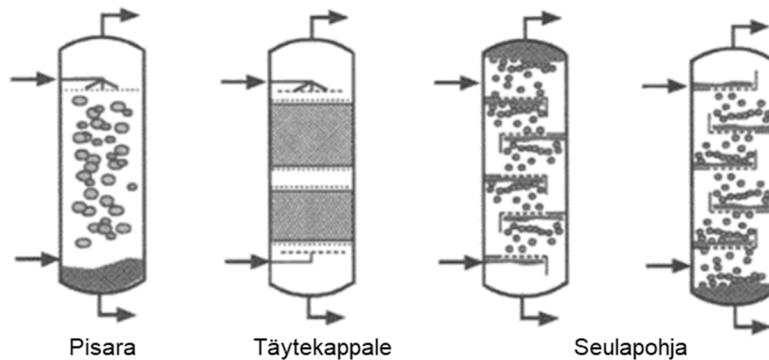
5.1 Erilaisten uuttokolonnien vertailu

Sekoitetussa kolonnissa toinen faasi on jatkuvana ja toinen pisaroina. Sekoitus saadaan aikaan kolonnin sisällä olevalla mekaanisella sekoittimella. Pisan halkaisijan tulisi olla noin 0,1–1 mm, sillä liian pienellä pisarakoolla selkeytysvaihe hankaloituu. Sekoitettavia kolonneja ei voida käyttää hitaasti erottuvien faasien uuttoon. Mekaaninen sekoittaminen kuluttaa lisäksi energiaa. [48, s. 6.] Kuvassa 4 on esitetty erilaisia sekoitettuja uuttokolonneja.



Kuva 4. Erityyppisiä sekoitettuja uuttokolonneja [51, s. 40, muokattu].

Sekoittamattomissa kolonneissa ei ole juurikaan liikkuvia osia. Niissä pisaroiden muodostuminen perustuu faasien rajapintojen kosketukseen ja nesteiden tiheyseroihin. Kolonnien tehokkuutta voidaan lisätä käyttämällä täytekappaleita tai pohjia. Niiden etuna on lisääntynyt faasien viipymäaika, jolloin aineensiirtotehokkuus paranee. Täytekappaleet häiritsevät pisaroiden kulkeutumista, jolloin viipymäaika pitenee mahdollistaen systeemin pääsemisen lähemmäs tasapainotilaa. Jatkuvan faasin tulisi kastella täytekappaleet ja täyttää kappaleiden välinen tila, jolloin pisarafaasi kulkeutuu koko kolonnin läpi mahdollistaen hyvän kontaktipinnan saavuttamisen. Täytekappaleiden käyttäminen pienentää kolonnin kapasiteettia. Pissarakolonne on yksinkertaisin ja usein edullisin vaihtoehto. Se ei kuitenkaan ole kovin tehokas huonon aineensiirron vuoksi. [48, s. 6, 10–12; 51, s. 38–39.] Kuvassa 5 on esitetty erilaisia sekoittamattomia uuttokolonneja.



Kuva 5. Erityyppisiä sekoittamattomia uutokolonnejä [51, s. 39, muokattu].

5.2 Uttoliuottimen valinta

Uutossa voidaan käyttää fysikaalisia tai reaktiivisia liuottimia. Uutto reaktiivisilla liuottimilla perustuu uutettavan komponentin kemialliseen reagointiin liuottimen kanssa. [52, s. 29.] Reaktiivisia liuottimia ovat muun muassa amiinit ja fosforihapon johdannaiset [53, s. 466]. Fysikaalisia liuottimia on laaja valikoima. Niihin kuuluvat muun muassa alkyylifenolit, ketonit, alkoholit, rasvahapot, esterit, eetterit ja halogenoidut hiilivedyt. [54, s. 187.]

Liuottimen valinnalla on merkitystä uuttoprosessin onnistumisen kannalta. Ideaalista liuotinta ei yleensä löydy, ja eri ominaisuuksien välillä joudutaan tekemään kompromisseja. Liuottimen tärkein ominaisuus on kyky liuottaa uutettavaa ainetta. [48, s. 2, 15.] Jakaantumiskerroin määrittää aineen jakautumista kahden toisiinsa kosketuksissa olevan, mutta toisiinsa sekoittumattoman faasin välillä. Faasit voivat olla esimerkiksi vesi ja vetten liukenematon orgaaninen liuotin. Tällöin vesiliukoinen aine hakeutuu veteen ja rasvaliukoinen aine orgaaniseen liuottimeen. Ilmiö perustuu vuorovaikutuksiin, esimerkiksi vetysidoksiin ja dispersiovoimiin. Kun liuotettavan aineen sisältämä faasi ja liuotinfasi yhdistetään, ainetta siirtyy faasista toiseen, kunnes systeemi saavuttaa tasapainotilan. [55, s. 64–65.] Tasapainotilassa siirtyneen aineen potentiaalit ovat kummassakin faasissa samat [56, s. 1]. Mitä parempi jakaantumiskyky halutulla komponentilla on liuottimen suhteen, sitä pienempänä pysyvät liuotinmäärä, laitekoko ja liuottimen talteenotto-kustannukset [48, s. 15]. Jakaantumiskerroin lasketaan aineen pitoisuuksista kummasakin faasissa (kaava 1) [56, s. 1].

$$K = \frac{c_o}{c_v} \quad (1)$$

K on jakaantumiskerroin

c_o on aineen pitoisuus orgaanisessa faasissa

c_v on aineen pitoisuus vesifaasissa.

Liuottimen soveltuvuutta voidaan päätellä yksinkertaisten kokeiden perusteella piirretyn tasapainokäyrän avulla. Liuottimen tulee olla selektiivistä uutettavan aineen suhteen, mutta mahdollisimman niukkaliukoista raffinaatin suhteen. Uuton jälkeen liuottimen tulee olla talteen otettavissa. Talteenottoon voidaan käyttää kemiallista tai fysikaalista käsittelyä. Tislaus on yleisesti käytössä oleva menetelmä liuottimen talteenottoon. Kemiallisia käsittelyjä voidaan hyödyntää, mikäli niihin tarvittavat reagenssit ovat edullisia. [47, s. 27; 48, s. 2, 15–16.]

Liuottimen fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat liuottimen valintaan. Esimerkiksi matala viskositeetti parantaa aineensiirtotehokkuutta ja faasien erottumista. Myös korkea pintajännitys parantaa faasien erottuvuutta. [47, s. 27; 48, s. 2, 15–16.] Ominaisuuksiensa lisäksi liuottimen valintaan vaikuttavat sen saatavuus, kustannukset sekä käyttöturvallisuus. Liuotinta tulee olla saatavilla useammalta kuin yhdeltä toimittajalta sen saannin takaamiseksi. Osto- ja käyttökustannusten tulee olla edullisia. Lisäksi liuottimen tulee olla turvallista käyttää, joten myrkyllisyys ja tulenarkuus ovat tärkeitä valintakriteereitä muiden ominaisuuksien ohessa. [48, s. 16.]

5.3 Muurahaishapon uuttoon sopivat liuottimet

Karboksyylihappojen reaktiiviseen uuttoon liuottimiksi sopivat esimerkiksi suurimoolimassaiset sekundääriset ja tertiääriset amiinit sekä fosforihapon johdannaiset. Ne muodostavat uutettavan aineen kanssa orgaaniseen faasiin liukenevia ionipareja tai kompleksiyhdisteitä. [57, s.18.] Tertiääriamiinit C₇- ja C₁₂-alkyyliiryhmillä on todettu hyväksi ioninvaihtoon perustuviksi liuottimiksi karboksyylihapoille. Korkean viskositeetin ja matalan polaarisuuden vuoksi tertiääriamiinien kanssa käytetään usein laimennetta. Laimenteet voidaan jakaa aktiivisiin (polaarinen) ja inertteihin (polaariton). Reaktiivisessa uutossa liuotinfasi koostuukin usein kolmesta komponentista, reaktiivisesta liuottimesta, modifi-

kaattorista ja laimenteesta. Reaktiivisen liuottimen tarkoitus on reagoida tiettyjen aineiden kanssa. Laimennin laskee tiheyttä ja viskositeettiä. Modifikaattorin tarkoitus on parantaa liuotinfaasiin muodostuneen kompleksin tai suolan liukoisuutta. [23, s. 2, 4.]

Reaktiivista liuotinta käyttämällä saavutetaan yleensä suurempi talteenottotehokkuus kuin fysikaalisella liuottimella. Usein käytetyt laimenteet ovat kuitenkin myrkyllisiä, joten niiden käyttö synnyttää myrkyllisiä jätevirtoja. Myrkyllisten laimenteiden aiheuttamien ympäristöongelmien vuoksi niille tulisi pyrkiä löytämään ympäristöystävällisempi vaihtoehto tai pyrkiä löytämään talteenottotehokkuudeltaan riittävä fysikaalinen liuotin. [58, s. 25–26.]

Eräässä tutkimuksessa muurahaishappoa on uutettu Alamine-336-seoksella, joka koostuu pitkäketjuisista alifaattisista amiineista. Laimentimena on vertailtu ympäristöystävällistä auringonkukkaöljyä sekä oktanolia. Kokeita suoritettiin eri pitoisuuksien muurahaishappoliuoksilla laboratoriomittakaavassa. Auringonkukkaöljylaimenninta käytettäessä paras uutotehokkuus oli lähes 83 %, ja se saavutettiin 1-molaarisella muurahaishapolla. Oktanolilaimenninta käytettäessä paras uutotehokkuus oli lähes 99 % ja se saavutettiin 0,2-molaarisella muurahaishapolla. [58, s. 31.]

Laboratoriomittakaavassa muurahaishapon vesiliuosta on uutettu tris(2-etyyliheksyyli)fosfaattiliuottimella. Tris(2-etyyliheksyyli)fosfaatti on fosforihapon esteri. Muurahaishapon pitoisuus vesiliuoksessa on ollut 1–5 m-%. Muurahaishaposta on saatu uutettua noin puolet kaikilla pitoisuuksilla, kun liuotin- ja vesifaasi ovat olleet massaosuuksiltaan saman suuruiset ja systeemi on saatu tasapainotilaan. [48, s. 20–21.]

Alkoholit, esterit ja ketonit ovat fysikaalisia liuottimia, joita käytetään yleisesti karboksyylihapojen uuttamiseen. Ne eivät muodosta kompleksiyhdisteitä karboksyylihapojen kanssa. [28, s. 511.] Esterit on todettu muurahaishapon uuttamiseen sopiviksi liuottimiksi stabiliteettinsa, pienen vesiliukoisuutensa, myrkyttömyytensä ja matalien hankintakustannustensa vuoksi. [36, s. 201.]

Eräässä tutkimuksessa muurahaishappoa uutettiin vesiliuoksesta, joka sisälsi muurahaishapon lisäksi levuliinihappoa, furfuraalia ja rikkihappoa. Liuottimina tutkittiin kahdek-

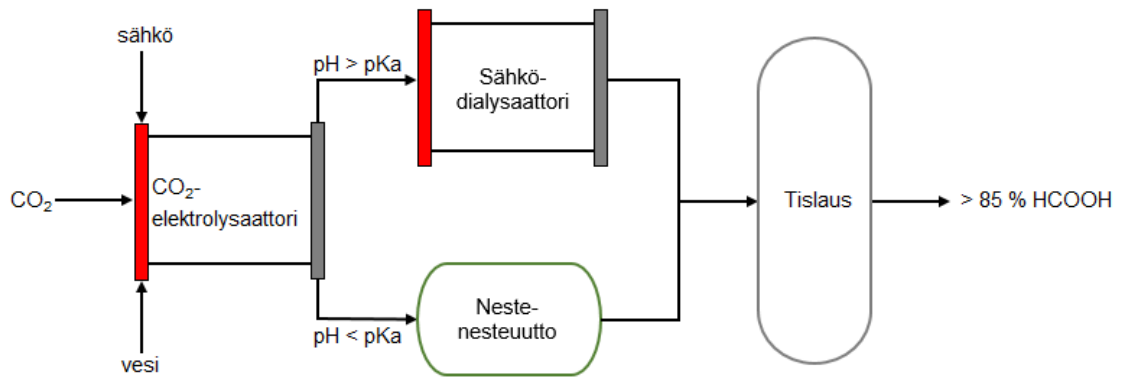
saa eri fysikaalista liuotinta (metyyli-isobutyryliketonia, 1-butanolia, 1-pentanolia, 1-heksanolia, 1-oktanolia, heksaanihappoa, dodekaania ja tolueenia). Alkoholien osalta muurahaishapon uuttumisen todettiin parantuvan, kun alkoholien molekyylikoko pienenee. Tämän voidaan ajatella johtuvan funktionaalisten ryhmien suhteellisesta kasvusta orgaanisessa faasissa alkoholin molekyylikoon pienentyessä. MIBK:n, heksaanihapon, dodekaanin ja tolueenin todettiin uuttavan muurahaishappoa huonosti. [54, s. 188–189.]

