



Natriumkloraattitehtaan apukemikaalien syötön optimointi

Hans Lindberg

OPINNÄYTETYÖ
Helmikuu 2021

Biotuote- ja prosessitekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikka

HANS LINDBERG:

Natriumkloraattitehtaan apukemikaalien syötön optimointi

Opinnäytetyö 41 sivua, joista liitteitä 4 sivua
Helmikuu 2021

Natriumkloraatin valmistusprosessissa, joka on elektrokemiallinen tuotantoprosessi, käytetään apukemikaaleina neljää kemikaalia, jotka ovat lipeä, suolahappo, vetyperoksidi ja natriumdikromaatti. Näiden kemikaalien avulla luodaan tuotannon eri prosessivaiheille otolliset olosuhteet, kuten oikeat pH-tasapainot, ja näin ollen natriumkloraatin muodostus ja muut reaktiot tapahtuvat halutulla tavalla.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli perehtyä edellä mainittujen kemikaalien vaikutukseen tuotantoprosessissa ja tutkia mahdollisia pullonkaulakohtia kokonaisprosessissa, jossa niiden syöttöä voidaan parantaa ja niiden kulutusta vähentää. Kemikaalikulutusten vähentämisellä ja ainevirtojen optimoinnilla voidaan parantaa tuotannon tehokkuutta, prosessiliuosten tasalaatuisuutta, vähentää ympäristöriskejä ja kasvattaa tehtaan kilpailukykyä.

Tehtaassa vallitsevia pH-arvoja tutkittiin automaatiojärjestelmästä noudetun datan ja eri mittausarvojen perusteella. Tutkimuksessa havaittiin, että pH oli paikoin korkealla tasolla, mikä aiheuttaa esimerkiksi liikaa lipeänkulutusta. Korkeat pitoisuudet lipeää prosessiliuoksissa lisäävät myös suolahapon kulutusta, sillä tämä kasvanut alkalisuus joudutaan neutralisoimaan suolahapolla prosessin elektrolyysivaiheessa. Laskelmien ja data-analytiikan perusteella havaittiin, että kemikaalien (suolahappo ja lipeä) säästöpotentiaali on merkittävä. Säästötoimissa avainasemassa ovat automaattisäätimien ja -piirien ja pH-anturien toimintavarmuus ja oikeat säädöt yhdessä eri virtausten mahdollisimman luonnollisen yhdistymisen kanssa niin, että virtaukset eivät häiritse toisiaan esimerkiksi turbulenssin ja paine-erojen takia.

Opinnäytetyö sisälsi lisäksi salassa pidettävää materiaalia ja se on poistettu tästä raportista.

Asiasanat: prosessi, kemianteekniikka, pH, optimointi, natriumkloraatti, elektrolyysi, lipeä, suolahappo

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Bioproduct and process engineering

HANS LINDBERG:
Optimization of Chemical Feeds at Sodium Chlorate Plant

Bachelor's thesis 41 pages, appendices 4 pages
February 2021

In the manufacturing process of sodium chlorate, which is an electrochemical production process, four chemicals are used as auxiliary chemicals, which are lye, hydrochloric acid, hydrogen peroxide and sodium dichromate. These chemicals are used to create favorable conditions for the various process steps of production, such as the correct pH equilibria and thus the formation of sodium chlorate and other reactions take place as desired.

The purpose of this work is to get acquainted with the effect of the above-mentioned chemicals in the production process and to study possible nodes in the overall process, where their feed can be improved and their consumption can be reduced. By reducing chemical consumption and optimizing material flows, production efficiency and the uniformity of process solutions can be improved. Also environmental risks can be reduced and the plant's economic competitiveness can be increased.

Examining the pH values prevailing in the factory on the basis of the data retrieved from the automation system and various measured values, it was found that the pH is at a high level in some steps of the process and thus causes, for example, excessive lye consumption. High concentration of lye in the process solutions also increase the consumption of hydrochloric acid, as this increased alkalinity needs to be neutralized with hydrochloric acid in the electrolysis step of the process. Based on the calculations and data analysis, it was found that the savings potential of chemicals (hydrochloric acid and lye) is remarkable. The key to saving is the reliability and adjustments of automatic controllers and circuits, and pH sensors together with the most natural possible combination of different flows, so that the flows do not interfere with each other due to, for example, turbulence and pressure differences.

This thesis work also contained confidential material and they were removed from this report.

Key words: process, chemical engineering, pH, optimization, sodium chlorate, electrolysis, lye, hydrochloric acid

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	KEMIRA JA TUOTANTOPROSESSIN KUVAUS.....	7
	2.1 Kemira lyhyesti.....	7
	2.2 Tuotantoprosessin kuvaus	7
	2.2.1 Elektrolyysi	9
	2.2.2 Kiteytys.....	12
	2.2.3 Kuivaus.....	13
	2.3 Kemikaalien käyttö ja niiden vaikutus prosessiin	15
	2.3.1 Natriumhydroksidi.....	15
	2.3.2 Suolahappo	17
	2.3.3 Vetyperoksidi.....	18
	2.3.4 Natriumdikromaatti	18
3	TYÖN SUORITUS	20
	3.1 Tiedonhankinta.....	20
	3.2 Kokeet ja datan käsittely	20
	3.3 Tutkittavien ongelmien pohtiminen.....	21
4	TIETOJEN KÄSITTELY JA TULOKSET	22
	4.1 Suolahappo.....	22
	4.1.1 TIII-3.....	23
	4.1.2 TIII-4.....	23
	4.1.3 Suolahapon syötön optimointi	24
	4.2 Lipeä	25
	4.2.1 Alkaloinnin tarkastelu.....	26
	4.2.2 Alkaloinnin optimointi.....	27
	4.2.3 Vetytornien tarkastelu.....	29
	4.2.4 Vetytornien optimointi	31
	4.2.5 TIII-3.....	32
	4.2.6 TIII-4.....	32
	4.3 Vetyperoksidi.....	32
	4.4 Tulosten yhteenveto.....	33
5	POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET	35
	LÄHTEET.....	36
	LIITTEET	38
	Liite 1. Veden laadun muuttujat 1 (2).....	38
	Liite 2. Suuretaulukko pH-asteilla 7–14. 1 (2).....	40

LYHENTEET JA TERMIT

NaClO_3	natriumkloraaatti
ClO^-	hypokloriitti-ioni
H_2O_2	vetyperoksidi
HOCl	alikloorihapoke
NaOH	lipeä tai natriumhydroksidi
HCl	suolahappo
NaCl	natriumkloridi tai suola
kennoliuos	elektrolyysiprosessissa kiertävä liuos
alkalisuus	emäksinen olosuhde
syöttöliuos tai suolaliuos	elektrolyysiin syötettävä alkalinen suolaliuos
peräpään kierto	kiteyttimen poistovirtaus elektrolyysiin
molekyylipaino	M
ainemäärä	n
konsentraatio	c
tiheys	ρ
massa	m
tilavuus	V

1 JOHDANTO

Tässä työssä tutkitaan natriumkloraattitehtaan apukemikaalien vaikutusta prosessiin ja että, kuinka niiden syöttöä ja käyttöä voisi optimoida. Samalla etsitään mahdollisia kustannusten säästökohteita. Työn teettäjänä toimii Kemira Oyj:n Äetsän toimipiste.

Työssä hyödynnetään erilaisia menetelmiä ratkaisuiden hakemisessa, teorian tietoa peilataan paikallisesti toimivaan tuotantoprosessiin ja lisäksi hyödynnetään mm. data-analytiikkaa sekä perinteisiä kemian laskutoimituksia. Edellisten lisäksi noin 1,5 vuoden työkokemus kyseisestä tehtaasta luo hyvän perustan ja tietotaidon asian tutkimiseen.

Kemikaalikulutusten vähentäminen on erittäin ajankohtainen asia, sillä teollisuus elää eräänlaisessa murroksessa ja ympäristöasiat ovat vahvasti läsnä. Tämän työn avulla voidaan vähentää päästöjä, mahdollisten ympäristövahinkojen riskiä ja parantaa tehtaan kilpailukykyä kovassa kilpailussa.

2 KEMIRA JA TUOTANTOPROSESSIN KUVAUS

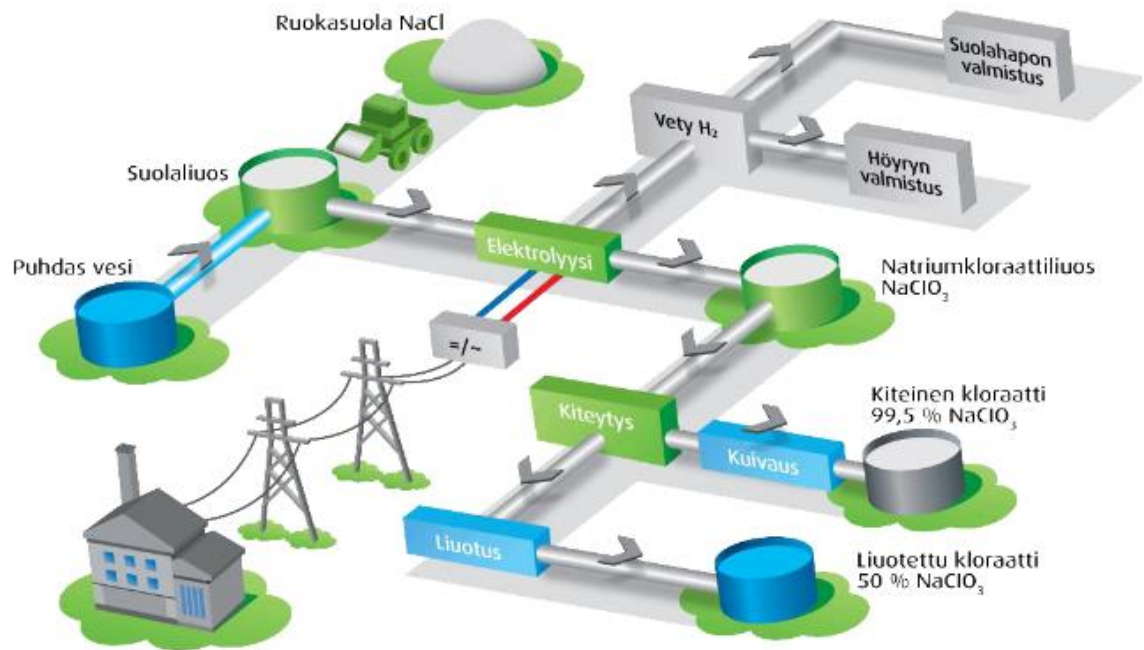
2.1 Kemira lyhyesti

Kemira on suomalainen vuonna 1920 perustettu globaalisti toimiva kemianalan yhtiö. Kemiralla on Suomessa useita tuotantolaitoksia esimerkiksi Sastamalassa, Harjavallassa, Oulussa ja Joutsenossa. Yhtiön liikevaihto on 2,7 miljardia euroa (2019) ja työllistää noin 5100 (2019) työntekijää globaalisti. Kemiran liiketoiminta jakautuu kahteen eri segmenttiin, jotka ovat Pulp & Paper ja Industry & Water. Kemira on edellä mainituilla markkinoilla yksi johtavista toimijoista. (Kemira n.d.)

Äetsän kloraatitehtaalla valmistetaan natriumklorattia, joka on yksi osa Pulp & Paper -segmentin tuotteista. Äetsässä valmistetaan myös paljon muita tuotteita, kuten vesi- ja hienokemikaaleja, vetyä ja lämpöenergiaa kaukolämpöverkkoon. Toimipisteessä työskentelee yhteensä noin 120 työntekijää. Suurimpia asiakkaita ovat metsä- ja selluteollisuuden kotimaiset ja kansainväliset toimijat. Tehdasalueella toimii myös Adven Oy:n voimalaitos, joka tuottaa tehdasalueen käyttöhyödykkeet, eli paineilman ja vesihöyryn polttamalla kloraatitehtaan sivutuotteena syntyvää vetyä. Loput lämpöenergiasta hyödynnetään Sastamalan kunnan kaukolämpöverkkoon. (Äetsän yleisesittely 2019)

2.2 Tuotantoprosessin kuvaus

Äetsän kloraatitehtaassa valmistetaan natriumklorattia (NaClO_3) 50 til-%:na vesiliuoksena sekä kiteisessä muodossa. Tehtaassa on kaksi eri "tuotantolinjaa" TIII-3 ja TIII-4. Tuotantoprosessi koostuu monesta eri yksikköprosessista, joita ovat esimerkiksi elektrolyysi (pääprosessi), kiteytys ja linkous (Äetsän yleisesittely 2019). Kuviossa 1 on esitetty prosessi pääpiirteittäin.



KUVIO 1. Klooraatin valmistusprosessi (Äetsän yleisesittely 2019)

Kuvion 1 mukaan ensimmäinen prosessivaihe on suolaliuoksen valmistus (vesi ja NaCl), missä suola liuotetaan veteen alkalisisissa olosuhteissa. Suolaliuokseen lisätään elektrolyysiä varten apukemikaaleja (suolahappo ja natriumdikromaatti). Tätä suolaliuoksen ja apukemikaalien muodostamaa liuosta kutsutaan kennoliuokseksi. Kennoliuos siirretään elektrolyysikennoihin, joissa hapetus-pelkistysreaktioiden ansiosta muodostuvat reaktiotuotteet ja näistä tuotteista prosessoidaan edelleen natriumklooraattia. Valmistettu natriumklooraattipitoinen liuos kiteytetään. Kiteet (kuvio 2) kuivataan, pestään värihäiriöistä ja pakataan.

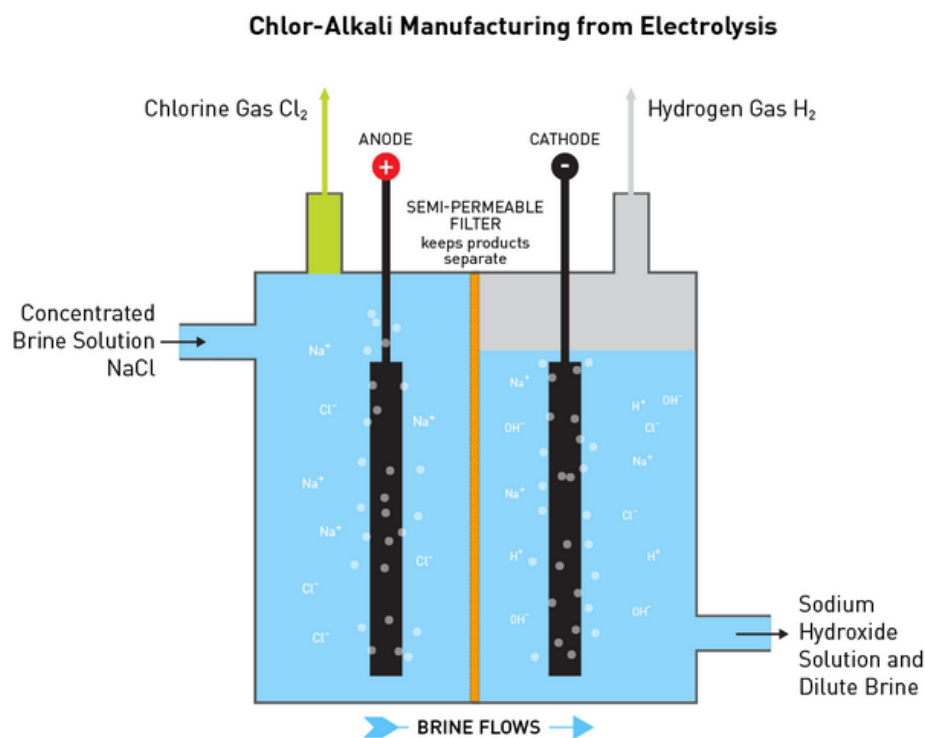


KUVIO 2. Klooraattikiteitä (Indiamart 2021)

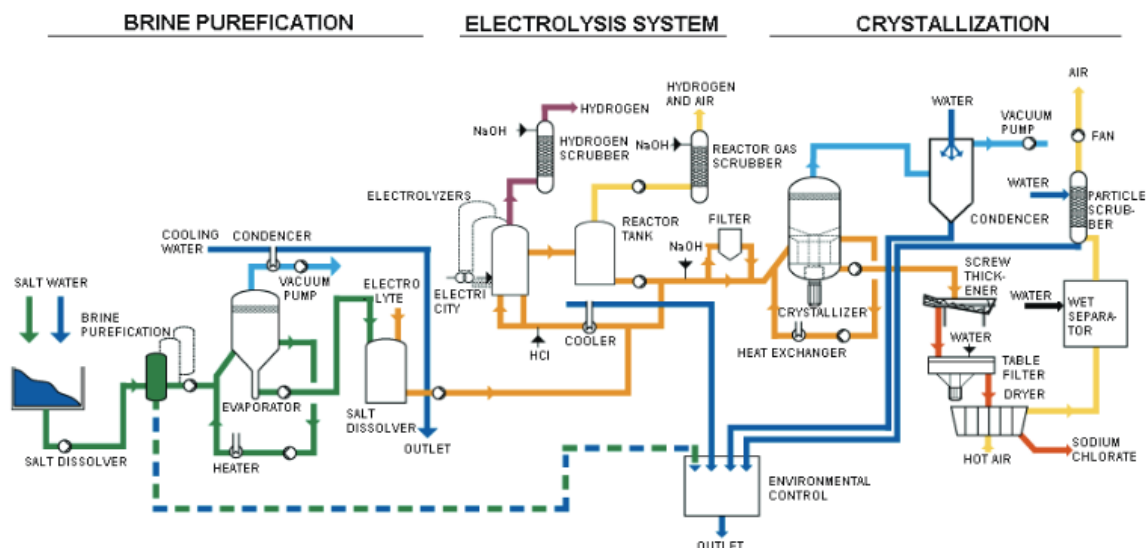
Seuraavaksi kuvataan tuotantoprosessin kannalta merkittävimpiä yksikköprosesseja yksityiskohtaisemmin ja tarkastellaan prosessissa tapahtuvia reaktioita.

2.2.1 Elektrolyysi

Elektrolyysi on klooraatinvalmistuksen pääprosessi. Natriumklooraatin valmistuksessa raaka-aineina käytetään ruokasuolaa (NaCl), vettä (H_2O) ja sähköenergiaa. Yhdessä apukemikaalien kanssa raaka-aineista valmistetaan kennoliuos. Kennoliuos elektrolysoidaan elektrolyysikennoissa, joissa katodi on terästä ja anodi titaania, joka on päällystetty rutenium- ja titaanioksidiilla. Kennoliuosta kierrätetään kennojen läpi suurilla tilavuusvirtauksilla ja virtausnopeuksilla, jotta vain halutut reaktiot tapahtuvat. Elektrolyysikennot kytketään sarjaan ja niitä voi olla jopa satoja. Kennoissa käytetään tasavirtaa. (Natriumklooraattielektrolyysi 2011). Kuviossa 3 on esitetty elektrolyysikennon toimintaperiaate.

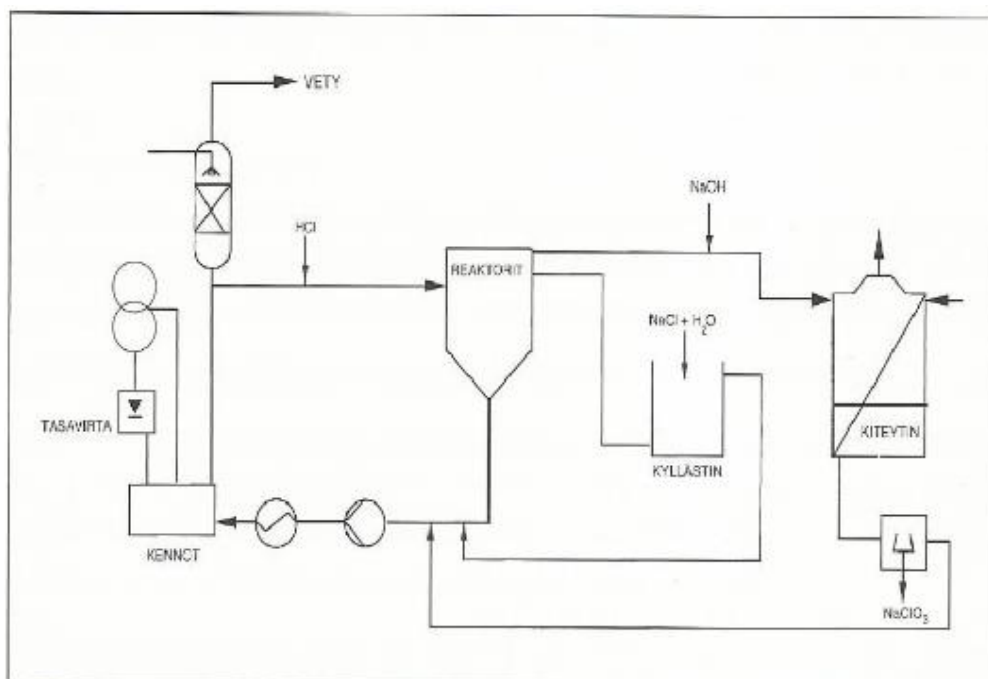


KUVIO 3. Elektrolyysikennon toimintaperiaate (Chlorine 2019)



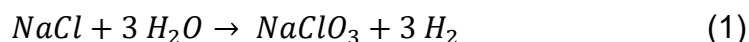
KUVIO 4. Esimerkki natriumklooraatin valmistusprosessin virtauskaaviosta (Energy efficiency in the sodium chlorate process 2017)

Tasavirran avulla pidetään huoli, että normaaleissa olosuhteissa ei-spontaanit reaktiot tapahtuvat halutulla tavalla. Sähkövirtaa siis muutetaan kemialliseksi energiaksi ja tämä käynnistää reaktiosarjan anodien ja katodien välissä. (Natriumklooraattielektrolyysi 2011). Kuvioista 4 ja 5 nähdään periaatekaaviot natriumklooraatinvalmistusprosessista.



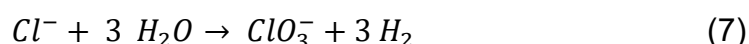
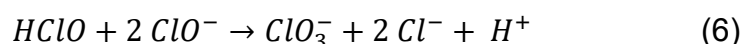
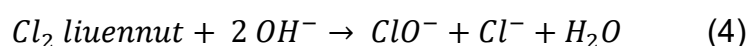
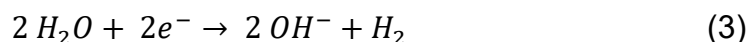
KUVIO 5. Natriumklooraatin valmistusprosessin yksinkertaistettu virtauskaavio (Suomen kemianteollisuus 2003)

Yhtälössä (1) on esitetty kokonaisreaktio, jossa natriumkloridista ja vedestä (kennoliuos) syntyy natriumkloraaattia ja vetyä. Elektrolyysikennoissa tapahtuu sarja erilaisia sähkökemiallisia reaktioita. Varsinaisen natriumkloraaatin muodostuminen ei ole tarkoitus tapahtua elektrolyysikennoissa, vaan reaktiosäiliöissä (kuvio 4, "reactor tank") viipymääjan ansiosta. (Natriumkloraaattielektrolyysi 2011)

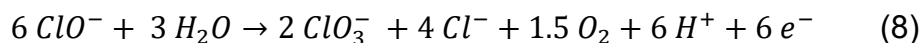


Natriumkloraaatin valmistamisen kannalta tärkeimmät kennoissa muodostuvat reaktiotuotteet ovat anodilla hapettuneen kloorin ja katodilla pelkistyneen vedyn kanssa muodostama hypokloriitti (ClO^-), joka pH:sta riippuen reagoi edelleen alikloorihapokkeeksi (HClO). Hypokloriitti ja alikloorihapoke reagoivat ja muodostavat natriumkloraaattia. (Natriumkloraaattielektrolyysi 2011)

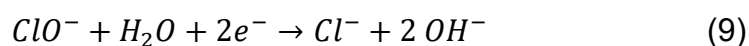
Voidaan siis todeta, että katodilla ja anodilla tapahtuvien hapetus-pelkistysreaktioiden ansiosta voidaan yhdessä pitkän viipymääjan kanssa valmistaa natriumkloraaattia yhtälöiden (2)-(7) mukaan. (Natriumkloraaattielektrolyysi 2011)



Elektrolyysissä tapahtuu myös ei-toivottuja sivureaktioita, joita pyritään välttämään. Kennoliuoksen pH:n ja kennojen läpi kulkevan liuosvirtauksen säädöillä voidaan hallita näiden syntymistä yhdessä selektiivisen katalyytin kanssa. Haitallisimmat reaktiot ovat (8) ja (9). (Natriumkloraaattielektrolyysi 2011)



Yhtälön (4) mukaan muodostuvat hypokloriitti-ionit voivat kulkeutua sähkökentässä anodille ja hapettua natriumkloraatiksi yhtälön (8) mukaan. Tämä aiheuttaa tuotannon hyötysuhteen laskua, sillä peräti kolmasosa sähköenergiasta kuluu hapen vapauttamiseen. Liuokseen muodostuva happi voi aiheuttaa myös räjähtävän seoksen vedyn kanssa. (Natriumkloraatielektrolyysi 2011)