6 Muurahaishapon erotus hiilidioksidista sähkökemiallisella pelkistysellä

Hiilidioksidin talteenotto ja hyötykäyttö on yksi mahdollisuus hiilidioksidipäästöjen vähentämiseksi. Esimerkki hyötykäytöstä on hiilidioksidin sähkökemiallinen pelkistäminen kemikaaleiksi ja uusiutuvaa sähköä käyttäviksi polttoaineiksi. Hiilidioksidin tehokas pelkistys muurahaishapoksi matalan pH:n elektrolyyttiliuoksessa on tutkimuksissa suoritettu korkeapaineisella puolijatkuvalla panosreaktorilla tinapohjaista katodia käyttäen. Hiilidioksidin pelkistysreaktio vesiväliaineessa tarvitsee tyypillisesti alkaliset olosuhteet vedyn muodostumisen ehkäisemiseksi. Alkalisten olosuhteiden vuoksi muurahaishappo reagoi lähes täysin formiaattimuotoon. Elektrolyyttiliuoksen pH:lla on suuri vaikutus itse pelkistysprosessiin, mutta myös laimeiden happotuotteiden erotukseen jälkikäsitelyssä. [2, s. 22718.]

6.1 Hiilidioksidin pelkistysprosessi

Hiilidioksidin pelkistysprosessissa sähködialyysaattorissa on bipolaarinen kalvo, joka koostuu kationin- ja anioninvaihtokerroksista, jotka on laminoitu yhteen. Kerrosten välille muodostuu rajapinta-alue, jossa veden jakautuminen tapahtuu riittävän suuren jännitteen vaikutuksesta. Protonit käytetään hiilidioksidin pelkistysreaktioon tai vedyn muodostumisreaktioon katodilla. Hydroksidi-ionin varaus purkautuu anodilla. Erotusprosessin valinta riippuu hapon dissosiaatioasteesta. Tässä erotusprosessiksi on valittu neste-nesteuutto. Liuottimen ja muurahaishapon erotus suoritetaan tislamalla. Prosessi on esitetty kuvassa 6. [2, s. 22718–22719.]



Kuva 6. Muurahaishapon tuottaminen hiilidioksidista [2, s. 22718, muokattu].

Tähänastisissa tutkimuksissa hiilidioksidin pelkistyksellä on saatu erotettua laboratoriomittakaavassa hiilimonoksidia sekä muurahaishappoa ja formiaattia yli 90 %:n Faradayn hyötysuhteella. Tutkimuksissa suurin hyötysuhde saavutettiin 50 baarin paineessa, 3,5 voltin kennojännitteessä sekä sähkövirrantiheydessä 30 mA/cm^2 . Huomattavaa on, että muurahaishappo pitää sisällään sekä hiilimonoksidin että vedyn. Energian varastoinnissa tämänkaltainen koostumus voi olla tulevaisuudessa tärkeässä roolissa. [2, s. 22718.]

Kaupallisessa hiilidioksidin elektrolyysiprosessissa hiilidioksidin talteenotto voidaan suorittaa biokaasusta, teollisuuden savukaasuista tai ilmasta. Talteenoton jälkeen hiilidioksidi syötetään aurinko- tai tuulivoimaa sekä kierrätettyä vettä käyttävään elektrolysaattoriin, jossa se konvertoidaan arvokkaiksi tuotteiksi. Konvertoitumaton hiilidioksidi voidaan kierrättää takaisin prosessiin. [2, s. 22730.]

Sähkökemiallisten prosessien on vielä toistaiseksi hankala kilpailla vastaavien fossiilisiin polttoaineisiin perustuvien prosessien kanssa kemianteollisuudessa. Kuluneen vuosikymmenen aikana on kuitenkin tehty ponnisteluja hiilidioksidin pelkistysreaktion hyötysuhteen parantamiseksi, mutta ongelmana ovat pelkistysreaktion vaikuttavat monet tekijät. Reaktioon vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa

- katalyytin tyyppi ja morfologia
- lämpötila
- paine
- pH
- elektrolyyttien tyyppi ja konsentraatio
- liuottimen tyyppi
- virtauksen ominaisuudet
- kalvojen tyyppi
- epäpuhtaudet
- elektrodin tyyppi. [2, s. 22718.]

6.2 Hiilidioksidin pelkistyksen taloudellinen näkökulma

Hiilidioksidin pelkistyksen tuotteilla, hiilimonoksidilla ja muurahaishapolla, on positiiviset taloudelliset näkymät. Prosessin hankintakustannusarvio on kuitenkin epävarma, sillä kaupallisen mittakaavan CO₂-elektrolysaattoreita ei ole markkinoilla. Lisäksi jälkikäsitteilyn erotusprosessit ovat usein taloudellisesti kannattamattomia. Laimeiden nestemäisten tuotteiden, kuten karboksyylihappojen, erotuskustannuksia sähkökemiallisilla kennoilla ei kuitenkaan pitäisi aliarvioida, sillä ongelmat ovat pitkälti samat kuin fermentaatioprosessissa. Ongelmat liittyvät moniaineisiin seoksiin, laimeisiin tuotteisiin, korkeaan pH-arvoon sekä monimutkaiseen erotukseen jälkikäsitteilyssä. Etenkin jälkikäsitteilyerotuksen merkitys taloudelliseen kannattavuuteen on suuri. [2, s. 22718–22719.]

7 Kokeellinen työ

Kokeellisessa osiossa tehtiin tasapainokokeita, uuttokokeita sekä titrauksia. Liuottimena tasapaino- ja uuttokokeissa käytettiin 2-metyylitetrahydrofuraania, sillä 2-MTHF:lla on matala kiehumispiste ja heikko vesiliukoisuus. [2, s. 22732; 54]. Muurahaishapolle on myös muita sopivia liuottimia, mutta 2-MTHF:a käytettäessä sen ja muurahaishapon erotus tislamalla uuton jälkeen onnistuu hyvin [59].

7.1 Tasapainokokeet

Tasapainokokeet suoritettiin lasipalloreaktorissa muurahaishapolla ja 2-MTHF:lla. Ennen tasapainokokeiden aloittamista laadittiin riskiarvio, joka on esitetty liitteessä 1. Riskiarviossa pyrittiin tunnistamaan työhön liittyvät riskit sekä pienentämään niitä soveltuvin toimenpitein, jotta työn suorittaminen olisi mahdollisimman turvallista [60]. Tasapainokokeita suoritettiin laboratoriomittakaavassa ja laitteisto oli sijoitettu vetokaappiin, joten työn riskit olivat vähäisiä.

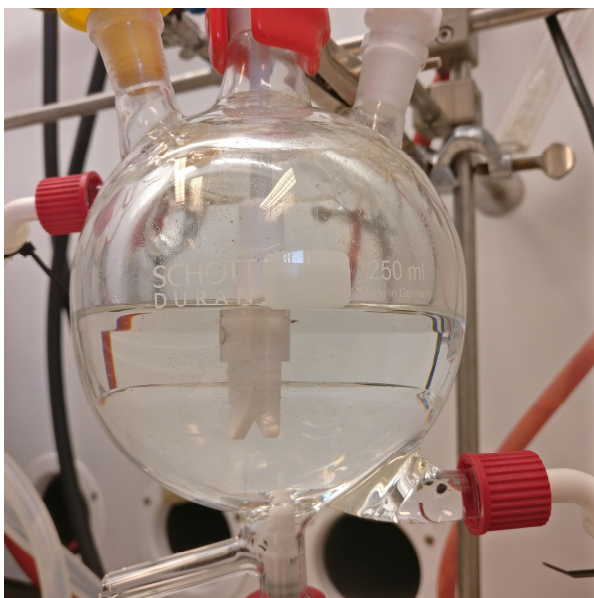
Tasapainokokeiden tavoitteena oli määrittää muurahaishapon, veden ja 2-MTHF:n pitoisuuksia liuotin- ja vesifaaseissa ilmanpaineessa 25 °C:n lämpötilassa. Tulosten avulla laskettiin muurahaishapon jakaantumiskertoimia. Tasapainokokeissa käytetty muurahaishappo oli Sigma Aldrichin ≥ 98 -prosenttista happoa (ACS, Reag. Ph Eur). Käytetty 2-MTHF oli Sigma-Aldrichin vedetöntä ja inhibiittorivapaata ≥ 99 -prosenttista 2-MTHF:a. Tasapainokokeita suoritettiin neljä kappaletta eri muurahaishapon pitoisuuksilla. Kokeissa käytetyt muurahaishapon pitoisuudet olivat 1,4 massaprosentista 76 massaprosenttiin. [61.]

Muurahaishapon sisältävä vesiliuos valmistettiin liuottamalla sopiva määrä happoa (0,7–38 g) ionivaihdettuun veteen. Tämän jälkeen 250 ml:n lasipalloreaktoriin lisättiin 50 grammaa sekä vesi- että liuotinfasia. Lasipalloreaktorilla oli vesihaude vakio lämpötilan ylläpitämiseksi ja lämpötilaa mitattiin kalibroidulla mittarilla (VWR Digital Thermometer). Lämpötilan stabiloiduttua käynnistettiin sekoitus nopeudella 350 rpm. Sekoittimena käytettiin mekaanista Heidolph RZR 2102 control -sekoitinta. Sekoitusta jatkettiin yksi tunti, jonka jälkeen faasien annettiin erottua 30 minuutin ajan. Faasit kerättiin talteen lasipalloreaktorin pohjaventtiilin kautta. Faasit punnittiin massataseiden määrittämiseksi ja niiden vesi- ja happopitoisuudet analysoitiin titraamalla. [62.] Tasapainokokeissa käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Tasapainokokeissa käytetty laitteisto.

Kuvassa 8 on esitetty lasipalloreaktoriin erottuneet faasit ennen niiden talteenottoa. Ras-
kaampi vesifaasi on alempana faasina ja kevyempi liuotinfääsi ylempänä faasina.



Kuva 8. Lasipalloreaktoriin erottuneet faasit.

7.2 Uuttokokeet

Uuttokokeissa käytettiin 3-prosenttista muurahaishapon vesiliuosta sekä liuottimena 2-MTHF:a. Koeajoissa vesifaasi oli jatkuvana faasina ja liuotinfaasi dispergoitiin liuokseen. Uuttokokeita tehtiin kuusi kappaletta eri sekoitus- ja virtausnopeuksilla. Tavoitteena oli löytää sekoitus- ja virtausnopeudet, joilla muurahaishappoa saadaan eniten ulostulevaan liuotinvirtaan (ekstraktiin). Koeajojen aikana otettiin näytteitä ekstrakti- ja raffinaattivirroista. Koeajojen lopussa otettiin näytteet myös kolonnin eri kerroksista. Näytteitä analysoitiin titraamalla. Lisäksi kunkin koeajon lopussa tehtiin pidätyskoe (hold up), jolloin syöttövirrat suljettiin ja mitattiin liuottimen tilavuus kolonnissa. Koeajot suoritettiin 25 °C:n lämpötilassa.

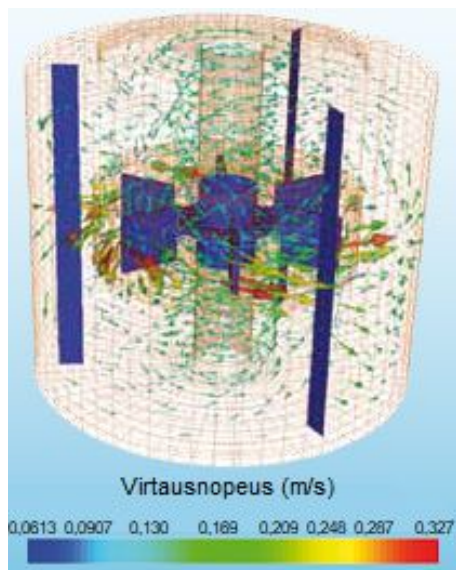
7.3 Käytetty uuttolaitteisto

Uutossa käytettiin Sulzer Chemtech AG:n Kühni ECR60/50 G -kolonnia. Kyseessä on vastavirtakolonne, jossa on sekoitin. Kolonne koostuu 50:stä mekaanisesti sekoitetusta kerroksesta. Kolonnin aktiivisen osan korkeus on 1 860 mm ja sisähalkaisija 60 mm. Sekoittimen halkaisija on 48 mm. [50, s. 520, 523.] Lämpötila termostoitiin vesivaipan avulla 25°C:seen. Kühni-kolonne on esitetty kuvassa 9.



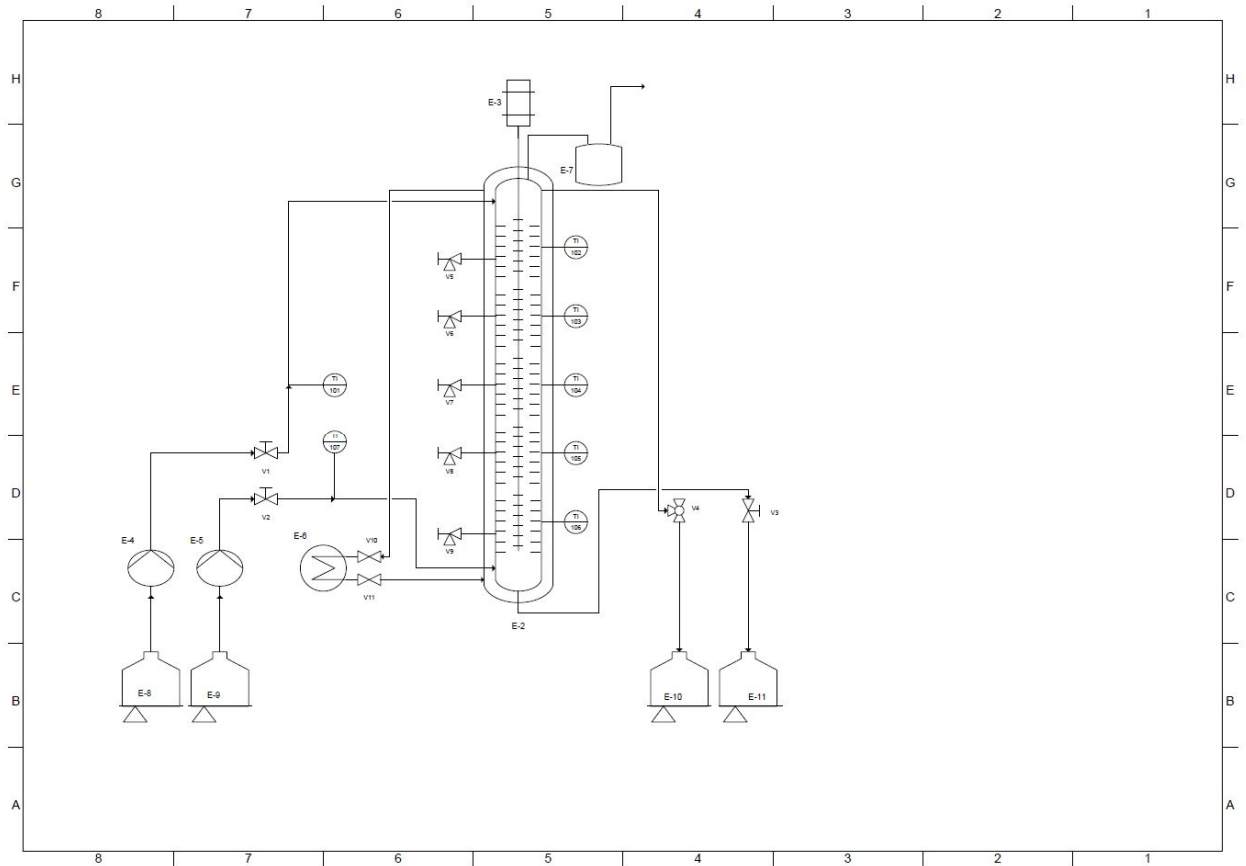
Kuva 9. Kühni-kolonne.

Kühni on tehokas uuttolaite, jonka sekoitetut kerrokset ovat sen pääominaisuus. Konsepti on yksinkertainen, mutta kolonnilla on hyvä hydrodynaaminen suorituskyky. Turbiinisekoittimet aikaansaavat dispersion. Ne luovat toruksenmuotoisen pyörivän virtauskuivon ja sekoittavat nestefaasit myös säteittäin. Kühnin sekoittimen aikaansaamia virtausnopeuksia on esitetty kuvassa 10. [63, s. 4.]



Kuva 10. Sekoittimen aikaansaamia virtausnopeuksia Kühni-kolonnissa [63, s. 4, muokattu].

Koeajoissa syöttö toteutettiin pumppujen avulla. Muurahaishapon sisältävä vesifaasi ja liuotinfaasi pumpattiin kahdella letkupumpulla (Watson Marlow 520S) uuttokolonniin [53, s. 467]. Liuotinfaasi, eli kevyempi faasi, pumpattiin sisään kolonnin alaosasta ja vesifaasi, eli raskaampi faasi, pumpattiin sisään kolonnin yläosasta. Syöttöpumput pidettiin koko ajan päällä ja virtausnopeuksia seurattiin. Kolonnin alaosan neulaventtiilin avulla säädettiin ulostulevan vesifaasin määrää. [64.] Vesifaasin ulostuloa säättämällä pyrittiin pitämään eri faasien raja samassa kohdassa kolonnia. Syöttövirtojen säiliöt sekä säiliöt ekstraktille ja raffinaatille olivat Kern KMN-TM -vaakojen päällä. Vaakojen tarkkuus oli ± 5 g. Virtojen punnitseminen mahdollisti massataseiden laskemisen jokaisesta koeajosta. [53, s. 467.] Kühnin PI-kaavio on esitetty kuvassa 11. PI-kaaviossa on esitetty koko kolonnisysteemi. Kuvasta nähdään kolonnin syöttöpumput, lämpötilan termostointiin käytettävä vesikierto sekä ulostulevat virrat.



Kuva 11. Uuttolaitteiston PI-kaavio [65].

7.4 Käytetty liuotin

2-metyylitetrahydrofuraani on orgaaninen eettereihin kuuluva yhdiste. Se on väritön neste, jolla on esterimäinen tuoksu. 2-MTHF:lla on vettä pienempi tiheys, ja sen höyry on ilmaa raskaampaa. 2-MTHF sopii muiden kemikaalien tuottamiseen sekä liuottimeksi. Sen kiehumispiste on 80 °C. [53, s. 466; 66.] 2-MTHF voidaan valmistaa uusiutuvista lähteistä, kuten furfuraalista tai levuliinihaposta. 2-MTHF:n matala vesiliukoisuus helpottaa sen talteenottoa vesipitoisista väliaineista ja vähentää täten jätettä sekä yksinkertaistaa kierrätystä ja uudelleenkäyttöä. [53, s. 466; 67.]

7.5 Titraukset

Titrausten avulla määritettiin tasapainokoenäytteiden happo- ja vesipitoisuudet. Näytteiden happopitoisuuksien avulla pystyttiin laskemaan muurahaishapon jakaantumiskertoimet. Uuttokoeajojen ulostulovirtojen näytteiden happopitoisuuden titrauksella varmistettiin uuttokolonnin faasien olleen tasapainossa koeajojen aikana. Tavoitteena oli saada kunkin ajon ekstraktinäytesarjaan sama pitoisuus muurahaishappoa. Mikäli muurahaishapon pitoisuus vaihtelisi näytesarjan sisällä, voitaisiin päätellä, etteivät kolonnin faasit ole olleet tasapainossa ajon aikana. Uuttokoeajojen raffinaattinäytteiden titrauksella tarkistettiin, paljonko muurahaishappoa on poistunut, eli pyrittiin varmentamaan ekstraktinäytteistä saatuja tuloksia. Kolonninäytteiden happopitoisuuden analyysissä pitoisuuden tuli olla korkeampi, mitä ylempää kolonnista näyte oli otettu.

Titraukset happopitoisuuksien määrittämiseksi suoritettiin Metrohm AG:n 888 Titrandolaitteella. Titranttina käytettiin natriumhydroksidia. Titraukset vesipitoisuuksien määrittämiseksi tehtiin Karl Fischer -metodilla, Metrohm AG:n 720 KF -laitteella. Reagenssina käytettiin Merck KGaA:n Combi Titrant 5:tä ja liuottimena ASTM D 203:a, joka on kloroformi-metanoliseos (1:3). [68.] Karl Fischer -titrauksessa punnitut näytteet injektoidiin titrausliuottimeen. Titrausreagenssi sisälsi 2-metoksietanolia, rikkidioksidia, jodia sekä pyridiiniä. Reagenssin tarkoitus oli pitää pH optimaalisena. [62.] Vesipitoisuuden titraus tehtiin VTT:n energiayksikön toimesta, jonne näytteet toimitettiin analysoitavaksi.

8 Tulokset

Seuraavassa on esitetty kokeellisessa työssä saadut tulokset. Tulokset on esitetty erikseen tasapaino- ja uuttokokeiden osalta. Kokeellisen työn näytteiden analysointi titraamalla on sisällytetty kummankin koetyypin tulosten alle. Tulosten raportoinnin lisäksi tehdyn kokeellisen työn onnistumista on analysoitu.

8.1 Tasapainokokeiden tulokset

Tasapainokokeiden ensimmäinen koe tehtiin ilman jäähdytystä, jonka vuoksi lämpötila nousi asteen kokeen aikana. Lämmön nousulla ei kuitenkaan ollut merkittävää vaikutusta tuloksiin. Neljännessä kokeessa faasit eivät erottuneet toisistaan, mikä oli suuren happopitoisuuden vuoksi oletettavissa [69]. Massataseen avulla määritettiin, kuinka suuri massaosuus reaktoriin syötetystä massasta saatiin talteen. Prosentuaalinen massatase laskettiin kaavalla 2.

$$\frac{vesifaasi_{out} + liuotinfraasi_{out}}{vesi_{in} + HCOOH_{in} + (2 - MTHF)_{in}} \times 100 \quad (2)$$

Muurahaishapon tasapainokokeiden tulokset on esitetty taulukossa 3. Vesi-, muurahaishappo- ja 2-MTHF-sarakkeissa on esitetty lasipalloreaktoriin punnitut massat. Faasien massasarakkeissa on esitetty reaktorista poistettujen faasien massat. Syötettyjen ja poistettujen massojen avulla laskettiin massatase yllä olevan mukaisesti. Lisäksi taulukossa on esitetty alku- ja loppulämpötilat sekä sekoitus- ja selkiintymisaikat.

Taulukko 3. Muurahaishapon tasapainokokeiden tulokset.

Koe	Vesi, g	Muurahaishappo, g (m-%)	2-MTHF, g	Lämpötila alussa, °C	Lämpötila lopussa, °C	Sekoitus-aika, min	Selkiintymisaika, min	Vesifaasin massa (alafaasi), g	Liuotinfraasin massa (yläfaasi), g	Massatase, %
1	42,0	8,0 (16,0)	50,0	26,4	27,4	64	30	41,5	56,8	98,4
2	47,0	3,0 (6,1)	50,0	25,5	25,6	60	30	50,5	48,5	98,9
3	49,3	0,7 (1,4)	50,0	25,4	25,3	60	30	54,5	44,8	99,3
4	12,0	38,0 (76,0)	50,0	25,1	25,0	60	30			

Kunkin tasapainokokeen näytteet sekä vesi- että liuotinfraasista titrattiin happopitoisuuden analysoimiseksi kaksi kertaa. Kahdella titrauksella saavutettiin analyysin toistettavuus [61]. Happopitoisuuden titrausta varten punnittiin noin 30 grammaa ionivaihdettua vettä, johon punnittiin tietty milligrammamäärä näytettä. Punnittava näytteen määrä ar-

vioitiin oletetun konsentraation perusteella. Muurahaishapon massa näytteessä laskettiin titraustulosten avulla kaavalla 3. Muurahaishapon massaosuus näytteessä laskettiin jakamalla näytteessä olleen muurahaishapon massa koko näytteen massalla.

$$m_{HCOOH} = EP \times c_{NaOH} \times M_{HCOOH} \quad (3)$$

m_{HCOOH} on muurahaishapon massa (mg)

EP on ekvivalenttipisteessä kulutettu titrantin määrä (ml)

c_{NaOH} on titrantin konsentraatio (mol/l)

M_{HCOOH} on muurahaishapon (halutun komponentin) moolimassa (g/mol).

Tasapainokoenäytteiden happopitoisuuden titraustulokset liuotinfaasin osalta on esitetty taulukossa 4. Vesi- ja näytesarakkeet kertovat paljonko ionivaihdettua vettä ja näytettä on punnittu titrattavaksi. EP-sarake kertoo titrantin kulutuksen ekvivalenttipisteessä. Muurahaishapon massa- ja massaprosenttisarakkeet kertovat yllä olevan mukaisesti lasketut tulokset.

Taulukko 4. Happopitoisuuden titraustulokset tasapainokoeajojen liuotinfaasille.

Koe	Vesi, g	Näyte, mg	EP, ml	Muurahaishappo, mg	Muurahaishappo, m-%
1a	29,6	357,6	7,3	33,8	9,4
1b	30,0	334,0	6,8	31,3	9,4
2a	30,0	572,4	4,9	22,5	3,9
2b	30,0	672,3	5,7	26,3	3,9
3a	30,0	2405,7	4,9	22,7	0,9
3b	30,0	2751,5	5,6	25,8	0,9

Tasapainokoenäytteiden titraustulokset vesifaasin osalta on esitetty taulukossa 5. Sarakkeissa on sama informaatio kuin taulukossa 4 liuotinfaasin osalta.

Taulukko 5. Happopitoisuuden titraustulokset tasapainokoeajojen vesifaasille.

Koe	Vesi, g	Näyte, mg	EP, ml	Muurahaishappo, mg	Muurahaishappo, m-%
1a	30,1	478,9	6,7	31,0	6,5
1b	30,1	429,2	6,1	27,9	6,5
2a	30,0	1186,4	5,9	27,3	2,3
2b	30,0	1375,6	6,8	31,4	2,3
3a	30,0	4449,3	5,1	23,6	0,5
3b	30,0	4605,3	5,3	24,5	0,5

Näytteiden analysoituja muurahaishappopitoisuuksia verrattiin aiempiin tutkimustuloksiin ja todettiin tulosten olevan linjassa aiemman tutkimustiedon kanssa [62]. Tasapainokoenäytteiden titraustulokset vesipitoisuuden osalta on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Tasapainokoenäytteiden vesipitoisuuden titraustulokset kummassakin faasissa massaprosentteina.