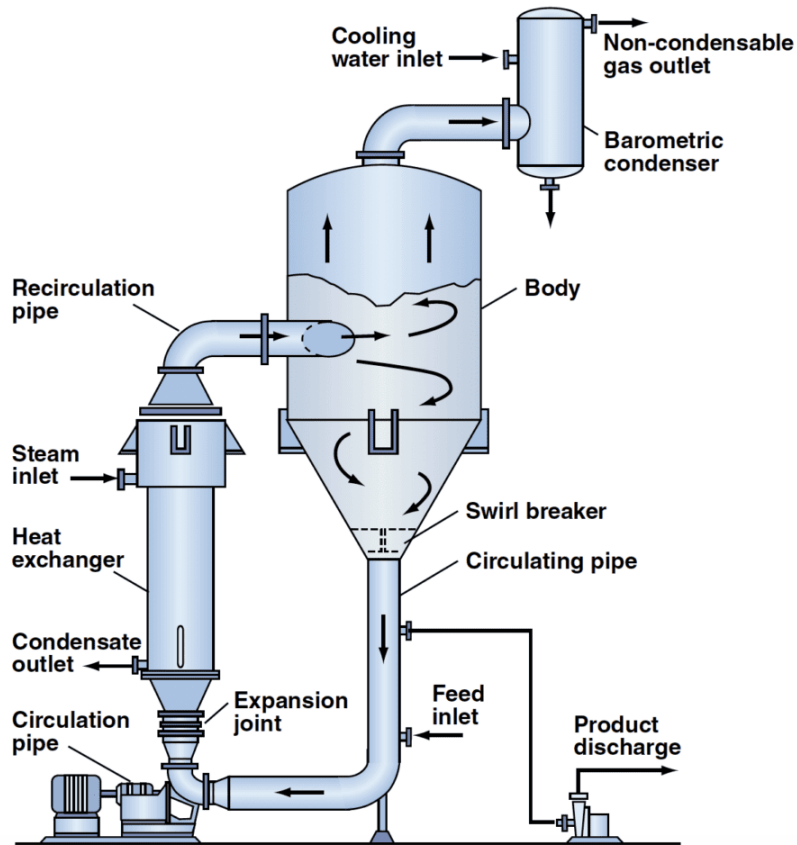


Reaktiossa (9) hypokloriitti-ionit voivat pelkistyä katodilla ja näin ollen hajottaa kokonaisreaktiossa tarvittavan reaktiotuotteen huonontaan hyötysuhdetta. Tämä estetään lisäämällä liuokseen natriumdikromaattia, joka muodostaa kromioksidi- ja hydroksidikalvon katodin pinnalle. Katodille muodostuva kalvo estää anionien kulkeutumisen katodille. (Natriumkloraatielektrolyysi 2011)

2.2.2 Kiteytys

Toinen tärkeimmistä yksikköprosesseista on kiteytys. Kiteytyksen avulla voidaan erottaa elektrolyysikemien liuoskierrossa valmistetusta kennoliuoksesta itse natriumkloratti. (Kiteytys 2018)

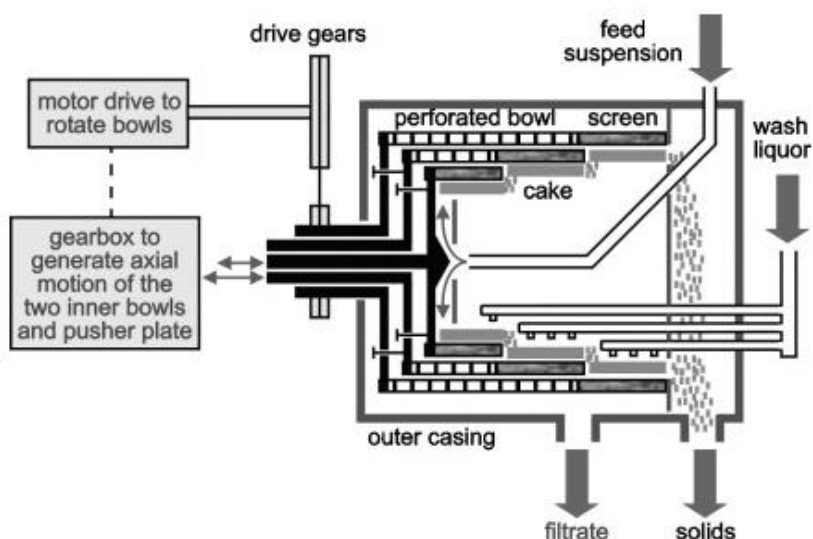
Kiteytin on kuin suuren kapasiteetin haihdutin. Vakuumin avulla saadaan kennoliuos kiehumaan todella voimakkaasti, jolloin liuos tulee ylikylläiseksi natriumkloratin suhteen ja kiteytyy liuospintaan. Liuoksen rajapinnassa olevaa pienikiteistä kennoliuosta kutsutaan emäliuokseksi ja se on eräänlaista ”muhjua”. Emäliuoksessa olevat pienet kiteet kasvavat viipymäajan ja muiden kiteyttimessä olevien olosuhteiden ansiosta. Kiteiden suuretessa niiden massa kasvaa ja ne laskeutuvat kiteyttimen alaosaan, josta ne voidaan pumpata seuraavaan yksikköprosessiin, eli kuivaukseen. Osa emäliuoksesta palautetaan myös takaisin elektrolyysiin. (Kiteytys 2018). Kuviossa 6 on esitetty kiteyttimen toimintaperiaate.



KUVIO 6. Kiteyttimen toimintaperiaate (Chemical engineering 2011)

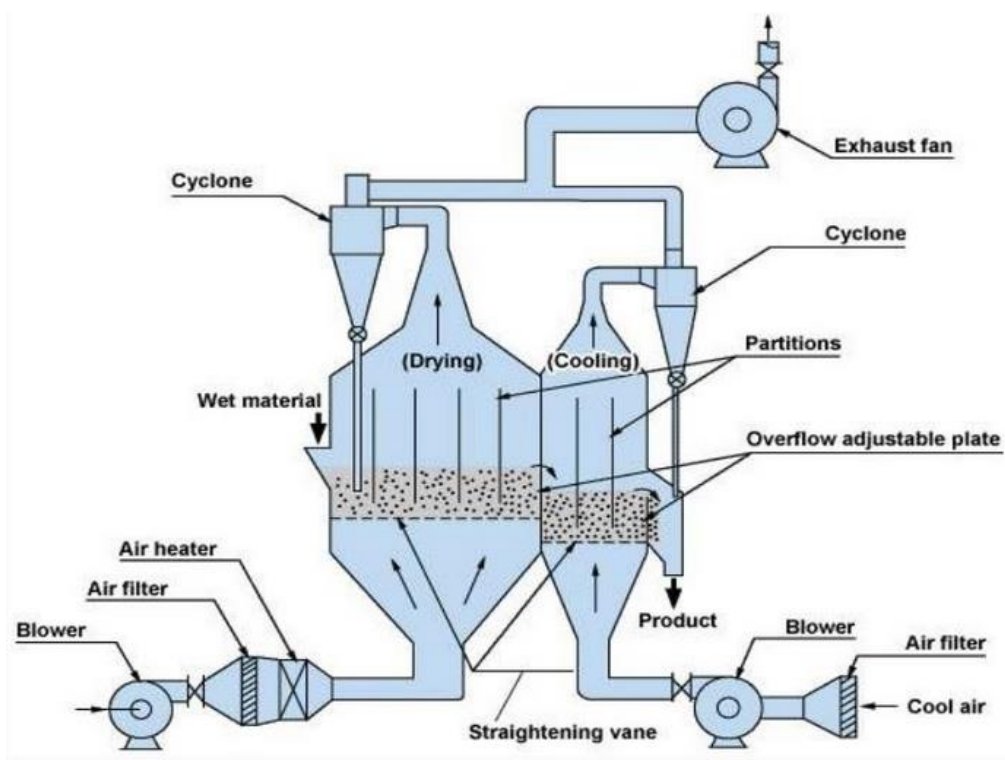
2.2.3 Kuivaus

Kiteyttimessä muodostuva kiteitä sisältävä liuos pumpataan lingolle, jossa poistuu suurin osa vedestä. Ennen linkoja on ns. esisakeutin, jossa poistuu osa vedestä ja liuos sakeutuu. Esisakeuttimessa liuos pakotetaan pyörimisliikkeeseen, jolloin keskipakovoiman, natriumklooraattikiteiden ja veden tiheyserojen ansiosta voidaan poistaa sakeampaa liuosta, kun osa vedestä poistuu. Tämän ansiosta voidaan kasvattaa lingon kuivauskapasiteettia. Esisakeuttimesta poistuva sakea kidemassa jatkaa lingolle, jossa liuos pestään epäpuhtauksista, värihäiriöistä ja samalla poistetaan loput vedestä (n. 98 %) keskipakovoiman avulla. (Kuivaus 2018). Kuviossa 7 on esitetty lingon toimintaperiaate.



KUVIO 7. Lingon toimintaperiaate (ScienceDirect 2007)

Lingoilta tuleva n. 2 % vettä sisältävä natriumkloraattikidemassa kuivataan leijupetikuivaimessa. Leijupetikuivaimessa kiteet fluidisoidaan (eli kiteet ”leijuvat” ilmassa kuivaimen tilassa) kuuman ilmavirtauksen avulla ja näin haihdutetaan loput vedestä, jolloin kuiva-ainepitoisuudeksi saadaan n. 99,99 %. Tämän jälkeen tuote on valmis varastoitavaksi ja pakattavaksi. (Kuivaus 2018). Kuviossa 8 on esitetty leijupetikuivaimen toimintaperiaate.



KUVIO 8. Leijupetikuivaimen toimintaperiaate (SaintyCo 2020)

2.3 Kemikaalien käyttö ja niiden vaikutus prosessiin

Natriumklooraatin tuotannossa hyödynnetään neljää erilaista apukemikaalia. Kemikaalit ovat natriumhydroksidi (NaOH), suolahappo (HCl), vetyperoksidi (H₂O₂) ja natriumdikromaatti (Na₂Cr₂O₇). (Apukemikaalit 2018)

2.3.1 Natriumhydroksidi

Natriumhydroksidia, eli lipeää käytetään prosessissa pääasiassa kolmeen erilaiseen toimenpiteeseen. Nämä ovat syöttöliuoksen pH:n säätö, esialkaloinnin ja alkaloinnin pH:n säätö sekä kaasujen pesu.

Syöttöliuoksen pH:n säätö

Syöttöliuoksen, eli prosessiin tulevan suolavesiliuoksen pH nostetaan sellaiselle tasolle, että vedessä olevat epäpuhtaudet saostuvat ja näin ollen ne voidaan poistaa suodatuksen ja selkeytyksen avulla. Liuoksessa olevat epäpuhtaudet on tarpeellista poistaa mahdollisimman tehokkaasti, koska ne haittaavat elektrolyysiprosessia kerääntymällä kennojen pinnoille huonontamalla kennojen tehokkuutta. Lisäksi epäpuhtaudet nostavat kennojen jännitetasoja, lisäävät virran kulutusta ja hajottavat jo muodostuneita reaktiotuotteita takaisin lähtöaineiksi. Liuoksessa olevia epäpuhtauksia ovat mm. rauta-, magnesium- ja kalsiummetallit sekä sulfaattisuolat. Syöttöliuos, eli suolaliuos valmistetaan kyllästäjään. Kyllästäjään syötetään lisäksi kiteyttimien haihdutusvedet, jotka sisältävät natriumklooraattia ja näin saadaan se hyötykäyttöön myöhemmissä prosessivaiheissa. (Alkalointi 2018)

Esialkaloinnin pH:n säätö

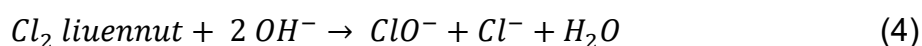
Esialkaloinnissa pH pidetään sellaisella tasolla, että kennoliuokseen muodostuneet reaktiotuotteet reagoisivat parhaiten natriumklooratiksi yhdessä mahdollisimman pitkän viipymäajan kanssa. Tämä vaihe on kuviossa 4 "reactor tank". (Esialkalointi 2018).