Koe	Vesifaasi (alafaasi), m-%	Liutintaasi (yläfaasi), m-%
1	81,0	14,0
2	83,2	8,5
3	85,4	5,6

Tasapainokoenäytteiden happo- ja vesipitoisuuksien avulla laskettiin faasien muurahaishappo-, vesi ja 2-MTHF-pitoisuudet kussakin kokeessa. Näytteissä oletettiin olevan vain muurahaishappoa, vettä ja 2-MTHF:a. Vesi- ja happopitoisuudet selvitettiin titrausanalyysillä, joten lopun oletettiin olevan 2-MTHF:a. Tasapainokoostumustulokset on esitetty taulukossa 7.

Muurahaishapon jakaantumiskertoimet laskettiin tasapainokokeiden tulosten perusteella (kaava 1). Jakaantumiskertoimen ollessa 1 kummassakin faasissa on sama pitoisuus komponenttia. Jakaantumiskertoimen ollessa yli 1 orgaanisessa faasissa (liutintaasi) on suurempi pitoisuus haluttua komponenttia kuin vesifaasissa. Jakaantumiskertoimen ollessa alle 1 vesifaasissa on suurempi pitoisuus haluttua komponenttia. Tällöin liuotintaasi voidaan päätellä olevan riittämätön kyseiselle komponentille. Jakaantumiskertoimien arvot vaihtelevat suuresti eri komponenttien välillä, joten niiden ilmoittamiseen voi-

daan käyttää myös logaritmista muotoa ($\log(K)$). Logaritmisessa muodossa jakaantumiskertoimen ollessa 0 komponentti jakaantuu yhtä paljon kumpaankin faasiin. Jakaantumiskertoimen ollessa logaritmisessa muodossaan 1 komponentti jakaantuu kymmenkertaisesti orgaaniseen faasiin. Vastaavasti logaritmisessä jakaantumiskertoimen ollessa -1 komponentti jakaantuu kymmenkertaisesti vesifaasiin. [55, s. 65.] Tasapainokokeiden perusteella lasketut muurahaishapon jakaantumiskertoimet on esitetty taulukossa 7. Jakaantumiskertoimet on esitetty myös logaritmuodossa. Suurin jakaantumiskerroin (1,8) saavutettiin laimeimmalla muurahaishappoliuoksella (1,4 m-%). Tasapainokokeissa saatujen tulosten perusteella päädyttiin tekemään uuttokoeajoja.

Taulukko 7. Tasapainokoostumukset muurahaishappo-vesi-2-metyylitetrahydrofuraanille lämpötilassa 25 °C sekä muurahaishapon jakaantumiskertoimet.

Koe	Kokonaiskoostumus, m-%			Liutinta- ja vesifaasi, m-%			Vesifaasi, m-%			K	Log (K)
	HCOOH	vesi	2-MTHF	HCOOH	vesi	2-MTHF	HCOOH	vesi	2-MTHF		
1	8,0	42,0	50,0	9,4	14,0	76,6	6,5	81,0	12,5	1,4	0,2
2	3,0	47,0	50,0	3,9	8,5	87,6	2,3	83,2	14,5	1,7	0,2
3	0,7	49,3	50,0	0,9	5,6	93,5	0,5	85,4	14,1	1,8	0,3

K = jakaantumiskerroin

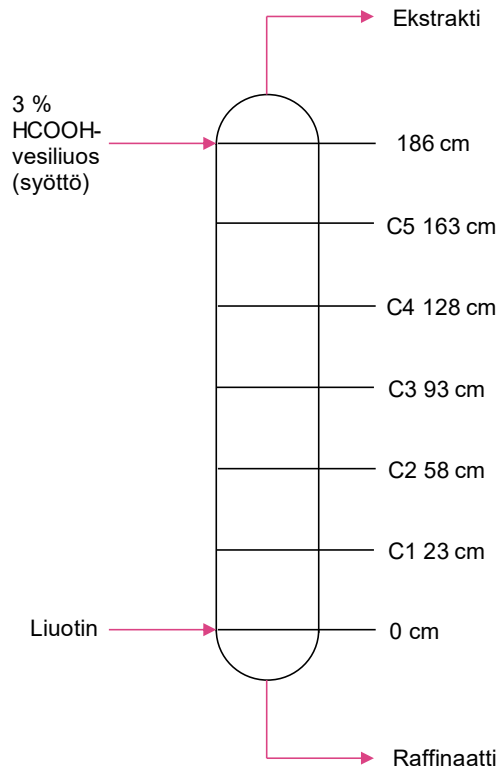
8.2 Uuttokoeajojen tulokset

Uuttokoeajoista kerätty data on esitetty liitteessä 2. Uuttokoeajojen näytteistä analysoitiin happopitoisuudet titraamalla. Happopitoisuuden titraustulokset on esitetty liitteessä 3. Titranttina käytettiin natriumhydroksidia. Oletetusti suuremman happopitoisuuden näytteet titrattiin 0,1-molaarisella natriumhydroksidilla. Oletetusti laimeamman happopitoisuuden näytteet titrattiin 0,01-molaarisella natriumhydroksidilla. Laimeampaa emästä käytettiin laimeampien haponäytteiden titraukseen näytemäärän punnitsemisen helpottamiseksi. Vahvemmillä emäksillä laimeampaa happoa titratessa punnittava näytemäärä olisi ollut hyvin suuri.

Uuttokoeajot 1–3 ja 6 olivat onnistuneita. Koeajossa 4 vesifaasin syötöstä otettu näyte otettiin sekoittumattomasta syöttövirrasta, minkä vuoksi syötön muurahaishappopitoisuus on vaikuttaisi olevan liian pieni. Todellisuudessa myös neljännen koeajon syötön muurahaishappopitoisuus oli 2,9–3,1 m-% [70]. Titrausten perusteella kolonnin todettiin olleen tasapainossa ajojen aikana ja kolonnin muurahaishappopitoisuuksien olevan yhtenäisessä linjassa koeajoa 5 lukuun ottamatta.

Koeajossa 5 kolonnin huipulta otettu näyte (C5) antoi titrausanalyysissa muihin kolonnin huipulta otettuihin näytteisiin verrattuna matalan muurahaishappopitoisuuden (liite 3, taulukko 1). Viidennen koeajon C5-näyte titrattiin tuloksen varmistamiseksi uudestaan, mutta saatu tulos oli täsmälleen sama kuin aiemmassa titrauksessa. Syyksi poikkeukselliseen tulokseen epäillään näytteenottotekniikkaa. Uuttokoeajojen aikana havaittiin ongelmia kolonninäytteidenotossa, sillä kevyempi liuotin pyrkii nousemaan kolonnissa ylöspäin, mutta kolonnin rakenteen vuoksi pieniä määriä liuotinta saattaa jäädä jumiin kolonnin kerrokseen. Kolonninäytteidenotossa pyrittiin saamaan mahdollisimman edustavat näytteet valuttamalla kustakin kerroksesta liuosta hieman pois ennen näytteenottoa. Faasitasapaino kolonnissa saattoi kuitenkin muuttua, mikäli liuosta poistettiin kolonnista liikaa. Viidennen uuttokoeajon kolonninäytteiden analyysin perusteella voidaan päätellä kolonnin faasitasapainon häiriintyneen näytteidenotossa. [71; 72.]

Koeajot 4 ja 5 uusittiin tuloksissa esiintyneiden epävarmuuksien vuoksi. Uusituista koeajoista kerätty data on esitetty liitteessä 2 (taulukot 7 & 8). Uusittujen koeajojen näytteiden happopitoisuuden titraustulokset on esitetty liitteessä 3 (taulukot 3 & 4). Uusituissa koeajoissa kolonninäytteiden ottamiseen käytettiin enemmän aikaa ja ne valutettiin kolonnista hyvin hitaasti. Näytteenottoaikaa pidentämällä pyrittiin säilyttämään tasapaino-tila kolonnissa myös näytteenoton aikana. Uusintakoeajot onnistuivat hyvin ja niistä saatiin luotettavia tuloksia, jotka olivat linjassa aiemman koeajodatan kanssa. Kuvassa 12 on esitetty Kühni-kolonnin kerrosten korkeudet ja havainnollistettu kolonnin virtoja.



Kuva 12. Kühni-kolonnin kerrosten korkeudet sekä koeajojen virrat. [73, muokattu].

Uuttokoeajojen lopussa tehdyssä pidätyskokeessa (hold up) mitattiin liuotinfaasin pinnankorkeuden muutos kolonnin selkeytinosassa, kun syötöt suljettiin. Pinnankorkeuden muutoksen avulla laskettiin liuottimen tilavuus kolonnin sekoitusosassa kaavalla 4.

$$V_{2-MTHF} = \pi \times r^2 \times \Delta h \quad (4)$$

V_{2-MTHF} on liuottimen tilavuus (ml)

r on säde (cm)

Δh on korkeuden muutos (cm)

Pidätyskokeilla (hold up) saadut tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Pidätyskokeiden (hold up) tulokset.

Koe	Selkeyttimen halkaisija (cm)	Korkeuden muutos, Δh (cm)	Tilavuus, V (ml)
1	10	4,8	377,0
2	10	6,0	471,2
3	10	9,9	775,0
4	10	3,2	251,3
4b	10	3,0	235,6
5	10	4,2	329,9
5b	10	4,3	337,7
6	10	7,7	600,8

Taulukossa 9 on esitetty uuttokoeajojen datasta kootut tulokset. Taulukossa on esitetty liuottimen ja muurahaishapon vesiliuoksen virtausnopeudet. Liuottimen suhde syöttövirtaan (solvent to feed ratio, S/F) kertoo liuottimen käytöstä suhteessa syöttöön. Suhdeluvun avulla voidaan arvioida muun muassa liuottimen kulutuksen kustannuksia sekä aineensiirron tehokkuutta. Pidätyskyky kertoo prosentuaalisen liuottimen pidätyskyvyn kolonnin sekoitusosassa. Sekoitusnopeus kertoo kussakin koeajossa käytetyn sekoitusnopeuden. Muurahaishappopitoisuudet on esitetty raffinaatissa, ekstraktissa sekä syötössä. C1–C5 kertovat kolonnin muurahaishappopitoisuudet kunkin kokeen lopussa. Pitoisuuden tulee olla sitä korkeampi, mitä ylemmäs kolonnissa mennään. Vettä kevyempi liuotin pyrkii nousemaan kolonnissa ylöspäin, liuottaen muurahaishappoa mukaansa vesifaasista.

Taulukko 9. Uuttokoeajoissa kerätystä datasta kootut tulokset.

Koe	2-MTHF, kg/h	3 % HCOOH, kg/h	S/F	Hold up, %	Se-koi-tus, rpm	Muurahaishappopitoisuus, m-%							
						Raffi-naatti	C1	C2	C3	C4	C5	3 % HCOOH	Ekstrakti
1	12,2	14,0	0,9	6,4	100	0,01	0,03	0,11	0,28	0,64	1,77	3,09	3,75
2	12,1	14,0	0,9	8,0	125	0,004	0,01	0,03	0,09	0,31	1,31	3,02	3,68
3	12,2	14,1	0,9	13,1	150	0,003	0,01	0,01	0,05	0,15	1,32	3,02	3,49
4	8,6	10,6	0,8	4,3	100	0,04	0,08	0,20	0,45	0,83	1,65	2,47	3,32
4b	8,1	11,2	0,7	3,9	100	0,06	0,10	0,26	0,56	1,10	2,14	3,05	4,38
5	8,4	11,0	0,7	5,6	125	0,03	0,06	0,15	0,32	0,57	0,88	2,90	4,40
5b	8,4	11,0	0,8	5,7	125	0,02	0,04	0,12	0,40	0,67	1,83	3,03	4,16
6	8,2	11,1	0,8	10,2	150	0,01	0,04	0,10	0,27	0,66	1,80	2,90	4,20

2-MTHF = liuottimen syöttövirta

3 % HCOOH = vesiliuoksen syöttövirta

S/F = liuottimen suhde syöttövirtaan (solvent to feed ratio)

Hold up = pidätyskyky

9 Yhteenveto

Teollisuuden jätevirtojen hapot ovat arvokkaita kemikaaleja, joiden talteenotto on ympäristöstävällistä, mutta haastavaa. Kustannustehokkaalla talteenottomenetelmällä saavutettaisiin taloudellisia hyötyjä. Hiilidioksidin sähkökemiallisella pelkistyksellä ja hyötykäytöllä hiilidioksidipäästöjä voitaisiin pienentää. Sähkökemiallisella pelkistyksellä tuotetaan muurahaishapon vesiliuosta. Tällöinkin happo on saatava vesiliuoksesta talteen sen hyödyntämiseksi.

Kokeiden perusteella 2-metyylitetrahydrofuraani on toimiva liuotin muurahaishapolle. 2-MTHF on myrkyttömämpää kuin moni teollisuudessa käytetty perinteinen liuotin, minkä lisäksi sitä voidaan valmistaa uusiutuvista lähteistä. 2-MTHF:n toimivuutta muiden or-

gaanisten happojen liuottimena olisi syytä tutkia jatkokein. Haitallisempien ja fossiilista lähteistä olevien liuottimien korvaaminen 2-metyylitetrahydrofuraanilla johtaisi ympäristöhyötyihin sekä turvallisempiin työskentelyolosuhteisiin.

Muurahaishapon jakaantumiskertoimiksi tasapainokokeissa saatiin 1,4–1,8. Laskettujen jakaantumiskertoimien perusteella muurahaishappoa on suurempi pitoisuus orgaanisessa faasissa eli liuottimessa. Suurin jakaantumiskerroin saatiin tulokseksi laimeimman muurahaishappoliuoksen (1,4 m-%) tasapainokokeesta. Tasapainokokeiden tulosten perusteella päädyttiin suorittamaan uuttokoeajoja.

Parhaat uuttotulokset saatiin uusitulla koeajolla neljä, jossa ekstraktivirtaan saatiin suurin muurahaishappopitoisuus (4,4 m-%). Sekoitusnopeus oli 100 rpm, syötön virtausnopeus oli 11 kg/h ja liuottimen virtausnopeus oli 8 kg/h. Koeajoilla viisi (uusittu) ja kuusi saatiin myös ekstraktivirtaan yli neljän prosentin muurahaishappopitoisuus. Koeajossa neljä liuottimen ja syöttövirran suhteeksi saatiin 0,7, joka oli pienin uuttokokeissa saavutettu suhdeluku. Mitä pienempi suhdeluku on, sitä vähemmän liuotinta käytetään suhteessa syöttövirtaan. Pienellä liuottimen kulutuksella saavutetaan taloudellisia hyötyjä. Koeajoissa viisi ja kuusi suhdeluku oli 0,8. Pidätyskokeessa (hold up) suurin kolonnissa olevan liuottimen tilavuus saavutettiin koeajolla kolme (13 %).

Työssä suoritetuilla kokeilla saatiin lupaavia tuloksia muurahaishapon uuttamisesta laimeasta vesiliuoksesta. Tuotettua dataa voidaan hyödyntää teollisuusmittakaavaisten prosessien mallinnuksessa. Saatuja tuloksia voidaan hyödyntää myös tutkittaessa 2-metyylitetrahydrofuraanin sopivuutta liuottimeksi muille orgaanisille hapoille.

Lähteet

- 1 Talnikar, Vivek Digambar & Mahajan, Yogesh Shankar. 2014. Recovery of acids from dilute streams: A review of process technologies. *Korean J. Chem. Eng.* Vol. 31, s. 1720–1731.
- 2 Ramdin, Mahinder; Morrison, Andrew R. T.; de Groen, Mariette; van Haperen, Rien; de Kler, Robert; Irtem, Erdem; Laitinen, Antero T.; van den Broeke, Leo J. P.; Breugelmans, Tom; Trusler, J. P. Martin, de Jong, Wiebren & Vlugt, Thijs J. H. 2019. High-Pressure Electrochemical Reduction of CO₂ to Formic Acid/Formate: Effect of pH on the Downstream Separation Process and Economics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Vol. 58, s. 22718–22740.
- 3 Palvelut. 2019. Verkkoaineisto. VTT Oy. <<https://www.vtt.fi/palvelut>>. Luettu 26.2.2020.
- 4 Strategia. 2019. Verkkoaineisto. VTT Oy. <<https://www.vtt.fi/tietoa-meistä/strategia>>. Luettu 26.2.2020.
- 5 Tietoa meistä. 2019. Verkkoaineisto. VTT Oy. <<https://www.vtt.fi/tietoa-meistä>>. Luettu 26.2.2020.
- 6 Lopez, Alexander M. & Hestekin, Jamie A. 2013. Separation of organic acids from water using ionic liquid assisted electrodialysis. Verkkoaineisto. Science Direct <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613003213>>. Luettu 13.1.2020.
- 7 Quitmann, Hendrich; Fan, Rong & Czermak, Peter. 2014. Acidic Organic Compounds in Beverage, Food, and Feed Production. Teoksessa Zorn, Holger & Czermak, Peter (ed.). *Biotechnology of Food and Feed Additives*, s. 91–143. Berlin/Heidelberg: Springer.
- 8 Ricke, S. C. 2003. Perspectives on the Use of Organic Acids and Short Chain Fatty Acids as Antimicrobials. Verkkoaineisto. Science Direct. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032579119449985?via%3Dihub>>. Luettu 6.2.2020.
- 9 Mestarin vahva irtto. Verkkoaineisto. Lantmännen Agro. <<https://www.lantmannenagro.fi/tuotteet/rehunsailontaaineet/happosailontaaineet/mestarin-vahva-irtto-happosailontaaine/>>. Luettu 6.3.2020.
- 10 Biologiset rehunsäilöntäaineet. Helppo ja turvallinen tapa säilöä. Verkkoaineisto. Vilomix Finland Oy. <http://www.vilomix.fi/asiakaslehti-biologiset_rehunsailontaaineet>. Luettu 6.3.2020.

- 11 Acetic Acid. Verkkoaineisto. PubChem. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetic-acid>>. Luettu 6.3.2020.
- 12 Acrylic Acid. 2015. Verkkoaineisto. IHS Markit. <<https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-acrylic-acid-2015.html>>. Luettu 23.4.2020.
- 13 Acrylic Acid. Verkkoaineisto. PubChem. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acrylic-acid>>. Luettu 23.4.2020.
- 14 Formic Acid Market Size 2019 Competition by Manufacturers, Concentration Rate, Production Volume, Price. 2019. Verkkoaineisto. MarketWatch. <<https://www.marketwatch.com/press-release/formic-acid-market-size-2019-competition-by-manufacturers-concentration-rate-production-volume-price-2019-06-26>>. Luettu 16.3.2020.
- 15 Formic Acid. Verkkoaineisto. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/formic_acid>. Luettu 14.1.2020.
- 16 Baumann, Ivan & Westermann, Peter. 2016. Microbial Production of Short Chain Fatty Acids from Lignocellulosic Biomass: Current Processes and Market. Bio-Med Research International. Vol. 2016, s. 1–15.
- 17 Probionic Acid. Verkkoaineisto. PubChem. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propionic-acid>>. Luettu 16.3.2020.
- 18 Laitinen, Emmi. 2012. Eräiden pienimolekyylisten alifaattisten karboksyylihapojen valmistus. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto. JYX-julkaisuarkisto.
- 19 Krishna, Battula Savithra; Sarva, Gantala; Nikhilesh, Sai; Tarun, Besetty; Saibaba, K. V. Narayana & Gopinadh, R. 2018. Industrial production of lactic acid and its applications. International Journal of Biotech Research. Vol. 1, s. 42–54.
- 20 Lactic Acid. Verkkoaineisto. PubChem. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lactic-acid>>. Luettu 16.3.2020.
- 21 Baroi, N. G.; Baumann, I.; Westermann, I. & Gavala, H. N. 2015. Butyric acid fermentation from pretreated and hydrolysed wheat straw by an adapted Clostridium tyrobutyricum strain. Verkkoaineisto. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4554475/>>. Luettu 16.2.2020.
- 22 Laitinen, Antero. 2020. Manager, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 6.3.2020.

- 23 Mungma, Nuttakul; Kienberger, Merlene & Siebenhofer, Matthäus. 2019. Reactive Extraction of Lactic Acid, Formic Acid and Acetic Acid from Aqueous Solutions with Tri-n-octylamine/1-Octanol/n-Undecane. MDPI ChemEngineering. Vol. 43, s. 1–13.
- 24 Laskowski, Christine; Hayenga, Matthew & Castillo, Miguel. 1998. Acrylic Acid Production via the Catalytic Partial Oxidation of Propylene. Verkkoaineisto. <<http://www.owl.net.rice.edu/~ceng403/gr1498/AcrylicAcid>>. Luettu 23.4.2020.
- 25 Puwar, Akanksha & Jalan, Kashish. 2016. Production of Acrylic Acid. International Journal of Science and Research (IJSR). Vol. 7, s. 403–417.
- 26 Laitinen, Antero. 2020. Manager, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 22.4.2020.
- 27 Laakso, Taru. 2010. Hiilihydraateista bioteknisesti valmistettavat merkittävät teollisuuskemikaalit. Pro gradu -tutkielma. Jyväskylän yliopisto. JYX-julkaisuarkisto.
- 28 Reyhanitash, Ehsan; Brouwer, Thomas; Kersten, Sascha R.A.; van der Ham, A.G.J. & Schuur, Boelo. 2018. Liquid–liquid extraction-based process concepts for recovery of carboxylic acids from aqueous streams evaluated for dilute streams. Verkkoaineisto. Science Direct. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263876218303885>>. Luettu 13.1.2020.
- 29 McMurry, John. 2011. Fundamentals of Organic Chemistry. 7. painos. Belmont: Brooks/Cole.
- 30 Happojen ja emästen varastointi ja käsittely. 2000. Kemikaalineuvottelukunta, sosiaali- ja terveystieteiden ministeriö. Helsinki: Oy Edita Ab.
- 31 Vehmaanperä, Paula. 2012. Kiintokatalyytin käyttäminen perkarboksyylihapojen valmistuksessa. Kandidaatin työ. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. LUTpub-tietokanta.
- 32 Muurahaishappo. 2020. Verkkoaineisto. Työterveyslaitos. <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0485&p_version=2>. Luettu 17.3.2020.
- 33 Helmenstine, Anne Marie. 2019. Acid Dissociation Constant Definition: Ka. Verkkoaineisto. ThoughtCo. <<https://www.thoughtco.com/acid-dissociation-constant-definition-ka-606347>>. Luettu 17.1.2020.
- 34 Helmenstine, Anne Marie. 2019. pKa Definition in Chemistry. Verkkoaineisto. ThoughtCo. <<https://www.thoughtco.com/what-is-pka-in-chemistry-605521>>. Luettu 17.1.2020.

- 35 Hapot. Verkkoaineisto. Peda.net. <<https://peda.net/kotka/perusopetus/langinkosken-koulu/oppiaineet2/kemia/8-luokka-luonnos/tyl/hapot/hapot>>. Luettu 20.1.2020.
- 36 Behroozi, M.; Vahedpour, M. & Shardi Manaheji, M. 2018. Separation of Formic Acid from Aqueous Solutions by Liquid Extraction Technique at Different Temperatures. *Physical Chemistry Research*. Vol. 7, s. 201–215.
- 37 Kemiralla muurahaishappotuotantoa 30 vuotta. 2011. Verkkoaineisto. Kemira. <<https://www.kemira.com/fi/yritys/media/uutishuone/uutiset/kemiralla-muurahaishappotuotantoa-30-vuotta/>>. Luettu 20.1.2020.
- 38 Karppinen, Lassi. 2006. Muurahaishapon tuotantoa lisätään. Verkkoaineisto. Kaleva. <<https://www.kaleva.fi/uutiset/talous/muurahaishapon-tuotantoa-lisataan/94771/>>. Luettu 15.1.2020.
- 39 Suomalaisen muurahaishappotuotannon pioneeri. 2016. Verkkoaineisto. AIV. <<https://aiv.fi/uutinen/suomalaisen-muurahaishappotuotannon-pioneeri/>>. Luettu 20.1.2020.
- 40 Hapto-emäsreaktiot. Verkkoaineisto. Peda.net. <<https://peda.net/kemi/kemin-lyseon-lukio/oppiaineet2/kemia/k1ijek/arksto-ke-1/o1k22/kr2/her2>>. Luettu 17.1.2020.
- 41 Leino, Raili. 2011. Uusi menetelmä tuottaa vetyä halvalla muurahaishaposta. Verkkoaineisto. Tekniikka & Talous. <<https://www.tekniikkatalous.fi/uutiset/uusi-menetelma-tuottaa-vetya-halvalla-muurahaishaposta/673884a0-51e1-38bd-9c71-08a4536cf985>>. Luettu 15.1.2020.
- 42 García-Payo, M. C.; Rivier, C. A.; Marison, I. W. & von Stockar, U. 2001. Separation of binary mixtures by thermostatic sweeping gas membrane distillation. Experimental results with aqueous formic acid solutions. *Journal of Membrane Science*. Vol. 198, s. 197–210.
- 43 AIV-menetelmä. Suomalaisen rehunsäilönnän historiaa. 2020. Verkkoaineisto. AIV. <<https://aiv.fi/meista/historia/>>. Luettu 12.2.2020.
- 44 Kemira irtautuu muurahaishaposta - kuittaa 140 miljoonaa euroa. 2013. Verkkoaineisto. Talouselämä. <<https://www.talouselama.fi/uutiset/kemira-irtautuu-muurahaishaposta-kuittaa-140-miljoonaa-euroa/0ea395ca-cf03-315e-b84d-ca9bd17a3924>>. Luettu 20.1.2020.
- 45 Laitinen, Leena. 2014. Eastman Chemical Company ostaa Tamincon. *Kemia Uutiskirje*, 12/2014, s. 1–2.