Alkaloinnin pH:n säätö

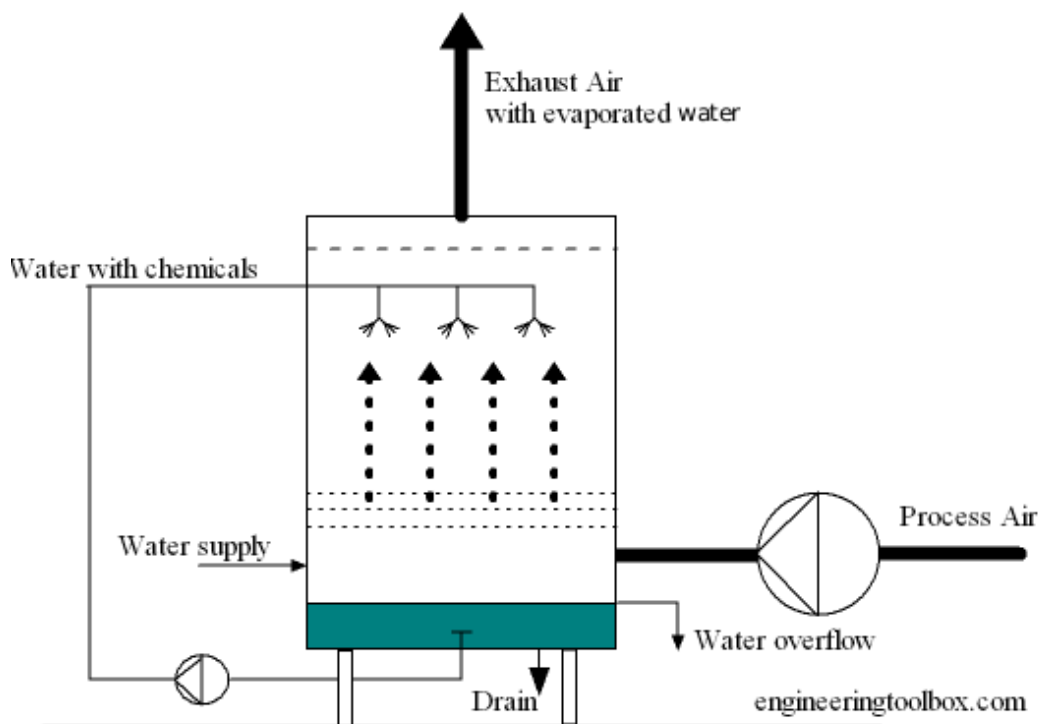
Esialkaloinnin jälkeen liuos siirretään kiteyttimeen ja sitä alkaloidaan lisää (kuvio 5). Alkaloinnissa pH nostetaan sellaiselle tasolle, että klooratinmuodostumisreaktio pysähtyy. Reaktion pysähtyminen mahdollistaa tuotteen kiteytyksen ja lisäksi pH:n nosto saostaa liuoksessa jäljellä olevia epäpuhtauksia (esim. natriumperklooraatti, natriumsulfaatti ja rauta). Näiden epäpuhtauksien saostamista voidaan edistää lisäämällä liuokseen esimerkiksi kalsiumkloridia ja natriumkarbonaattia (Kärkkäinen, H. 2015, 13). Epäpuhtaudet poistuvat prosessista lopulta kiteytyen tuotteen mukana. (Alkalointi 2018)

Kaasunpesutornit

Kaasunpesutornien tehtävänä on pestä vedyn epäpuhtauksia, kuten klooria ja hiilidioksidia. Puhdistettu kloori palautuu takaisin prosessiin hypokloriitin muodossa ja parantaa siten prosessin hyötysuhdetta. Kaasunpesutorneissa puhdistusliuoksena käytetään alkalista natriumklooraattipitoista vesiliuosta. Natriumhydroksidi reagoi tulevan kloorin kanssa muodostaen hypokloriittia reaktioyhtälön (4) mukaan. (Vedynpesu 2018)



Vedystä ei voida täysin poistettua kaikkea klooria, mutta se pysyy kohtuullisissa rajoissa, joten se voidaan jatkoprosessoida esimerkiksi energiaksi tai myydä sellaisenaan. (Maaninka 2020). Kuviossa 9 on esitetty kaasunpesutornin toimintaperiaate.



KUVIO 9. Kaasunpesutornin toimintaperiaate (Engineering Toolbox 2003)

2.3.2 Suolahappo

Suolahappoa käytetään prosessissa pH:n säätämiseen. Suolahapolla säädetään kennoliuoksen pH sellaiselle tasolle, että elektrolyysissä tapahtuvien reaktioiden tasapaino ja suunnat säilyvät haluttuina. Lisäksi estetään ei-haluttujen reaktioiden tapahtumista. Suolahappoa on syötettävä jatkuvasti, koska elektrolyysin pelkistysreaktioissa syntyvät hydroksidi-ionit nostavat kennoliuoksen pH:ta entisestään. Jatkuvalla syötöllä huolehditaan siitä, että pH-tasot pysyvät mahdollisimman tasaisina. (Natriumklooraattielektrolyysi 2011)

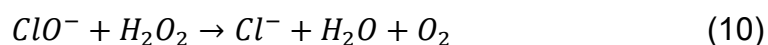
Matala pH-taso aiheuttaa hypokloriittikonsentraation alentumisen kaavan (4) mukaan. Tämä aiheuttaa natriumklooraatin muodostamisreaktion hidastumisen ja nostaa vetykaasun klooripitoisuutta, sillä pH:n lasku alentaa liuoksen kloorin liukoisuutta. Alhainen pH siis vähentää kennoliuoksessa olevaa hypokloriittikonsentraatiota ja tulee näin ollen natriumklooraatin muodostusreaktion kannalta rajoittavaksi tekijäksi. (Natriumklooraattielektrolyysi 2011)

Korkea pH-taso nostaa kennoliuoksen hypokloriittipitoisuutta reaktion (4) mukaan ja hidastaa edelleen natriumklooraatin muodostusreaktiota, koska alikloorihapokkeen konsentraatio alenee ja tulee kokonaisreaktion kannalta rajoittavaksi tekijäksi. Noussut hypokloriittikonsentraatio edistää haitallisen reaktion (7) tapahtumista, koska kennoliuoksessa ei ole tarvittavaa määrää alikloorihapoketta ja näin ollen ylimääräinen hypokloriitti reagoi sen mukaan. Tämä aiheuttaa hyötysuhteen laskua ja hapen muodostumista elektrolyysiprosessiin, joka voi yhdessä vedyn kanssa aiheuttaa räjähtävän seoksen. (Natriumklooraattielektrolyysi 2011)

Edellisten tietojen nojalla voidaan määrittää optimaalinen pH-toiminta-alue. pH:n noustessa poistuu muodostunutta klooria vähemmän elektrolyysiprosessista, mutta reaktionopeus alenee natriumklooraatin suhteen. Lisäksi pH:n nousu lisää hapen muodostumista. pH:n lasku vähentää hapen muodostumista, nostaa kloorin poistumista ja hidastaa reaktionopeutta. (Natriumklooraattielektrolyysi 2011)

2.3.3 Vetyperoksidi

Vetyperoksidia käytetään hajottamaan kennoliuoksesta reagoimatta jäänyt hypokloriitti reaktion (10) mukaan (Shams El Din & Mohammed 1998). Hypokloriitti on reaktiivinen aine ja aiheuttaa prosessilaitteiden korroosiota myöhemmässä vaiheessa, joten se tulisi poistaa mahdollisimman tehokkaasti. (Hypokloriitin tappo 2018)



Vetyperoksidi hapettaa hypokloriitin klooriksi. Samalla vapautuu happea ja muodostuu vettä (Shams El Din & Mohammed 1998).

2.3.4 Natriumdikromaatti

Natriumdikromaatti on apuaine, jolla puskuroidaan kennoliuoksen pH:ta ja estetään elektrolyysikemenoissa tapahtuvan haitallisen reaktion (8) kynnystä tapahtua.

Natriumdikromaatti luo katodille kromihydroksidikalvon $\text{Cr}(\text{OH})_3$, joka estää anionien kulun. (Sakashita & Sato 1976)

Kromihydroksidikalvon tehokkuus perustuu siihen, että se on erittäin selektiivinen anionien suhteen neutraaleissa tai sitä lähellä olevissa pH:ssa. Kromihydroksidikalvo estää näin tietyn elektrokemiallisen potentiaalin omaavia ioneja kulkeutumaan katodille. (Sakashita & Sato 1976)

3 TYÖN SUORITUS

Työn suorittamisessa hyödynnetään erilaisia menetelmiä ja se tehdään yhteistyössä Kemiran kanssa. Tässä osiossa kuvataan, kuinka työ suoritettiin ja mitä vaiheita siihen kuului.

3.1 Tiedonhankinta

Ennen varsinaista tulostenkäsittelyä on pitänyt tutustua tehtaan tuotantoprosessiin syvällisemmin ja etsiä erilaisia lähdemateriaaleja sen tueksi. Lähdemateriaaleja ovat mm. erilaiset alan kirjat, artikkelit, Kemiran sisäiset materiaalit, henkilökunnan haastattelut ja oma tuntemus tehtaasta työn kautta.

Työn alussa kerätään tarvittava määrä teoretietoa ja muodostetaan teoriaosuus niiden perusteella. Kun tarpeellinen määrä teoretietoa on kerätty, niin voidaan siirtyä mittaustulosten käsittelyyn.

3.2 Kokeet ja datan käsittely

Työssä hyödynnetään tehtaan automaatiojärjestelmästä saatavia tila- ja prosessitietoja. Automaatiojärjestelmä kerää runsaasti dataa tehtaan eri yksikköprosesseista ja esimerkiksi automaattisäätimistä. Nämä tiedot voidaan siirtää Exceliin ja sen avulla tehdä data-analytiikkaa. Työn tulosten selvittämisessä hyödynnetään vahvasti data-analyysiä ja se on tämän työn pääasiallinen tulosten tulkitsemiseen ja laskemiseen käytettävä menetelmä. Sen avulla voidaan esimerkiksi graafisesti havainnollistaa prosessissa tapahtuvia muutoksia ajan funktiona ja vertailla erilaisia prosessiolosuhteita. Graafisen tarkastelun avulla voidaan etsiä prosessissa tapahtuvia poikkeamia ja pohtia syitä, miksi poikkeamia tapahtuu. Data-aineiston avulla voidaan myös laskea prosessissa tapahtuvat todelliset kulutukset ja peilata niitä laskettuihin teoreettisiin arvoihin.

Data-analytiikan lisäksi tehdään erilaista seurantaä sellaisista kohteista, jotka eivät ole kytkettynä automaatiojärjestelmään ja näin ollen prosessidata ei ole saatavilla. Tällaisia kohteita ovat mm. erilaiset pH-lukemat ja virtausten tilatiedot, jotka ovat käsikäyttöisellä säädöllä.

3.3 Tutkittavien ongelmien pohtiminen

Ensimmäiseksi on selvitettävä prosessiin tulevat kemikaalien virtaukset. Tilavuusvirtojen avulla voidaan laskea ja pohtia erilaisia malleja, joissa huomioidaan tehtaän ajamisen kannalta tärkeät parametrit. Ajon kannalta tärkeimmät parametrit ovat elektrolyysiteho, kennoliuoksen pH ja syöttöliuoksen syöttö. Merkittävimmät virtaukset ovat suolahapon syöttö ja lipeän syöttö. Lipeää syötetään pääasiassa kahteen eri prosessivaiheeseen, jotka ovat alkalointi ja vetytornit. Suolahappo syötetään yhteen prosessivaiheeseen, elektrolyysiin.

Vedynpesutornien ja alkaloinnin lipeän syötössä voisivat olla mahdolliset optimoinnin kohteet, sillä pH:t vaihtelevat mittausdatan perusteella ajoin ja lipeää saattaa hetkellisesti olla liikaa. Tämä aiheuttaa prosessissa olevan kokonaislipeän määrän kasvun. Noussut lipeäpitoisuus ja pH joudutaan neutralisoimaan suolahapolla ja siten myös suolahapon kulutus kasvaa. Lisäksi vetytorneille menevä syöttö on osin käsikäyttöisellä (vakiovirtaus), joka ei mukaudu vaihtuviin olosuhteisiin. Tehtaän tuotantokapasiteetti ja kemikaalikulutukset riippuvat tehtaän käyttämästä elektrolyysitehosta (MW). Tehojen laskiessa tulisi lipeän syöttöä pienentää ja tehojen kasvaessa taas sitä nostaa.

Suolahapolla kontrolloidaan kennoliuoksen pH-tasoa ja siihen vaikuttavat tehtaän käyttämä elektrolyysiteho (MW), suolaliuoksen syöttö ja emäliuospalautus. Suolaliuos ja emäliuospalautus nostavat kennoliuoksen pH:ta ja tehtaän käyttämä teho nostaa kemikaalikulutusta, koska silloin voidaan nostaa suolaliuoksen syöttöä, mutta samalla voidaan nostaa natriumklooraattituotantoa.

4 TIETOJEN KÄSITTELY JA TULOKSET

Tässä kappaleessa käsitellään kerättyä prosessidataa, tuloksia ja esitetään niistä yhteenveto osion lopussa. Kaikki kuvaajat, taulukot, ajo-ohjeavot, mittausdata ja laskelmat ovat luottamuksellista aineistoa ja niitä ei esitetä tässä julkisessa versiossa. Pohditaan kuitenkin tapahtuvia ilmiöitä ja etsitään ratkaisuja.

Osio jakautuu kolmeen tärkeimpään käytettävään kemikaaliin, eli suolahappoon, lipeään ja vetyperoksidiin. Nämä kemikaalit käsitellään kahden eri tuotantolinjan, eli TIII-3:n ja TIII-4:n kannalta erikseen. Kummankin linjan optimointitarpeisiin paneudutaan yksityiskohtaisemmin, sillä ne eroavat laitteistollisesti ja prosessiteknisesti hieman toisistaan. Lisäksi analysoidaan kemikaalikulutusten kannalta oleellisimpia prosessivaiheita.

4.1 Suolahappo

Suolahapon käsittely jakautuu kolmeen osaan TIII-3, TIII-4 ja suolahapon vähentämisen kannalta tärkeisiin optimointikohteisiin. Kuten aikaisemmin on mainittu, suolahappoa käytetään kennoliuoksen pH:n säädössä elektrolyysiprosessissa.

Dataa on kerätty automaatiojärjestelmästä seitsemän päivän ajalta ja sen pohjalta tehdään tutkimusta. Datankäsittelyn helpottamisen vuoksi tehdään oletus, että suolahapon kulutus on riippuvainen lineaarisesti tehtaan käyttämän elektrolyysitehon suhteen. Tämä on käytännössä lähes totta, kun toimitaan tietyillä tehtaan käyttöalueilla. Tehtaan käyttämä sähköteho on myös lähes suoraan verrannollinen natriumklooraattituotannon määrään. Elektrolyysiin tulevien ainevirtojen avulla hallitaan tuotannon määrää ja pH-tasapainoa. Elektrolyysiin tulevat ainevirrat ovat suolahappo, syöttöliuos ja emäliuospalautus.

4.1.1 TIII-3

Tämän tuotantolinjan data-aineiston avulla piirrettyjen kuvaajien (luottamuksellinen aineisto poistettu) mukaan voidaan todeta että, suolahapon syöttö mukailee lineaarisesti tehtaan käyttämää elektrolyysitehoa yhdessä pH:n kanssa melko hyvin. Elektrolyysitehon kasvaessa on nostettava suolaliuoksen- ja suolahapon syötön määrää, sillä kohonnut teho mahdollistaa tehtaan tuotantokapasiteetin kasvun. Siten isommat tilavuusvirtaukset syöttöliuoksen kohdalla ovat mahdollisia. Tämä lisää myös kennoliuosprosessiin tulevan alkalisuuden määrää, joka on neutraloitava suolahapolla, jotta pysytään optimaalisissa ja turvallisissa prosessiolosuhteissa.

Eri prosessiarvojen kuvaajia vertailtiin mittauspisteiden lineaarikuvaajien avulla. Linearikuvaajat on piirretty Excelin lineaarisuora -työkalulla alkuperäisen kuvaajan data-aineistoista ja näin ovat vertailukelpoisia keskenään, kun verrataan näiden parametrien suorien kulmakertoimia. Suorista huomattiin, että parametrien kohdilla lineaarisuorat eivät ole täysin yhdensuuntaisia, eli niillä on eri kulmakertoimet. Tästä voidaan päätellä, että tarkasteluajanjaksolla tehdasta ei ole ajettu täysin optimaalisesti. Tähän voi olla syynä esimerkiksi tiheä sähkötehojen säätö, jolloin ainevirtojen tasapaino voi horjua.

4.1.2 TIII-4

Tämän tuotantolinjan datapisteiden avulla piirrettyjen kuvaajien (luottamuksellinen aineisto poistettu) mukaan voidaan todeta, että prosessissa tapahtuvat muutokset mukailevat hyvin toisiaan ja tukevat aikaisemmin esitettyä teoriaa. Kuvaajiin suoritettiin myös lineaarikuvaajien vertailu (kuten edellä esitetty TIII-3) ja huomattiin, että prosessinohjausparametrit ovat lähes yhdensuuntaiset ja kuvaajien kulmakertoimet ovat hyvin lähellä toisiaan. Ajanjaksolla tapahtunut tehtaan ajo on onnistunut hyvin optimaalisesti, eikä esimerkiksi pH-tasossa ole tapahtunut suuria muutoksia ja on pysytty lähellä vakiotasoa. Verrattuna esimerkiksi TIII-3:seen on TIII-4:n automatiikka hieman erilainen ja se on yksinkertaisemmin säädettävissä, koska esim. TIII-3:n kahteen eri reaktiosäiliöön on omat säätöpiirit,

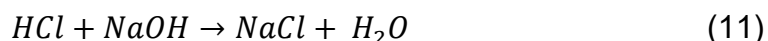
kun taas TIII-4:lla on vain yksi reaktiosäiliö. Tämä vähentää jonkin verran prosessissa tapahtuvaa vaihtelevuutta ja sen säätötarve on kevyempi.

4.1.3 Suolahapon syötön optimointi

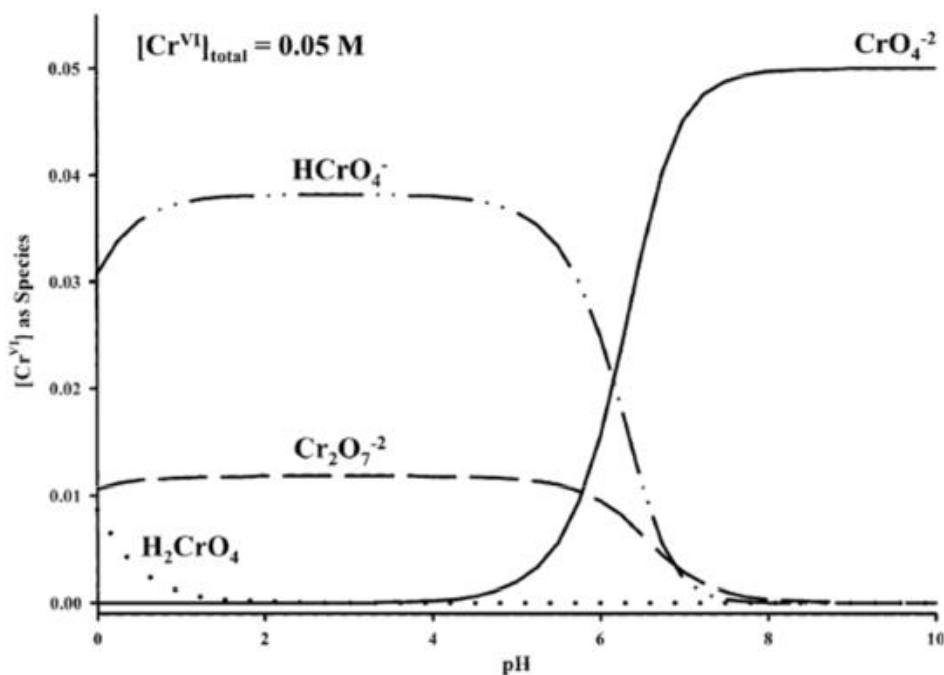
Suolahapon avulla neutralisoidaan elektrolyysiin tulevaa alkalista syöttöliuosta prosessin kannalta sopivalle pH-alueelle. Elektrolyysiin tulevan syöttöliuoksen pH-taso vaihtelee hieman. Suolahapon syöttöä säädetään elektrolyysijärjestelmässä olevien pH-anturien ja käsikokeiden avulla.

Suolahapon kulutuksen vähentämisen kannalta paras keino on laskea syöttöliuoksen pH-taso mahdollisimman alhaiseksi ja näin vähentää elektrolyysiin tulevaa alkalisuutta.

Suolahappo on vahva happo ja protolysoituu täysin lipeän kanssa, joka on vahva emäs. Näin ollen, kun prosessiin tulevan alkalisuuden määrää vähennetään, niin vähentyy myös suolahapon kulutus ainemäärältään ekvivalenttisesti (kaava 11). (Vahvat & heikot protolytytit... 2016, 1–6.).



Edellisen lisäksi on huomioitava kennoliuokseen lisättävän natriumdikromaatin aiheuttaman puskurointikyvyn vaikutus pH:n käyttäytymiseen. Kuten aikaisemmin on mainittu, natriumdikromaatti puskuroi liuosta siten, että kennoliuoksen pH:ta voidaan säätää järkevästi lähellä neutraalia aluetta. Kuviossa 10 on esitetty kromin eri muotojen vaikutusta pH:n puskurointiin. Prosessissa oleva kromin muoto on $Cr_2O_7^{2-}$.



KUVIO 10. Cr(VI)-muotojen jakautuminen vesiliuoksissa pH:n funktiona (Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions 2001)

Varsinaisen suolahapon kulutukseen voidaan parhaiten vaikuttaa kontrolloimalla elektrolyysiin tulevan suolaliuoksen pH:ta ja siten vähentää prosessissa olevan kokonaislipeän määrää, sekä pitämällä peräpään kierron pH mahdollisimman alhaalla alkaloinnissa. Tässä työssä ei perehdytä syvemmin peräpään kierron optimointiin, koska asia on niin laaja, että siitä voitaisiin tehdä oma tutkimus.

4.2 Lipeä

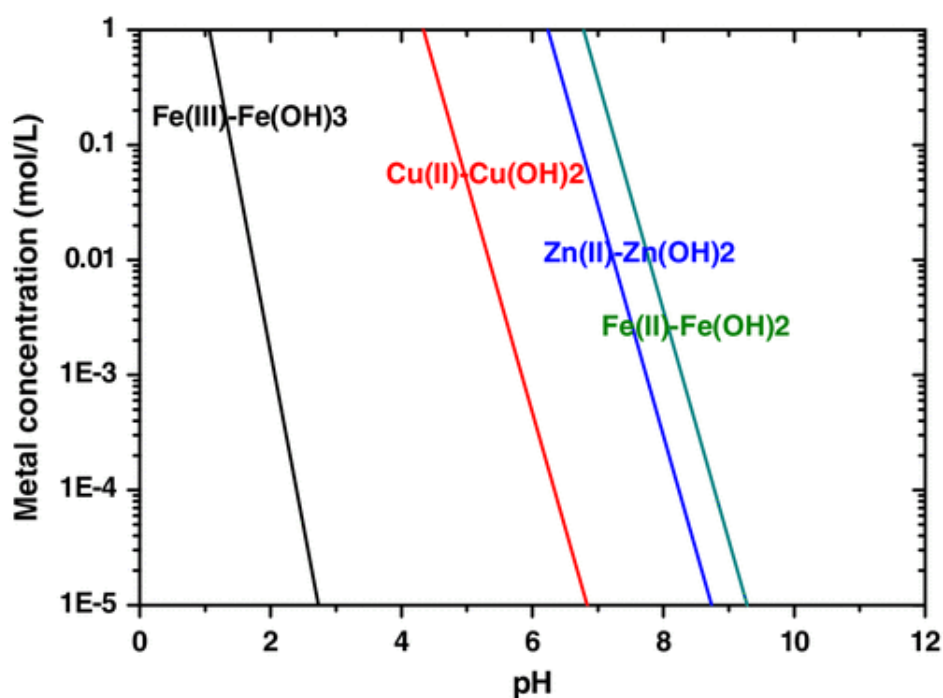
Tämä osio jaetaan kahteen yksikköprosessiin, jotka ovat lipeänkulutuksen kannalta merkittävimmät. Teoriaosassa on mainittu, että lipeää käytetään vedyn pesussa ja alkaloinneissa. Maaningan (2020) karkean arvion mukaan tehtailla lipeän syöttö jakautuu noin 50 %-50 % alkalointiin ja vedynpesutorneille.

Aloitetaan tarkastelemalla molempia prosessivaiheita erikseen, sen jälkeen pohditaan mahdollisia optimointikeinoja. Viimeiseksi pohditaan vaikutuksia eri tuotolinjoilla. Lipeänkulutus vaihtelee prosessiolosuhteiden mukaan lähes lineaarisesti klooraattituotannon kanssa ja klooraatin tuotantoon vaikuttaa tehtaan käyttämä elektrolyysiteho.

4.2.1 Alkaloinnin tarkastelu

Alkaloinnissa kennoliuos siirretään reaktorista kiteyttimeen (kuvio 5) ja siihen syötetään lipeää, niin että pH nousee sellaiselle tasolle, että natriumklooraatin muodostusreaktio pysähtyy. Tämän lisäksi pH-tasoa nostetaan, että liuoksessa jäljellä olevat epäpuhtaudet saostuvat ja voidaan näin ollen suodattaa ja kiteyttää pois liuksesta yhdessä natriumklooraatin kanssa.

Kuviosta 11 nähdään raudan (yksi merkittävimmistä epäpuhtauksista liuoksessa) eri muotojen liukoisuuksia. Raudan ja muiden suolaliuoksessa esiintyvien epäpuhtauksien saostamiseen tarvittava pH vaihtelee arviolta 6–10:n välillä (Chemical precipitation. 2020.). Prosessissa käytettävä vesi on jokivettä, joka on tyypillisesti vähähappista (kuten myös järvivesi) ja rauta on Fe^{2+} -ionimuodossa. Nostettaessa veden alkaliteetti yli 9:n alkavat rautaionit muodostaa rautahydroksidia hapen kanssa ja näin ne saostuvat veteen ja voidaan poistaa esimerkiksi suodattamalla. Kasvanut alkalisuus saostaa myös muita vedessä olevia epäpuhtauksia, kuten kalsiumia. (Overview of chemicals available to treat amd. 2011.) Liitteestä 1. huomataan esimerkiksi tyypilliset rauta-arvot Suomen vesistöissä.