- 46 Tuotanto käyntiin vaikean kautta. 2002. Verkkoaineisto. Tekniikka & Talous. <<https://www.tekniikkatalous.fi/uutiset/tuotanto-kayntiin-vaikean-kautta/7c7dbb44-a549-3ad0-b052-e2d4c507775e>>. Luettu 11.2.2020.
- 47 Yksikköoperaatiot ja teolliset prosessit. Verkkoaineisto. Aalto-yliopisto. <https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/122999/mod_folder/content/0/Yksikk%C3%B6operaatiot%20ja%20teolliset%20prosessit%20pruju%20090915.pdf?forcedownload=1>. Luettu 17.1.2020.
- 48 Kumpulainen, Tatu. 2009. Neste-nesteuuttolaitteen valinta. Kandidaatin työ. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. LUTpub-tietokanta.
- 49 Palomäki, Anna-Kaarina. 2014. Lääkeaineisiin ja rohdoksiin liittyvien tutkimuksellisten kokeellisten töiden kehittäminen lukion kemianopetukseen. Pro gradu -tutkielma. Helsingin yliopisto. HELDA-tietokanta.
- 50 Laitinen, Antero T.; Penttilä, Karri J. T.; Manninen, Mikko T.; Syrjänen, Jouni K.; Kaunisto, Juha M. & Murtomäki, Lasse S. 2019. Axial dispersion and CFD models for the extraction of levulinic acid from dilute aqueous solution in a Kühni column with 2-methyltetrahydrofuran solvent. Verkkoaineisto. Science Direct. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876219301765?via%3Dihub>>. Luettu 2.3.2020.
- 51 Bart, Hans-Jörg & Stevens, Geoffrey W. 2004. Solvent extraction equipment. Teoksessa Marcus, Yizhak; SenGupta, Arup K. & Marinsky, Jacob A. (ed.). Ion Exchange and Solvent Extraction. A series of Advances, s. 38–42. New York: Marcel Dekker, Inc
- 52 Orgaanisen kemian laboratoriotöiden yleisohje. 2007. Verkkoaineisto. Aalto yliopisto. <https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/180855/mod_resource/content/1/Yleisohje.pdf>. Luettu 18.3.2020.
- 53 Laitinen, Antero T.; Penttilä, Karri J. T. & Kaunisto, Juha M. 2016. Physical solvent extraction of levulinic acid from dilute aqueous solution with 2-methyltetrahydrofuran. Separation Science and Technology. Vol. 51, s. 465–473.
- 54 Brouwer, Thomas; Blahusiaka, Marek; Babicb, Katarina & Schuur, Boelo. 2017. Reactive extraction and recovery of levulinic acid, formic acid and furfural from aqueous solutions containing sulphuric acid. Verkkoaineisto. Science Direct. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616323486>>. Luettu 18.3.2020.
- 55 Laine, Krista. 2013. Vesiliukoisuus ja jakautumiskerroin. Teoksessa Rautio, Jarkko; Laine, Krista; Jarho, Pekka; Wallén, Erik; Vuorensola, Katariina; Wikberg, Tom & Lindeke, Björn. Farmaseuttisen kemian perusteet. 1. painos, s. 45–76. Kuopio: Farmasian opiskelijayhdistys Fortis ry.

- 56 KEMS448. Fysikaalisen kemian harjoitustyöt. Jakaantumislaki. Verkkoaineisto. Jyväskylän yliopisto. <<https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kems448/suomeksi/ohjeet/liuokset/jakaantumislaki>>. Luettu 18.3.2020.
- 57 Suikkanen, Tuomas. 2013. Biomassahydrolysaattien puhdistus uutolla. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. LUTpub-tietokanta.
- 58 Marti, Mustafa Esen. 2017. Recovery of Formic Acid by Reactive Extraction Using an Environmentally Friendly Solvent. Verkkoaineisto. ResearchGate. <https://www.researchgate.net/publication/314202376_RECOVERY_OF_FORMIC_ACID_BY_REACTIVE_EXTRACTION_USING_AN_ENVIRONMENTALLY_FRIENDLY_SOLVENT>. Luettu 18.3.2020.
- 59 Laitinen, Antero. 2020. Manager, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 29.1.2020.
- 60 Ropponen, Jarmo. 2020. Research Team Leader, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 16.4.2020.
- 61 Työohje. LLE mittaus vesi - orgaaninen happo - 2-metyylitetrahydrofuraani. 2020. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT Oy.
- 62 Experimental. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT Oy.
- 63 Liquid-Liquid Extraction Technology. 2018. Verkkoaineisto. Sulzer Ltd. <https://www.sulzer.com/-/media/files/products/separation-technology/liquid_liquid_extraction/brochures/liquid_liquid_extractiontechnology.ashx?la=en>. Luettu 2.3.2020.
- 64 Jauhiainen, Olli. 2020. Senior Research Engineer, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 9.4.2020.
- 65 Huotari, Marco. 2019. Kühni PI-kaavio. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT Oy.
- 66 2-Methyltetrahydrofuran. Verkkoaineisto. PubChem. <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7301>>. Luettu 2.3.2020.
- 67 Alcantara, Andres R. & de Maria, Pablo Dominguez. 2018. Recent Advances on the Use of 2-methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) in Biotransformations. Verkkoaineisto. Bentham Science. <<http://www.eurekaselect.com/164068/article>>. Luettu 2.3.2020.
- 68 Lehtinen, Sirpa. 2020. Research Technician, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 21.4.2020.

- 69 Laitinen, Antero. 2020. Manager, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 31.3.2020.
- 70 Kaunisto, Juha. 2020. Research Engineer, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 16.4.2020.
- 71 Jauhiainen, Olli. 2020. Senior Research Engineer, VTT Oy, Espoo. Keskustelu 14.4.2020.
- 72 Laitinen, Antero. 2020. Manager, VTT Oy, Espoo. Keskustelut 14.4. & 17.4.2020.
- 73 Laitinen, Antero. 2020. Formic Acid Table. Yrityksen sisäinen dokumentti. VTT Oy.

Tasapainokokeiden riskiarvio

VTT	Riskitarkastelu									
	pvm:	24.2.2020	Paikka:	Espoo						
	PROJEKTI:	Muurahaishapon uuttaminen (opinnäytetyö)								
	Työ:	Tasapainokokeet								
	Osallistajat:	Elina Aitta-aho								
	Hyväksyjä:	Juha Kaunisto, Research Engineer								
Yleistä toimeksiannosta	Tavoitteena on tutkia muurahaishapon uuttamista laimeista vesiliuoksista. Tasapainokokeiden avulla määritetään muurahaishapon jakaantumiskertoimia eri pitoisuuksien vesiliuoksissa 2-metyylitetrahydrofuraaniliuotimella.									
Yleistä työturvallisuudesta	Työturvallisuudesta huolehditaan vastuullisilla toimintatavoilla ja käyttämällä suojavälineitä (laboratoriotakki, suojalasit ja nitrilikkäsineet). Kyseessä on laboratoriomittakaavan työ. Laitteisto sijoitetaan vetokaappiin.									
kemikaaliturvallisuus	ATEX									
	Laitteet	Laite	Kemiaalikestävyyys	Lämpötilamittaus	Painemittaus	Mittaus3	Puhtaus	Toimenpiteet		
		Lasipalloreaktori								
		Lauda C 6 CS -lämmitin								
		Heidolph RZR 2102 -sekoitin								
	Materiaalit		Kemikaalinen kestävyys	Mekaaninen kestävyys						
		Letkut								
		Astiat								
		Suojaimet								
		Käsineet								
		ym								
	Kemikaalit	Aine	Määrä / kg	H-lausekkeet	P-Lausekkeet	HTTP 8h / mg/m³	Varoitusmerkit	Riskiluokka	Toimenpiteet, jolla riski pienennetään 3 tai pienempi	Uusi Riskiluokka
		Muurahaishappo	< 0,1	H226, H302, H314, H331, EUH071	P210, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P311, P305 + P351 + P338	5		3	Riskiä pienennetään käyttämällä suojavarusteita ja käsittelemällä muurahaishappoa vetokaapissa. Työ tehdään laboratoriomittakaavassa, joten käsiteltävät kemikaalimäärät ovat pieniä.	2
		2-Metyylitetrahydrofuraani	0,2	H225, H302, H315, H318, EUH019	P210, P240, P280, P302 + P352, P305 + P351 + P338, P313, P403 + P233	3,5		3	Riskiä pienennetään käyttämällä suojavarusteita (erityisesti suojalaseja) ja käsittelemällä 2-MTHF:a vetokaapissa. Työ tehdään laboratoriomittakaavassa, joten käsiteltävät kemikaalimäärät ovat pieniä.	2
	Tuote #1	Riskiluokan vaatimat toimenpiteet								
	Tuote #2	Riskiluokka								
	Jätteet	Toimenpiteet								
	Pesuaineet	Riski on niin pieni, että ei tarvita toimenpiteitä.								
	Kemialliset reaktiot	Toimenpiteitä ei välttämättä tarvita, tilannetta tulee seurata, jotta riski pysyy hallinnassa.								
	Fyysiset vaarat	On ryhdyttävä toimenpiteisiin riskin pienentämiseksi, ja ne tulee mitoittaa ja aikatauluttaa järkevästi.								
	Laitepesut	4. Merkittävä Riskin pienentämisen toimenpiteet ovat välttämättömiä ja ne tulee aloittaa nopeasti.								
	HUOM	5. Sietämätön Riskin poistamisen toimenpiteet tulee aloittaa heti, eikä työtä saa jatkaa ennen riskin pienentymistä.								
		Kaikki kokeellisessa työssä syntynyt jäte hävitetään vesipitoisena orgaanisena jätteenä.								

Uuttokoeajojen data

Seuraavassa on esitetty uuttokoeajoissa kerätty data (taulukot 1–8). Näytteenoton ajankohdat on korostettu taulukoihin vihreällä värillä. Näytteitä otettiin pääsääntöisesti kolme kertaa kunkin ajon aikana. Kahdella ensimmäisellä näytteenottokerralla otettiin näytteet vain ulostulovirroista. Viimeisellä näytteenottokerralla näytteet otettiin ulostulovirtojen lisäksi myös kolonnista.

Ensimmäisessä uuttokoeajossa sekoitusnopeus oli 100 rpm. Syöttöjen virtausnopeudet olivat vesifaasin osalta 14 kg/h ja liuotinfaasin osalta 12 kg/h. Ensimmäisessä koeajossa kerätty data on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Ensimmäisessä uuttokoeajossa kerätty data.

Aika	Syöttö (kg)		Ulostulo (kg)		Sekoitusnopeus (rpm)	Virtausnopeus (kg/h)		Virtausnopeus (kg/h)		Kolonnin lämpötila, ka (°C)	Syöttöpumput (ml/min)	
	Vesi	Liuotin	Vesi	Liuotin		Vesi, syöttö	Liuotin, syöttö	Vesi, ulostulo	Liuotin, ulostulo		Vesi	Liuotin
10:01	31,8	25,3	2,9	2,1	100					24,7	245	170
10:06	30,8	24,5	3,9	2,9	100	12,5	9,5	12,5	9,3		255	180
10:11	29,6	23,7	5,1	3,6	100	14,0	9,8	14,1	8,3	24,9	255	210
10:16	28,6	22,8	6,4	4,3	100	11,8	11,2	15,2	8,9		255	210
10:21	27,5	21,8	7,6	5,2	100	13,1	11,9	15,1	10,0	25,1	270	211
10:26	26,4	20,8	8,8	6,1	100	13,7	12,0	14,0	11,5		273	211
10:31	25,2	19,8	9,9	7,2	100	13,8	11,9	13,0	12,5		288	212
10:41	22,9	17,8	12,1	9,4	100	14,2	12,2	13,1	13,1	25,2	286	210
10:51	20,5	15,7	14,6	11,1	100	14,0	12,2	15,3	10,6		286	210
11:01	18,2	13,7	17,2	12,9	100	14,1	12,4	15,6	10,9	25,4	286	206
11:12	15,6	11,4	19,6	15,3	100	14,0	12,3	13,1	12,7		286	203
11:27	12,1	8,4	23,0	18,2	100	14,0	12,2	13,4	11,6	25,3	286	203

Toisessa uuttokoeajossa sekoitusnopeus oli 125 rpm. Syöttöjen virtausnopeudet olivat vesifaasin osalta 14 kg/h ja liuotinfaasin osalta 12 kg/h. Toisessa koeajossa kerätty data on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Toisessa uuttokoeajossa kerätty data.