KUVIO 11. Raudan eri muotojen liukoisuus pH:n funktiona (ASCE Library 2018)

4.2.2 Alkaloinnin optimointi

pH ja lipeän syöttö tulisi pitää mahdollisimman tasaisena sekä ohjearvon mukaisena (luottamuksellinen tieto poistettu). Lisäksi tulisi pyrkiä parantamaan säätöpiirien toimintavarmuutta.

Lipeän syötössä käytetään väkevää 50 %:sta lipeä-vesiliuosta. Väkevä liuos voi aiheuttaa suuriakin hetkellisiä pH:n muutoksia automaattisäätimen toimesta, jos sen säätöparametrit ovat vääränlaisia. Tämä tarkoittaa sitä, että säädin reagoi äkilliseen pH:n nousuun sulkemalla venttiilin kokonaan tai kuristamalla sitä voimakkaasti, jolloin kyseiseen yksikköprosessiin tuleva ainevirta pienenee ja pH voi laskea. pH alkaa laskea rajusti putkiston isojen tilavuusvirtojen takia, jolloin säädin antaa venttiilin toimilaitteelle ohjauskomennon, jotta se reagoisi alentuneeseen pH-tasoon. Venttiili aukeaa nopeasti täysin tai lähes auki, jotta säätimen pyyntöarvoon päästäisiin. Tästä seuraa kierre, jossa venttiilin kuristus vaihtelee vahvasti ja aiheuttaa suuria lipeän virtausten vaihteluita alkaloinnissa. Yksi tilannetta helpottava ratkaisu on laimentaa alkalointiin tulevaa lipeäliuosta esim. kymmenenteen osaan (1:10) ja näin pH on paremmin hallittavissa, koska se ei aiheuta niin suuria pH:n muutoksia alkaloitavassa liuoksessa. Toinen vaihtoehto on optimoida automaattisäätimen parametrejä niin, että se ei reagoisi muutoksiin voimakkaasti. Tulisi myös pohtia, että onko prosessivaiheessa oikeanlaiset venttiilit ja toimilaitteet. Lipeän syöttö alkalointiin tulisi olla siis säädettävissä kapealla tilavuusvirtausalueella.

Liitteeseen 2, on laskettu teoreettisia suureita vesiliuoksissa eri pH-arvojen mukaan. Nämä ovat: konsentraatio (c), massa (m) ja ainemäärä (n). Ne ovat laskettu kaavojen 12–15 avulla. Tilavuus (V) on laskettu kaavan (11) avulla, kun 50 %:sen lipeän tiheys on 1500 kg/m^3 . Tämän taulukon tietoja käytetään laajasti tulosten laskemisessa ja teoreettisessa tulkinnassa (laskutoimitukset, niiden tulokset ja kuvaajat ovat luottamuksellista aineistoa ja ne on poistettu tästä julkisesta versiosta).

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = m/\rho \quad (11)$$

Piirretyistä kuvaajista huomattiin, että tarvittun lipeän määrä kasvaa eksponentiaalisesti pH:n suhteen ja jo pienetkin pH-vaihtelut aiheuttavat merkittävän muutoksen lipeän syötössä ja siten lipeää kuluu enemmän. On siis tärkeää välttää suuria vaihteluvälejä pH-tasoissa.

Tehtaiden automaatiojärjestelmästä noudetun datan avulla on piirretty myös havaintopisteiden jakaumakuvaajat viikon ajalta (luottamuksellinen aineisto poistettu). Havaintopisteet asettuivat lopulta vaihtelevasti automaattisäätimen asetusarvon molemmin puolin ja suurimman osan ajasta halutusta asetusarvosta poikettiin suuresti. Optimaalisimmassa tilanteessa asetusarvossa pysyttäisiin mahdollisimman pienen vaihteluvälin sisällä.

Kuvaajien avulla tulokseksi voitiin laskea prosentuaalinen aika, jossa milläkin pH:lla on toimittu. Lisäksi laskettiin keskimääräinen lipeänkulutus jokaiselle havaitulle pH:lle määrätyn integraalin avulla. Määrätyssä integraalissa mittaushavaintojen lukumäärä tietyssä pH:ssa, esim. 10 (kanta) kerrottiin sille ominaisella lipeän syötöllä (korkeus), jolloin tulokseksi saatiin toteutunut lipeänkulutus sillä hetkellä. Lisäksi laskettiin teoreettiset kulutukset ajanjaksolla (7 pvä) ja optimitavoite. Näiden erotuksen avulla voitiin laskea potentiaalinen säästettävissä oleva määrä litroina.

Edellisistä jakaumakuvaajista tulkittiin myös että, suuri osa mittaushavainnoista on asetusarvon yläpuolella, eli pH on ollut suurempi, kuin on tarve. Kummankaan tuotantolinjan säätimet eivät siis pääse tavoitteeseen optimaalisesti vaan virtausmäärät vaihtelevat ja jakautuvat halutun asetusarvon molemmin puolin hajanaisesti. Myös eräs PI-säätimen ominaisuus on se, että se ei välttämättä pääse ikinä haluttuun tavoitearvoon (laskutavan takia) vaan vaatisi lisäksi vielä derivoinnin, joten asetusarvo tulisi asettaa todellisuudessa haluttua arvoa alemmas. Suuremmalla pH-alueella toimittaessa lipeänkulutus on suhteessa paljon suurempi, koska pH-asteikko on logaritminen ja tarvittavan lipeän määrä kasvaa eksponentiaalisesti, kun pH nousee. Lopputulemana havaittiin, että kokonaisprosessissa on ylimäärin lipeää.

Tämä prosessissa havaittu ylimääräinen lipeä on neutraloitava elektrolyysissä, koska se palautuu sinne muiden prosessivaiheiden (peräpään kierron) kautta.

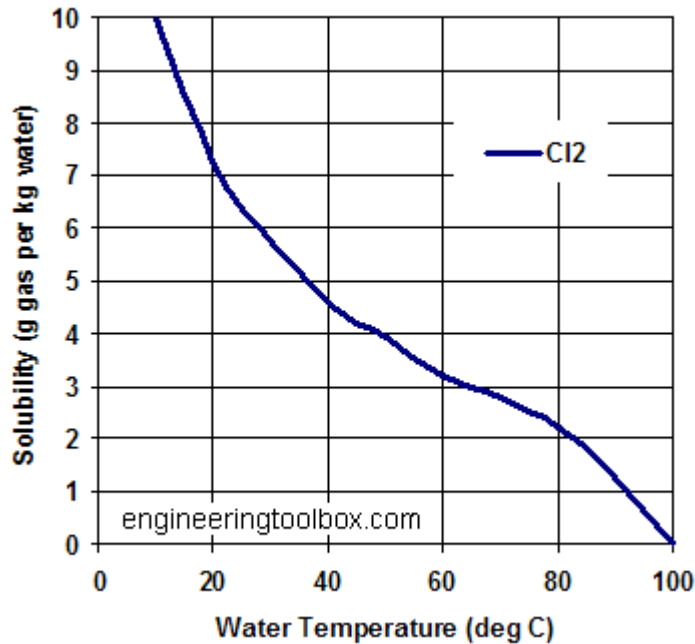
Tämä tarkoittaa myös sitä, että potentiaalisen lipeänsäästön mukaan voidaan säästää myös suolahappoa. Suolahapon tarvittu ainemäärä on siis ekvivalentti lipeän ainemäärälle, koska ne protolysoituvat täysin keskenään (pH:ssa 7).

Vertailun vuoksi on automaatiojärjestelmästä noudettu dataa myös yhden kuukauden ajalta ja verrataan sitä edellä olevaan viikon tarkastelujakson tuloksiin. Huomataan, että mittaukset asettuvat vielä voimakkaammin asetusarvojen yläpuolelle. Trendi on kuitenkin samantapainen, kuin lyhyemmälläkin tarkasteluajanjaksoilla. Potentiaalinen säästö pidemmällä ajanjaksolla voi olla siis vielä suurempi. On kuitenkin huomioitava, että noudettaessa dataa automaatiojärjestelmästä pidemmältä aikaväliltä, harvenee mittausväli (suurien datamäärien takia), jolloin tulosten tarkkuus ja todenmukaisuus saattavat heikentyä. Tarkin tulos saadaan esim. analysoimalla jokainen viikko tai peräti jokainen päivä erikseen. Tätä voidaan pitää kuitenkin hyvänä havaintona, sillä potentiaalinen kulutusten vähentäminen saattaa olla suurempi.

4.2.3 Vetytornien tarkastelu

Aikaisemmin on pohdittu, että vetytornien lipeäpitoiset liuokset ovat mahdollinen optimoinnin- ja tarkastelun kohde. Vetytorneissa (kuvio 5:n yläosa) puhdistetaan elektrolyysissä sivutuotteena muodostuva vetykaasu epäpuhtauksista, kuten kloorista ja hiilidioksidista. Vetykaasua muodostuu elektrolyysissä runsaasti (kaava 1) ja se on poistettava prosessista tehokkaasti, jotta estetään mm. putkistojen korkeat paineet. Puhdistus suoritetaan lipeäpitoisella pesuliuksella kaavan (4) mukaan. Kloori on poistettava vedystä mahdollisimman hyvin, jotta se voidaan polttaa energiaksi tai pakata sellaisenaan. Vetykaasusta poistettu kloori palautuu lopulta takaisin prosessiin ja kasvattaa siten kokonaisprosessin hyötysuhdetta.

Vetykaasun sisältämä klooripitoisuus riippuu elektrolyysissä olevista olosuhteista ja se saattaa vaihdella, jolloin myös lipeän tarve pesuprosessissa vaihtelee. Yhtälön (4) mukaan yksikköprosessin rajoittava tekijä on siis pesutorniin tuleva kloori. Kuviosta 12 nähdään karkeasti kloorikaasun liukoisuus vesiliuksessa. On kuitenkin huomioitava, että kloorikaasun liukoisuus riippuu myös pH:sta ja matalammassa pH:ssa sitä liukenee enemmän.



KUVIO 12. Kloorikaasun liukoisuus lämpötilan funktiona (Engineering ToolBox 2008)

Vedynpesuprosessiin syötetään ylimäärin lipeää, jotta reaktio (4) kulkee haluttuun suuntaan ja kaasussa oleva kloori saadaan mahdollisimman hyvin poistettua. Teoreettinen kloorimäärän poisto lasketaan pH:n määrittämisen laskukaavan avulla seuraavasti:

$$-\log_{10}(c) = pH \quad (12)$$

$$pOH + pH = 14 \quad (13)$$

Sijoitetaan ensin yhtälöön (12) tunnettu tai mitattu pH vetytornissa, ja lasketaan pOH arvo, joka voidaan ratkaista yhtälön (13) avulla. Seuraavaksi ratkaistaan yhtälö (12) c:n suhteen ja saadaan kaava (14).

$$c = 10^{-pOH} \quad (14)$$

Sijoitetaan kaavaan (14) aikaisemmin laskettu pOH-arvo. Kun tiedetään kloorikaasun molekyylimassa, voidaan yhtälön (15) avulla edelleen selvittää teoreetti-

nen kloorikaasun massa, mikä voidaan kaasuseoksesta puhdistaa, kun vetytornien pH pysyy ajo-ohjeiden mukaisena (ajo-ohjeen arvot ovat luottamuksellista aineistoa ja ne on poistettu tästä työn julkisesta versiosta).

$$m = nM \quad (15)$$

Kun tunnetut arvot on sijoitettu kaavoihin, saadaan tulokseksi kloorin määrä, mikä voidaan puhdistaa aina tiettyä määrää kennoliuosta kohden. Kyseisessä laskussa on vielä huomioitava kaavan stoikiometriset kertoimet. Näissä laskuissa tulos on laskettu lipeän stoikiometrisen kertoimen avulla, joten reaktiöyhtälön (4) mukaan on tulos puolitettava (kertoimet 1 ja 2).

Näiden laskutoimitusten avulla voidaan arvioida teoreettinen määrä lipeää, mikä vaaditaan aina tietyissä prosessiolosuhteissa. Esimerkiksi tuotannon ollessa minimissä, on lipeän tarve vähempi.

4.2.4 Vetytornien optimointi

Vetytornien kohdalla on siis optimoimisen tarvetta. Tämä huomattiin piirrettäessä kuvaajat pH:n vaihteluista tornien pesuliuoksessa (luottamuksellinen aineisto poistettu). Todettiin, että pH vaihtelee voimakkaasti raja-arvon molemmiin puolin. TIII-3:lla kaikki havaintopisteet ovat raja-arvon yläpuolella. TIII-4:lla vaihtelua on myös paljon, mutta vähemmän, kuin TIII-3:lla, joten TIII-4:n säädettävyys on hieman parempi. Tarvittavan lipeän syötön eksponentiaalisuuden takia on kulutuksen kannalta tärkeää pitää syöttö mahdollisimman lähellä raja-arvoa ja välttää liian korkeita pH-tasoja.

Tuloksena huomataan lopulta, että suolaliuoksen valmistuksessa ja vetytornneissa on korkeammat lipeäkonsentraatiot kuin prosessin toimivuuden kannalta on tarpeen. Tulokset ovat kuitenkin hyvin teoreettisia, eivätkä vastaa välttämättä täysin todellisuutta, koska ei tunneta kaikkia prosessiolosuhteita ja lisäksi erilaiset mittausvirheet, liuosreaktiot ja puskurivaikutukset voivat vääristävät tulosta. Varma tulos on kuitenkin se, että alentamalla suolaliuoksen ja vetytornien pesuliuosten pH-arvoja voidaan säästää huomattavat määrät kemikaaleja. Tulosten

todellinen varmuus vaatii lisätutkimuksia, kuten erilaisia koeajoja ja tiheää mitausta.

4.2.5 TIII-3

Suoritetaan tarkastelua kyseisen tuotantolinjan datapisteistä muodostettujen kuvaajien (luottamuksellinen aineisto poistettu) avulla. Vertailussa on hyödynnetty saman tarkasteluajanjakson data-aineistoa kuin suolahapon kohdalla (osio 4.1). Piirrettyjen kuvaajien avulla tarkasteltiin pH:n käyttäytymistä prosessissa.

Tuloksista huomataan, että pH-tasoissa tapahtuu suhteellisen voimakasta vaihtelua ja mittausarvot asettuivat ajo-ohjearvon ylä- ja alapuolille. Alkaloinnissa mittausarvojen vaihtelevuus on voimakkaampaa kuin vetytorneissa. pH:n tulisi pysyä mahdollisimman tasaisena. Silloin liuoksista tulee tasalaatuisempia ja tämä edistää haluttujen reaktioiden tapahtumista optimaalisesti ja vähentää kemikaalien kulutusta.

4.2.6 TIII-4

Suoritetaan samanlainen tarkastelu, kuin edelläkin (TIII-3). Tiedoissa on hyödynnetty saman tarkasteluajanjakson data-aineistoa kuin suolahapon kohdalla. Kuvaajista (luottamuksellinen aineisto poistettu) huomataan, että myös TIII-4:n pH-tasoissa tapahtuu voimakasta vaihtelua ja on myös epätasaisempaa verrattuna TIII-3:seen. Epätasaisuuden ja suuren vaihteluvälin mahdollisia syitä voivat olla mm. heikko lipeän laatu, automaatiopiirien säädöt, säätimen väärä toimilaite tai venttiili ja pH-anturin huono toimintavarmuus.

4.3 Vetyperoksidi

Vetyperoksidin avulla voidaan poistaa elektrolyysissä reagoimatta jäänyt hypokloriitti reaktion (10) mukaan. Peroksidin syötön tulisi olla mahdollisimman ta-

saista, jolloin varastoitava liuos olisi mahdollisimman tasalaatuista ja reaktiot tapahtuisivat optimaalisesti yhdessä viipymäajan kanssa. Tämän takia syöttö on tyypillisesti vakio ja sitä säädetään vain hieman. Vetyperoksidin syöttöä säädetään hypokloriittipitoisuuden mukaan, jota seurataan laboratorioanalyysillä.

Automaatiojärjestelmästä noudetun datan avulla piirrettiin kuvaajat vetyperoksidin syötöstä ajan funktiona. Kuvaajista huomattiin, että syötössä tapahtuu suurta vaihtelua asetusarvon molemmiin puolin (luottamuksellinen aineisto poistettu).

TIII-3:lla tapahtuva mittausten vaihteluväli on suurempi, kuin TIII-4:lla, joten virtauksenhallinta TIII-4:lla on parempi. Virtauksissa tapahtuvaan mittausten vaihteluun voi vaikuttaa esimerkiksi putkien asettelu. Peroksidin syöttö on kohtisuorassa (90°) lisättävään virtaukseen, joka on useita kymmeniä kuutiota tunnissa ja helposti tuhansia kertoja suurempi verrattuna peroksidin virtaukseen. Tämä päävirtaus voi aiheuttaa turbulenssia ja vastapainetta pienen paineen ja virtauksen omaavan peroksidin syötön putkeen. Lisäksi erilaiset tuotannolle ominaiset ilmiöt, kuten tehtaiden elektrolyysitehojen nostaminen ja tilavuusvirtojen vaihtelu voivat aiheuttaa voimakkaita pinnanmuutoksia säiliöissä, sillä liuokset siirtyvät ylivirtauksina säiliöstä toiseen. Syöttöä voidaan parantaa esimerkiksi asentamalla syöttöputki 45° :n kulmaan, jolloin peroksidin pääsy virtaukseen on helpompaa ja luonnollisempaa. Tämä sama ilmiö pätee myös lipeän syöttöön.

4.4 Tulosten yhteenveto

Aiemmissä kappaleissa esitettyjen havaintojen ja teorian mukaan on mahdollista säästää suuria määriä kemikaaleja alkaloinnissa ja syöttöliuoksen valmistuksessa.

Optimointitarve kohdistuu suuremmin tuotantolinjalle TIII-3, sillä mittaukset jakautuvat suuremmalle alueelle ja sen säädettävyyks on heikompi verrattuna TIII-4:seen. Tämän takia TIII-3 kuluttaa suhteessa enemmän kemikaaleja kuin TIII-4. TIII-4:lla säätö ja mittaukset ovat kapeammalla vaihteluvälillä ja sen ajo on optimaalisempaa.

Kemikaalien syötössä (lipeä ja vetyperoksidi) tapahtuu vahvaa mittausten poikkeamista halutusta asetusarvosta. Nämä häiriöt tulisi eliminoida pois, jotta kemikaaleja ei kulu turhaan ja saadaan mahdollisimman tasalaatuiset liuokset. Keinoja, millä syöttöä voi mm. parantaa ovat:

- automaattisäätimien säätöparametrien tarkastus ja kalibrointi ammattihenkilön toimesta
- pH-anturien toiminnan tarkastus ja ylläpito
- asetusarvon asetus hieman alle todellisen halutun arvon (PI-säädin ei laskutapansa vuoksi pääse asetusarvoon täysin)
- kemikaalien syöttö putkisekoittimeen alle 90°-asteen kulmassa (luonnollisempi pääsy virtaukseen, kuin 90°:ssa)
- lipeän laimentaminen (pH helpommin kontrolloitavissa)

Toinen, ehkä merkittävin optimoinnin kohde on suolaliuoksen korkea lipeäpitoisuus. Lipeä suolaliuokseen tulee vetytornien kautta. Suoliuoksen pH ja lipeäpitoisuus ovat korkeammalla tasolla kuin prosessiteknisesti on tarve. Tämä lisää käytännössä turhaan suolahapon ja lipeän käyttöä. Suurin osa tehtaan ylimäärälipeästä on siis kyllästäjän suolavesikierrossa ja tällä on suora vaikutus suolahapon kulutukseen, koska se syötetään elektrolyysiin ja puskuroidaan pH-arvoon alle 7. Keino, millä tätä voidaan parantaa, on optimoida vetytornien pH:t asetusarvon tasolle käyttäen mm. samoja keinoja kuin edellä on listattu. pH:n lasku vetytorneilla vähentää luonnostaan kyllästimeen menevää lipeämäärää.

5 POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Raaka-aineiden taloudellinen ja tehokas käyttö on tärkeä osa jokaista eri teollisuuden osaa. Alati kiristyvät säädökset, ympäristökysymykset ja kilpailu lisäävät raaka-ainetehokkuuden tarvetta entisestään. Kiihtyvän ilmastonmuutoksen myötä on mielestäni tärkeää, että yritykset panostavat erilaisiin kehitysprojekteihin ja edesauttavat sen hidastumista.

Kemianteollisuus on Suomen yksi suurimmista työllistäjistä ja tuo ison osan viennittuloista. Raaka-ainetehokkuuden avulla yhdessä vastuullisen toiminnan kanssa voidaan parantaa yritysten asemaa, kilpailukykyä, vähentää päästöjä ja näin luoda hyvinvointia Suomen ja globaalille taloudelle.

Tämän projektin yhtenä tarkoituksena olikin pyrkiä vaikuttamaan edellä mainittuihin asioihin ja uskon, että näihin tavoitteisiin päästiin. Työssä pyrin myös käyttämään mahdollisimman paljon erilaisia oppimieni taitoja eri aihealueista.

LÄHTEET

Alkalointi. 2018. Kemira Chemicals Oyj. Luettu 30.9.2020. Word-tiedosto. Julkaisematon. Kemiran intra. Vaatii käyttöoikeuden.

Chemical precipitation. 2020. University of California. Luettu 18.11.2020. http://micromaintain.ucanr.edu/Solutions/know/Chemical_precipitation/

Esialkalointi. 2018. Kemira Chemicals Oyj. Luettu 30.9.2020. Word-tiedosto. Julkaisematon. Kemiran intra. Vaatii käyttöoikeuden.

Hypokloriitin tappo. 2018. Kemira Chemicals Oyj. Luettu 30.9.2020. Word-tiedosto. Julkaisematon. Kemiran intra. Vaatii käyttöoikeuden.

Kemira n.d. Konserni. Luettu 30.9.2020. <https://www.kemira.com/fi/konserni/>

Kiteytys. 2018. Kemira Chemicals Oyj. Luettu 30.9.2020. Word-tiedosto. Julkaisematon. Kemiran intra. Vaatii käyttöoikeuden.

Kuivaus. 2018. Kemira Chemicals Oyj. Luettu 30.9.2020. Word-tiedosto. Julkaisematon. Kemiran intra. Vaatii käyttöoikeuden.

Kärkkäinen, H. 2015. VEDYN KÄYTÖN TARKASTELU KEMIRA CHEMICALS OY:N JOUTSENON TEHTAILLA. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Diplomityö.

Maaninka, J. klooraattiteknologian asiantuntija, Kemira. 2020. Haastattelu 8.10.2020. Haastattelija Lindberg, H. Tampere.

Mantech. n.d. MT series of Automated Environmental Titration and Multi Parameter Analyzers. Luettu. 4.12.2020. <https://mantech-inc.com/analysis-systems/automated-titration-analysis/>

Natriumklooraattielektrolyysi. 2011. Kemira Chemicals Oyj. Luettu 30.9.2020. Word-tiedosto. Julkaisematon. Kemiran intra. Vaatii käyttöoikeuden.

Overview of chemicals available to treat amd. 2011. Lehigh University. Luettu 12.11.2020. <https://ei.lehigh.edu/envirosci/enviroissue/amd/links/chem1.html>

Sakashita, M., Sato, N. 1976. Ion selectivity of chromium hydroxide and chromium-nickel mixed hydroxide precipitate membranes. Hokkaido University. Luettu 6.10.2020. https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcorr1974/25/1/25_1_3/pdf

Shams El Din, A., Mohammed, A. 1998. Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite. ScienceDirect. Luettu 6.10.2020. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916498000344>

Vahvat & heikot protolyytit (vesiliuoksessa) ja protolyysireaktiot. 2016. Sievin lukio. Luettu 8.11.2020. PDF-tiedosto. <https://peda.net/sievi/sievin-lukio/oppi-ai->

[neet2/kemia/kemia-5/tkap/luvut-2-1-2-22:file/download/25664a8875186e45bc4a2967786feea8139f231d/Reaktiot_ja_tasapaino_KE5_LUKU2.1-2.2.pdf](#)

Vedynpesu. 2018. Kemira Chemicals Oyj. Luettu 30.9.2020. Word-tiedosto. Julkaisematon. Kemiran intra. Vaatii käyttöoikeuden.

Äetsän yleisesittely. 2019. Kemira Chemicals Oyj. Luettu 30.9.2020. Power-Point-esitys. Julkaisematon. Kemiran intra.