Aika	Syöttö (kg)		Ulostulo (kg)		Sekoitusnopeus (rpm)	Virtausnopeus (kg/h)		Virtausnopeus (kg/h)		Kolonnin lämpötila, ka (°C)	Syöttöpumput (ml/min)	
	Vesi	Liutin	Vesi	Liutin		Vesi, syöttö	Liutin, syöttö	Vesi, ulostulo	Liutin, ulostulo		Vesi	Liutin
12:54	30,7	26,8	3,6	2,5	125					24,2	186	203
13:00	29,6	25,4	4,1	4,3	125	11,0	13,9	4,9	18,9		186	203
13:08	28,5	24,0	5,4	5,6	125	8,2	10,4	9,6	9,1		186	203
13:11	28,1	23,4	5,8	6,2	125	9,2	11,9	8,5	12,3	24,2	200	203
13:19	26,8	21,8	6,9	7,9	125	9,8	12,0	8,4	13,0		230	203
13:23	26,0	21,0	7,7	8,7	125	11,0	12,5	11,0	12,0		260	203
13:27	25,2	20,2	8,6	9,4	125	12,5	11,9	14,3	9,9	24,5	290	203
13:33	23,8	18,9	10,3	10,3	125	14,3	12,5	16,6	9,8		286	200
13:41	21,9	17,3	12,3	11,8	125	14,2	12,3	14,9	11,2		284	197
13:48	20,2	15,9	13,8	13,3	125	14,3	12,4	13,3	12,4	24,7	280	190
13:57	18,1	14,1	15,9	15,0	125	14,0	11,9	14,0	11,4		280	191
14:08	15,5	11,8	18,7	16,9	125	14,0	12,2	15,2	10,6	24,9	280	190
14:15	13,9	10,4	20,4	18,2	125	14,0	12,3	14,6	11,1		280	186
14:25	11,6	8,4	22,6	20,3	125	14,0	12,3	13,1	12,4	24,7	281	182
14:35	9,2	6,3	25,1	22,5	125	14,0	12,3	15,3	13,0		281	178
14:54	4,8	2,5	29,3	25,6	125	14,0	12,2	13,3	9,9	24,8	281	178

Kolmannessa uuttokoeajossa sekoitusnopeus oli 150 rpm. Syöttöjen virtausnopeudet olivat vesifaasin osalta 14 kg/h ja liuotinfasin osalta noin 12 kg/h. Kolmannessa koeajossa kerätty data on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Kolmannessa uuttokoeajossa kerätty data.

Aika	Syöttö (kg)		Ulostulo (kg)		Sekoitusnopeus (rpm)	Virtausnopeus (kg/h)		Virtausnopeus (kg/h)		Kolonnin lämpötila, ka (°C)	Syöttöpumput (ml/min)	
	Vesi	Liutin	Vesi	Liutin		Vesi, syöttö	Liutin, syöttö	Vesi, ulostulo	Liutin, ulostulo		Vesi	Liutin
7:40	31,2	28,2	1,9	1,7	150						281	178
7:48	29,3	26,9	4,6	2,2	150	14,3	9,4	20,6	3,6		281	178
7:55	27,7	25,8	6,8	2,8	150	14,2	9,3	18,9	4,9		281	178
8:05	25,3	24,3	8,6	4,8	150	14,1	9,4	10,7	12,3	25,3	281	200
8:12	23,7	23,1	10,7	5,7	150	14,2	10,3	17,3	7,4		281	200
8:18	22,3	22,0	12,3	6,5	150	14,1	10,8	16,6	8,4	25,4	281	200
8:24	20,8	20,9	13,6	7,7	150	14,2	10,9	13,3	11,7		281	210
8:31	19,2	19,6	15,3	9,0	150	14,2	11,5	14,0	11,5	25,3	281	210
8:37	17,8	18,4	16,8	10,1	150	14,1	11,7	15,0	10,8		281	210
8:43	16,4	17,2	18,3	11,2	150	14,1	11,8	15,1	11,0	25,4	281	214
8:50	14,7	15,8	19,9	12,6	150	14,2	12,1	14,2	12,0		281	214
8:56	13,3	14,6	21,3	13,8	150	14,1	12,3	13,7	12,0	25,2	281	214
9:02	11,9	13,3	22,8	15,0	150	14,1	12,4	14,9	11,6		281	214
9:07	10,7	12,3	24,0	15,9	150	14,2	12,7	14,9	11,1	25,3	281	214
9:12	9,5	11,2	25,3	16,9	150	14,2	12,9	14,6	12,3		281	208
9:18	8,1	9,9	26,7	18,2	150	14,0	12,7	14,0	12,6	25,2	281	208

Neljännessä uuttokoeajossa sekoitusnopeus oli 100 rpm. Syöttöjen virtausnopeudet olivat vesifaasin osalta 11 kg/h ja liuotinhaasin osalta 8 kg/h. Neljännessä kokeessa jouduttiin laskemaan kolonnin nestepintaa ulostulovirtoja nostamalla ensimmäiset 20 minuuttia, jotta saatiin faasiraja näkyviin kolonnin selkeytinosaan. Lisäksi ulostulevan vesifaasin säiliö jouduttiin vaihtamaan koeajon loppupuolella (ajassa 14:11). Neljännessä koeajossa kerätty data on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Neljännessä uuttokoeajossa kerätty data.

Aika	Syöttö (kg)		Ulostulo (kg)		Sekoitusnopeus (rpm)	Virtausnopeus (kg/h)		Virtausnopeus (kg/h)		Kolonnin lämpötila, ka (°C)	Syöttöpumput (ml/min)	
	Vesi	Liuotin	Vesi	Liuotin		Vesi, syöttö	Liuotin, syöttö	Vesi, ulostulo	Liuotin, ulostulo		Vesi	Liuotin
12:48	23,1	25,5			100						200	170
12:50	22,8	25,7			100	8,5	-4,9	-	-		200	170
12:53	22,5	25,5			100	5,7	2,3	-	-		200	170
12:56	22,0	24,8			100	11,0	15,2	-	-		200	170
13:00	21,4	24,2			100	8,9	9,3	-	-		200	170
13:05	20,6	23,4			100	9,2	9,5	-	-	26,4	200	170
13:09	20,0	22,8			100	8,9	8,9	-	-		200	160
13:12	19,6	22,3	13,4	3,5	100	9,1	9,0	267,8	70,0		230	160
13:15	19,0	21,9	13,8	4,1	100	10,4	8,7	8,4	11,0	25,7	230	160
13:22	17,8	20,8	14,9	5,2	100	10,5	9,0	9,0	9,9		233	155
13:30	16,4	19,7	16,1	6,4	100	10,5	8,7	9,7	9,3		233	155
13:40	14,7	18,2	18,0	7,8	100	10,5	8,8	11,1	8,3		233	150
13:50	12,9	16,8	19,9	9,1	100	10,5	8,8	11,3	7,9	25,1	233	145
14:00	11,2	15,3	21,7	10,4	100	10,4	8,6	11,1	7,7		235	135
14:11	9,2	13,8	23,7	11,9	100	10,5	8,2	10,5	7,9		240	135
14:30	5,8	11,2	5,4	14,2	100	10,7	8,3	-57,6	7,3	25,0	240	135
14:43	3,5	9,3	7,8	15,9	100	10,9	8,7	10,8	8,0		240	135

Viidennessä uuttokoeajossa sekoitusnopeus oli 125 rpm. Syöttöjen virtausnopeudet olivat vesifaasin osalta 11 kg/h ja liuotinhaasin osalta 8 kg/h. Viidennessä koeajossa kerätty data on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Viidennessä uuttokoeajossa kerätty data.

Aika	Syöttö (kg)		Ulostulo (kg)		Sekoitusnopeus (rpm)	Virtausnopeus (kg/h)		Virtausnopeus (kg/h)		Kolonnin lämpötila, ka (°C)	Syöttöpumput (ml/min)	
	Vesi	Liutin	Vesi	Liutin		Vesi, syöttö	Liutin, syöttö	Vesi, ulostulo	Liutin, ulostulo		Vesi	Liutin
13:40	30,2	25,3	2,7	2,2	125					24,6	240	135
14:01	26,0	22,9	6,6	4,6	125	12,0	6,9	11,1	6,9	25,4	240	135
14:06	25,0	22,3	7,6	5,2	125	12,0	7,4	12,3	6,9		235	135
14:10	24,2	21,8	8,4	5,7	125	11,8	7,4	12,5	6,8		230	140
14:16	23,1	21,0	9,7	6,3	125	11,6	7,7	12,4	6,9	25,5	230	140
14:24	21,6	20,0	11,3	7,3	125	11,3	8,1	12,0	7,3		225	145
14:35	19,5	18,4	13,5	8,7	125	11,3	8,3	12,3	7,4		225	145
14:53	16,2	15,9	16,5	11,5	125	11,1	8,5	10,0	9,5		225	140
15:00	14,9	14,9	17,9	12,5	125	11,2	8,5	11,3	8,2	25,3	225	130
15:15	12,1	12,9	20,6	14,4	125	11,0	8,0	11,1	7,7	25,2	225	130
15:21	11,0	12,1	22,2	14,7	125	11,0	8,1	15,7	3,5		225	130
15:40	9,4	7,5	25,7	17,1	125	4,9	14,4	11,1	7,5	25,1	225	130

Kuudennessa uuttokoeajossa sekoitusnopeus oli 150 rpm. Syöttöjen virtausnopeudet olivat vesifaasin osalta 11 kg/h ja liutinfasiin osalta 8 kg/h. Kuudennessa koeajossa kerätty data on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Kuudennessa uuttokoeajossa kerätty data.

Aika	Syöttö (kg)		Ulostulo (kg)		Sekoitusnopeus (rpm)	Virtausnopeus (kg/h)		Virtausnopeus (kg/h)		Kolonnin lämpötila, ka (°C)	Syöttöpumput (ml/min)	
	Vesi	Liutin	Vesi	Liutin		Vesi, syöttö	Liutin, syöttö	Vesi, ulostulo	Liutin, ulostulo		Vesi	Liutin
9:53	33,5	25,9	3,4	1,8	150						225	130
9:59	32,3	25,2	4,7	2,5	150	12,0	6,6	12,3	6,1		225	130
10:08	30,6	24,2	6,7	3,2	150	11,7	6,6	13,5	4,7	25,0	220	135
10:14	29,4	23,5	8,0	3,7	150	11,6	7,0	12,8	5,7		215	140
10:21	28,1	22,7	9,4	4,4	150	11,2	7,3	12,3	6,1	25,1	213	145
10:29	26,6	21,6	11,0	5,4	150	11,1	7,7	11,8	7,0		212	150
10:39	24,8	20,3	13,0	6,7	150	11,1	8,1	12,0	7,8	25,2	211	148
10:49	22,9	18,9	14,9	7,9	150	11,0	8,4	11,5	7,1		212	145
10:59	21,1	17,5	16,7	9,2	150	11,0	8,3	10,9	8,3	25,2	212	143
11:09	19,3	16,1	18,6	10,5	150	11,0	8,3	11,5	7,8	25,2	211	140
11:19	17,5	14,7	20,5	11,7	150	10,9	8,3	11,5	7,0		212	138
11:29	15,6	13,4	22,4	13,0	150	11,0	8,3	11,3	7,7	25,1	212	135
11:39	13,8	12,0	24,2	14,4	150	10,9	8,3	10,7	8,2		213	130
11:49	12,0	10,6	26,2	15,5	150	11,0	8,2	12,0	6,7		213	127
12:01	9,8	9,0	28,3	16,9	150	11,0	8,0	10,7	6,9	25,1	213	127

Neljäs ja viides koeajo uusittiin tulosten epävarmuuden vuoksi. Neljännen koeajon uusinnassa kerätty data on esitetty taulukossa 7. Uusitun koeajon sekoitus- ja virtausnopeudet olivat samat kuin alkuperäisessä neljännessä koeajossa (sekoitusnopeus 100 rpm, vesifaasin syöttö 11 kg/h ja liuottimen syöttö 8 kg/h). Kolonninäytteet on otettu uusintakoeajossa hitaammin ja niiden ottoajankohdat on korostettu taulukkoon oranssilla.

Taulukko 7. Neljännen koeajon uusinnassa kerätty data.

Aika	Syöttö (kg)		Ulostulo (kg)		Sekoitusnopeus (rpm)	Virtausnopeus (kg/h)		Virtausnopeus (kg/h)		Kolonnin lämpötila, ka (°C)	Syöttöpumput (ml/min)	
	Vesi	Liuotin	Vesi	Liuotin		Vesi, syöttö	Liuotin, syöttö	Vesi, ulostulo	Liuotin, ulostulo		Vesi	Liuotin
10:35	27,7	27,6	2,1	1,9	100	-276,7	-276	20,55	19	24,4		170
10:43	27,1	26,0	2,8	3,0	100	4,4	11,9	5,2	8,2	24,2	200	170
10:49	26,1	25,2	3,5	4,0	100	9,9	8,1	7,2	10,2	24,5	200	170
10:55	25,2	24,4	4,6	4,6	100	9,4	7,8	11,7	5,5	24,7	200	170
11:02	24,0	23,5	6,0	5,3	100	9,8	8,0	11,7	6,2	24,7	200	170
11:06	23,2	22,9	6,8	5,9	100	11,9	9,7	12,5	9,0	24,8	210	170
11:19	21,0	21,1	9,0	7,7	100	10,3	8,1	9,9	8,3	24,8	210	160
11:25	19,9	20,3	10,1	8,5	100	11,2	8,4	10,9	8,7	24,8	210	160
11:33	18,6	19,3	11,4	9,5	100	9,7	7,3	9,9	7,0	24,9	240	160
11:43	16,6	17,9	13,6	10,7	100	12,0	8,3	13,0	7,4	25,0	235	160
11:50	15,2	17,0	15,2	11,4	100	11,5	7,9	14,0	5,7	25,1	235	160
12:00	13,3	15,6	17,3	12,6	100	11,9	8,3	12,6	7,5	25,1	235	160
12:10	11,3	14,2	19,2	14,0	100	11,6	8,3	11,1	8,2	25,0	235	160
12:17	9,9	13,2	20,5	15,0	100	12,0	8,7	11,8	8,7	25,0	235	160
12:22	9,0	12,6	21,4	15,7	100	10,6	7,7	10,9	8,4	25,0	230	155
12:30	7,4	11,4	23,2	16,7	100	12,3	9,0	12,9	7,44	24,9	230	155
12:37	6,0	10,3	24,6	17,6	100	11,8	8,8	12,8	7,8	25,0	220	145
12:42	5,3	9,8	25,7	18,1	100	9,3	6,8	12,7	5,6	25,0	210	135
12:50	3,8	8,7	27,0	19,1	100	11,3	8,4	9,9	7,9	24,9	215	140
12:57	2,5	7,7	28,2	20,0	100	10,5	7,9	10,0	7,6	24,9	215	140
13:02	1,7	7,1	29,0	20,6	100	10,6	8,0	9,6	7,3	25,0	215	140

Viidennen koeajon uusinnassa kerätty data on esitetty taulukossa 8. Uusitun koeajon sekoitus- ja virtausnopeudet olivat samat kuin alkuperäisessä viidennessä koeajossa (sekoitusnopeus 125 rpm, vesifaasin syöttö 11 kg/h ja liuottimen syöttö 8 kg/h). Kolonninäytteet on otettu uusintakoeajossa hitaammin ja niiden ottoajankohdat on korostettu taulukkoon oranssilla.

Taulukko 8. Viidennen koeajon uusinnassa kerätty data.

Aika	Syöttö (kg)		Ulostulo (kg)		Sekoitusnopeus (rpm)	Virtausnopeus (kg/h)		Virtausnopeus (kg/h)		Kolonnin lämpötila, ka (°C)	Syöttöpumput (ml/min)	
	Vesi	Liutin	Vesi	Liutin		Vesi, syöttö	Liutin, syöttö	Vesi, ulostulo	Liutin, ulostulo		Vesi	Liutin
9:58	28,8	29,0	2,1	2,8	125					25,1	225	140
10:03	27,8	28,4	3,6	3,1	125	12,3	7,4	18,7	4,1	25,2	225	140
10:10	26,5	27,6	4,7	3,8	125	11,1	6,7	9,5	6,2	25,1	225	140
10:18	25,1	26,7	6,4	4,5	125	10,8	7,0	12,4	5,1	25,1	225	150
10:25	23,7	25,8	8,0	5,2	125	11,7	7,8	13,6	5,9	25,2	225	150
10:33	22,2	24,7	9,5	6,2	125	11,1	7,5	11,2	7,3	25,1	220	150
10:40	21,0	23,9	10,6	7,2	125	10,8	7,6	9,9	8,3	25,1	220	150
10:45	20,1	23,2	11,6	7,7	125	10,6	7,4	11,3	6,7	25,2	220	150
10:52	18,7	22,3	13,1	8,5	125	11,6	8,3	13,1	6,7	25,1	220	150
10:58	17,6	21,5	14,3	9,2	125	11,1	8,0	12,3	6,8	25,2	220	150
11:04	16,5	20,7	15,4	9,9	125	11,0	8,1	11,4	7,5	25,2	220	150
11:10	15,4	19,9	16,6	10,7	125	11,0	8,2	11,5	7,7	25,1	220	150
11:18	14,0	18,8	18,1	11,7	125	10,9	8,1	10,9	7,6	25,2	220	150
11:24	12,9	17,9	19,1	12,5	125	11,1	8,7	10,6	8,5	25,1	220	150
11:30	11,8	17,0	20,2	13,4	125	11,1	8,7	11,3	8,4	25,1	220	150
11:34	11,0	16,5	21,0	13,9	125	11,0	8,5	11,1	8,3	25,1	220	150
11:38	10,3	15,9	21,7	14,5	125	10,9	8,6	11,0	8,3	25,1	220	150
11:44	9,2	15,0	22,9	15,3	125	11,6	9,2	12,0	8,6	25,1	220	145
11:50	8,1	14,2	24,0	16,1	125	10,4	7,9	10,5	7,6	25,1	220	145
11:56	7,0	13,3	25,1	16,9	125	11,3	8,7	11,5	8,4	25,1	220	145
12:02	5,9	12,5	26,1	17,7	125	10,7	8,3	10,3	7,5	25,1	220	145
12:06	5,2	11,9	26,9	18,2	125	10,8	8,4	11,0	7,5	25,1	220	145
12:13	3,9	10,9	28,1	19,1	125	11,0	8,6	10,8	7,8	25,1	220	145

Uttokoeajojen näytteiden happopitoisuuden titraustulokset

Seuraavassa on esitetty uuttokoeajonäytteiden happopitoisuuden titraustulokset. L-sarjan näytteet ovat ekstraktivirrasta ja H-sarjan näytteet ovat raffinaattivirrasta. C-sarjojen näytteet ovat kolonnista. Tulostaulukoissa on esitetty titrausanalyysiin punnittujen ioni-vaihdetun veden ja näytteen määrät sekä titraustuloksena saatu titrantin kulutus ekvivalenttipisteessä (EP). Tulosten avulla on laskettu muurahaishapon massa ja massaprosentti näytteessä. Taulukossa 1 on esitetty 0,1-molaarisella natriumhydroksidilla titrattujen näytteiden tulokset.

Taulukko 1. Uttokoeajojen titraustulokset 0,1 M natriumhydroksidilla.

Näyte	Vesi, g	Näyte, mg	EP, ml	Muurahaishappo, mg	Muurahaishappo, m-%
Koe1 L1	30,2	569,0	4,7	21,5	3,77
Koe1 L2	30,5	580,4	4,7	21,8	3,76
Koe1 L3	30,2	604,8	4,9	22,7	3,75
Koe2 syöttö a	30,4	685,3	4,9	20,7	3,02
Koe2 syöttö b	30,2	771,4	5,1	23,0	3,01
Koe2 L1a	32,6	625,8	5,0	23,0	3,70
Koe2 L1b	30,0	570,2	4,7	21,8	3,83
Koe2 L2	30,1	567,1	4,6	21,4	3,77
Koe2 L3	31,6	570,2	4,6	21,0	3,68
Koe3 syöttö	30,0	747,9	4,9	22,6	3,02
Koe3 L1	30,0	640,5	5,5	25,2	3,94
Koe3 L2	32,1	583,1	4,8	21,9	3,76
Koe3 L3		543,2	4,1	19,0	3,49
Koe1 C4	31,7	1778,1	2,5	11,4	0,64
Koe4 C4	30,1	1822,4	3,3	15,1	0,83
Koe6 C4	31,1	1815,9	2,6	12,1	0,66
Koe1 C5	30,4	1051,6	4,0	18,6	1,77
Koe2 C5	30,8	1010,1	2,9	13,3	1,31
Koe3 C5	30,0	1054,9	3,0	13,9	1,32
Koe4 C5	30,9	1029,8	3,7	17,0	1,65
Koe5 C5	31,6	1062,7	2,0	9,3	0,88
Koe5 C5b	33,6	2054,9	3,9	18,1	0,88
Koe6 C5	30,5	1040,9	4,1	18,8	1,80

Oletettujen laimeampien happopitoisuuksien titraamisessa käytettiin 0,01-molaarista natriumhydroksidia. Taulukossa 2 on esitetty 0,01 M NaOH:lla titrattujen näytteiden tulokset.

Taulukko 2. Uuttokoeajojen titraustulokset 0,01 M natriumhydroksidilla.

Näyte	Vesi, g	Näyte, mg	EP, ml	Muurahaishappo, mg	Muurahaishappo, m-%
Koe1 H1a	31,8	2906,6	1,0	0,5	0,016
Koe1 H1b	31,0	4534,6	1,8	0,8	0,018
Koe1 H2	30,3	4593,2	1,8	0,8	0,018
Koe1 H3	31,5	5017,6	1,5	0,7	0,014
Koe2 H1	31,4	5237,1	0,4	0,2	0,004
Koe2 H2	30,7	4484,1	0,4	0,2	0,004
Koe2 H3	31,2	5235,9	0,4	0,2	0,004
Koe3 H1	31,6	4618,6	0,6	0,3	0,006
Koe3 H2	30,1	4567,5	0,3	0,2	0,003
Koe3 H3	30,2	4612,7	0,3	0,1	0,003
Koe4 H1	32,0	4571,8	4,6	2,1	0,046
Koe4 H2	30,9	4498,8	3,9	1,8	0,040
Koe5 H1	30,3	4510,0	2,8	1,3	0,029
Koe5 H2	30,2	4506,6	3,0	1,4	0,031
Koe5 H3	31,0	4519,5	2,5	1,2	0,026
Koe6 H1	29,9	4520,5	1,5	0,7	0,016
Koe6 H2	29,8	4549,5	1,2	0,6	0,012
Koe6 H3	30,3	4518,6	1,2	0,5	0,012
Koe1 C1	30,0	4590,5	3,1	1,4	0,031
Koe2 C1	30,2	4715,1	0,9	0,4	0,009
Koe3 C1	30,1	4533,1	0,5	0,2	0,005
Koe4 C1	32,0	4804,1	8,3	3,8	0,079
Koe5 C1	30,2	4526,1	6,1	2,8	0,062
Koe6 C1	30,7	4549,5	4,0	1,8	0,040
Koe1 C2	30,1	542,4	1,2	0,6	0,105
Koe2 C2	30,4	762,5	0,5	0,2	0,031
Koe3 C2	30,3	5013,5	1,3	0,6	0,012
Koe4 C2	30,1	550,9	2,4	1,1	0,204
Koe5 C2	30,1	1023,5	3,3	1,5	0,148
Koe6 C2	30,0	507,6	1,1	0,5	0,097
Koe1 C3	30,0	266,8	1,6	0,7	0,276
Koe2 C3	30,0	354,0	0,7	0,3	0,093
Koe3 C3	30,1	338,8	0,4	0,2	0,054
Koe4 C3	30,1	279,7	2,7	1,3	0,448
Koe5 C3	30,1	539,5	3,7	1,7	0,319
Koe6 C3	30,0	263,0	1,5	0,7	0,265
Koe1 C4	30,0	182,2	2,8	1,3	0,704
Koe2 C4	30,1	230,9	1,5	0,7	0,306
Koe3 C4	30,0	2110,3	6,9	3,2	0,152
Koe4 C4	30,1	186,4	3,6	1,7	0,889
Koe5 C4	30,5	355,0	4,4	2,0	0,574
Koe6 C4	30,1	170,1	2,8	1,3	0,753

Taulukossa 3 on esitetty uusittujen uuttokoeajojen näytteiden happopitoisuuden titraustulokset 0,1 M NaOH:lla.

Taulukko 3. Uusittujen uuttokoeajojen titraustulokset 0,1 M natriumhydroksidilla.

Näyte	Vesi, g	Näyte, mg	EP, ml	Muurahaishappo, mg	Muurahaishappo, m-%
Koe4b syöttö	30,1	706,8	4,7	21,6	3,050
Koe4b L1	30,0	598,4	5,9	27,3	4,570
Koe4b L2	30,0	586,0	5,6	25,9	4,410
Koe4b L3	30,0	617,2	5,9	27,0	4,380
Koe4b C3	30,1	2110,9	2,6	11,8	0,560
Koe4b C4	30,0	1344,7	3,2	14,8	1,100
Koe4b C5	30,0	1502,0	7,0	32,1	2,140
Koe5b syöttö	31,0	714,5	4,7	21,6	3,030
Koe5b L1	30,1	536,4	5,2	24,1	4,500
Koe5b L2	30,1	537,8	5,0	22,9	4,260
Koe5b L3	30,0	555,1	5,0	23,1	4,160
Koe5b C4	30,0	1515,1	2,2	10,1	0,670
Koe5b C5	30,0	1290,2	5,1	23,7	1,830

Taulukossa 4 on esitetty uusittujen uuttokoeajojen näytteiden happopitoisuuden titraustulokset 0,01 M NaOH:lla.

Taulukko 4. Uusittujen uuttokoeajojen titraustulokset 0,01 M natriumhydroksidilla.

Näyte	Vesi, g	Näyte, mg	EP, ml	Muurahaishappo, mg	Muurahaishappo, m-%
Koe4b H1	30,1	4666,0	1,7	0,8	0,017
Koe4b H1b	30,0	3729,8	5,3	2,4	0,065
Koe4b H2	30,0	4972,8	5,4	2,5	0,050
Koe4b H2b	30,0	4086,4	5,4	2,5	0,061
Koe4b H3	30,0	4825,6	6,2	2,9	0,059
Koe4b H3b	30,1	4246,2	5,7	2,6	0,062
Koe4b C1	29,9	2083,9	4,6	2,1	0,102
Koe4b C2	30,0	508,7	2,9	1,3	0,263
Koe5b H1	30,7	4606,2	3,3	1,5	0,033
Koe5b H2	30,0	4799,2	2,3	1,0	0,022
Koe5b H3	30,0	4806,4	1,8	0,8	0,017
Koe5b C1	30,1	2323,9	1,8	0,8	0,037
Koe5b C2	30,1	378,3	1,0	0,5	0,120
Koe5b C3	30,0	325,9	2,1	1,0	0,299