LIITTEET

Liite 1. Veden laadun muuttujat

1 (2)

Vedenlaatumuuttuja	Pitoisuus	Luokitus	Lähde
Kokonaisfosfori tarkoittaa veden sisältämän fosforin eri muotojen kokonaismäärää. Tärkeä veden rehevyyden arvioinnissa käytetty ravinnepitoisuus. Kesäikana otetut näytteet kuvaavat parhaiten veden rehevyytystasoa. Fosforia pääsee veteen luonnonhuuhtoutumana fosforipitoisista kivistä rapautumalla ja ihmistoiminnasta lähinnä maa- ja metsätaloudesta, asutuksen, turvetuotannon, kalankasvatuksen ja teollisuuden jätevesistä.	< 15 µg/l 15 - 25 µg/l 25 - 100 µg/l > 100 µg/l	karu lievästi rehevä rehevä erittäin rehevä	1)
Kokonaistyyppi on fosforin ohella rehevöitymisen kannalta tärkeä ravinne. Kesäikana otetut näytteet kuvaavat parhaiten veden rehevyytystasoa. Tyypillisiä tyyppikuormituksen lähteitä; maa- ja metsätalous, asutuksen jätevedet, turvetuotanto ja teollisuuden jätevedet. Ravinnekkuormituksen vaikutus on suurin kesän ja syksyn pienten virtaamien aikana, jolloin pitoisuuksien laimentuminen jokiuomassa on vähäistä ja perustuotanto on voimakkaimmillaan.	< 400 µg/l 400 - 600 µg/l 600 - 1500 µg/l > 1500 µg/l	karu lievästi rehevä rehevä erittäin rehevä	1)
Klorofylli-a kuvaa lehtivihreällisten planktonlevien runsautta vedessä ja kuvaa järven rehevyytystasoa. Näytteet otetaan kesällä ja soveltuvat paremmin järviin kuin jokivesiin.	< 3 µg/l 3 - 7 µg/l 7-40 µg/l > 40 µg/l	karu lievästi rehevä rehevä erittäin rehevä	1)
Rautaa esiintyy vedessä liuenneena, saostumana tai sitoutuneena humukseen. Raudan olomuoto riippuu veden pH:sta ja happipitoisuudesta. Happipitoisessa vedessä rauta sitoo fosforia ja vaikuttaa myös vesistön rehevyyteen. Rautapitoisuudet vaihtelevat vesistökohtaisesti valuma-alueen ominaisuuksista riippuen. Suoivaltaisilla alueilla rautapitoisuudet ovat yleensä suuria. Veden rautapitoisuudet ovat suurimmillaan juuri ennen kevätulvan huippua.	< 200 µg/l 500 - 1000 µg/l 1000 - 2000 µg/l	talousvesi sisävedet suoivaltaiset valuma-alueet	2)
Kiintoaine määrä kuvaa vedessä olevaa hiukkasmaista ainesta. Kiintoainepitoisuutta lisäävät mm. jätevesikuormitus, runsas biomassa näytteessä (levät) tai eroosion kuljettama aines (savisamennus). Jokivesissä kiintoainepitoisuus vaihtelee voimakkaasti. Kiintoainepitoisuudet ovat pienimmillään talvella ja suurimmillaan ennen ensimmäistä tulvahuippua. Kesällä jokien kiintoainekulkeuma on yleensä vähäistä. Kovien syysateiden jälkeen kiintoainekulkeuma on miltei yhtä suuri kuin kevään sulamisvesien aikaan.	< 1 mg/l 1 - 3 mg/l < 25 mg/l	kirjas avovesiaika ei haittaa kalastolle	2)
Sameus kuvaa vedessä esiintyvää sameutta. Jokivedet ovat yleensä järvesiä sameampia, voimakkaamman eroosion takia. Jokivesissä sameuden vaihtelu on kiintoainepitoisuuden tapaan voimakasta vuodenajasta ja sadannasta riippuen	< 1 FTU 1 - 5 FTU > 5 FTU	kirjas lievästi samea silminnähdyn samea	2)
Veden väriin vaikuttavat valuma-alueen soilta ja maaperästä huuhtoutuneet humusaineet, rauta, vedessä olevat levät sekä kiinteät ja liuenneet aineet. Pääasiallinen veden väriä säätelevä tekijä on humuspitoisuus. Suomessa humuksen antama ruskea väri on luonteenomainen piirre suurimmalle osalle vesistöistä. Väriarvoissa on voimakasta vuodenaikojen ja vuosien välistä vaihtelua, joka johtuu pääasiassa valumaolojen muutoksista. Runsaat sateet yleensä nostavat ja kuivat jaksot laskevat väriarvoja.	< 15 mgPt/l 20 - 40 mgPt/l 40 - 100 mgPt/l > 100 mgPt/l > 30 mgPt/l 30-90 mgPt/l > 90 mgPt/l	väritön lievästi humuspitoinen humuspitoinen erittäin humuspitoinen vähähumuksinen keskihumuksinen runsashumuksinen	3) 4)

(jatkuu)

2 (2)

<p>Kemiallinen hapenkulutus (COD_{Mn}) kuvaa veden sisältämien kemiallisesti hapettuvien orgaanisten aineiden määrää, eli vedessä olevaa eloperäistä ainetta, joka voi olla humusta, jätevetä, karjatalouden päästöjä tai luonnonhuuhtoutumaa. Kuten väriarvot myös COD_{Mn}-arvot vaihtelevat valumaolojen mukaan.</p>	<p>< 4 mg/l 4 - 10 mg/l 10 - 20 mg/l</p>	<p>kirkas väritön humusvedet</p>	2)
<p>Veden normaali happamuus eli pH on lähellä neutraalia (pH 7). Vesien eliöstö on sopeutunut elämään pH-alueella 6,0 - 8,0. Suomen vesistöissä pH on yleensä lievästi hapanta 6,5 - 6,8 luontaisesta humuskuormituksesta johtuen. Normaalisti pH on talvella hieman alhaisempi kuin kesällä. Kesäaikana levätuotanto kohottaa lievästi päällysveden pH-tasoa. Hyvin voimakas leväkukinta (esim. sinilevät) saattaa kohottaa pH:n arvoihin 8-10. Hapan laskeuma osaltaan alentaa vesiemme pH-tasoa. Veden pH on pienimmillään kevättulvan aikana. pH:n kevättulvan aikainen lasku on voimakkaimmillaan latvavesissä, joissa tulvan aikana saattaa hetkellisesti virrata lähes pelkäästään lumensulamisvettä (pH noin 4,5) kun joen suulla pH harvoin laskee alemmas kuin 5,5 lukuun ottamatta alunamaa-alueita. Happamoituminen alkaa tuntua eliöstössä pH:n laskiessa tason 6,0 alapuolelle. pH-tason 5,5 alapuolella häiriintyy särjen ja lohikalajien</p>	<p>< 4 mg/l 4 - 10 mg/l 10 - 20 mg/l > 20 mg/l</p>	<p>niukkahumuksinen vähähumuksinen keskihumuksinen runsashumuksinen</p>	
<p>Alkaliteetti mittaa veden kykyä vastustaa pH:n muutosta siihen happoa lisättäessä (puskurikyky). Vesistön happamoituminen näkyy ensin alkaliteetin laskuna ja vasta sen jälkeen pH-arvoissa. Puskurikyky riippuu pitkälle vesistön valuma-alueen laadusta. Karut, kallioiset tai ohuen moreenikerroksen omaavat valuma-alueet ovat tyypillisiä happamoituville vesistöille. Valuma-alueen peltovaltaisuus vähentää happamoitumista. Kevään sulamisvedet laskevat yleensä alkaliteettiä. Vesistön puskurikykyä kuvaa parhaiten syyskierron aikana otetut näytteet jolloin vesi on tasalaausta.</p>	<p>> 7 7 < 7</p>	<p>emäksinen neutraali hapan</p>	
<p></p>	<p>6,5 - 6,8 6,0 - 8,0</p>	<p>lievästi hapan, tyypillinen arvo Suomen vesistöissä vesieliöstö sopeutunut elämään tällä tasolla särjen ja lohikalajien lisääntymisen häiriintyy</p>	
<p></p>	<p>< 5,5</p>	<p></p>	
<p>Sähkönjohtavuus ilmaisee veteen liuenneiden suolojen määrää. Suuri arvo kertoo korkeasta suolapitoisuudesta. Sisävesissä sähkönjohtavuutta lissävät lähinnä natrium, kalium, kalsium, magnesium sekä kloridit ja sulfaatit. Sähkönjohtavuusarvojen vuodenaikavaihtelu on vähäistä. Suolojen määrää lisäävät mm. jätevedet ja peltolannoitus.</p>	<p>> 0,2 mmol/l 0,1 - 0,2 mmol/l 0,05 - 0,1 mmol/l 0,01 - 0,05 mmol/l < 0,01 mmol/l</p>	<p>hyvä tyydyttävä välttävä huono loppunut</p>	5)
<p>Hapen kyllästysprosentilla eli kyllästysasteella tarkoitetaan todettua hapen määrää prosentteina siitä määrästä, jonka vesi voi enintään sisältää ko. lämpötilassa. Kylmä vesi voi sisältää enemmän happea kuin lämmin.</p>	<p>< 5 mS/m 5 - 10 mS/m 50 - 100 mS/m</p>	<p>alhainen johtokyky sisävedet jätevedet</p>	2)
<p></p>	<p>85-110 % 80-110 % 70-80 ja 110-120 % 40-70 ja 120-150 % 0 ja > 150 %</p>	<p>Erinomainen Hyvä Tyydyttävä Välttävä Huono</p>	6)
<p>1) Forsberg, C. ja Ryding, S.-O. 1980. 2) Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry:n www-sivut 3) Ympäristöhallinnon www-sivut 4) Vesipuidirektiivi 5) Oravainen, R. 1999. Opasvihkonen vesistötulosten tulkitsemiseksi havaintoesimerkein varustettuna.. 6) Vesi ja ympäristöhallitus 1998. Vesistöjen laadullisen käyttökelpoisuuden luokittaminen. 48 s. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja 20.</p>			

Liite 2. Suuretaulukko pH-asteilla 7–14.

1 (2)

pH	pOH	c (mol/l)	m (kg/m ³)	m (g/l)	n (mol)	NaOH V (l/l)
14	0	1	39,99000	39,99000	1	26,6600000
13,9	0,1	0,794328	31,76519	31,76519	0,794328	21,1767907
13,8	0,2	0,630957	25,23198	25,23198	0,630957	16,8213228
13,7	0,3	0,501187	20,04248	20,04248	0,501187	13,3616516
13,6	0,4	0,398107	15,92031	15,92031	0,398107	10,6135372
13,5	0,5	0,316228	12,64595	12,64595	0,316228	8,4306322
13,4	0,6	0,251189	10,04503	10,04503	0,251189	6,6966892
13,3	0,7	0,199526	7,97905	7,97905	0,199526	5,3193693
13,2	0,8	0,158489	6,33799	6,33799	0,158489	4,2253253
13,1	0,9	0,125893	5,03444	5,03444	0,125893	3,3562951
13	1	0,1	3,99900	3,99900	0,1	2,6660000
12,9	1,1	0,079433	3,17652	3,17652	0,079433	2,1176791
12,8	1,2	0,063096	2,52320	2,52320	0,063096	1,6821323
12,7	1,3	0,050119	2,00425	2,00425	0,050119	1,3361652
12,6	1,4	0,039811	1,59203	1,59203	0,039811	1,0613537
12,5	1,5	0,031623	1,26459	1,26459	0,031623	0,8430632
12,4	1,6	0,025119	1,00450	1,00450	0,025119	0,6696689
12,3	1,7	0,019953	0,79791	0,79791	0,019953	0,5319369
12,2	1,8	0,015849	0,63380	0,63380	0,015849	0,4225325
12,1	1,9	0,012589	0,50344	0,50344	0,012589	0,3356295
12	2	0,01	0,39990	0,39990	0,01	0,2666000
11,9	2,1	0,007943	0,31765	0,31765	0,007943	0,2117679
11,8	2,2	0,00631	0,25232	0,25232	0,00631	0,1682132
11,7	2,3	0,005012	0,20042	0,20042	0,005012	0,1336165
11,6	2,4	0,003981	0,15920	0,15920	0,003981	0,1061354
11,5	2,5	0,003162	0,12646	0,12646	0,003162	0,0843063
11,4	2,6	0,002512	0,10045	0,10045	0,002512	0,0669669
11,3	2,7	0,001995	0,07979	0,07979	0,001995	0,0531937
11,2	2,8	0,001585	0,06338	0,06338	0,001585	0,0422533
11,1	2,9	0,001259	0,05034	0,05034	0,001259	0,0335630
11	3	0,001	0,03999	0,03999	0,001	0,0266600
10,9	3,1	0,000794	0,03177	0,03177	0,000794	0,0211768
10,8	3,2	0,000631	0,02523	0,02523	0,000631	0,0168213
10,7	3,3	0,000501	0,02004	0,02004	0,000501	0,0133617
10,6	3,4	0,000398	0,01592	0,01592	0,000398	0,0106135
10,5	3,5	0,000316	0,01265	0,01265	0,000316	0,0084306
10,4	3,6	0,000251	0,01005	0,01005	0,000251	0,0066967
10,3	3,7	0,0002	0,00798	0,00798	0,0002	0,0053194
10,2	3,8	0,000158	0,00634	0,00634	0,000158	0,0042253
10,1	3,9	0,000126	0,00503	0,00503	0,000126	0,0033563
10	4	0,0001	0,00400	0,00400	0,0001	0,0026660

9,9	4,1	7,94E-05	0,00318	0,00318	7,94E-05	0,0021177
9,8	4,2	6,31E-05	0,00252	0,00252	6,31E-05	0,0016821
9,7	4,3	5,01E-05	0,00200	0,00200	5,01E-05	0,0013362
9,6	4,4	3,98E-05	0,00159	0,00159	3,98E-05	0,0010614
9,5	4,5	3,16E-05	0,00126	0,00126	3,16E-05	0,0008431
9,4	4,6	2,51E-05	0,00100	0,00100	2,51E-05	0,0006697
9,3	4,7	2E-05	0,00080	0,00080	2E-05	0,0005319
9,2	4,8	1,58E-05	0,00063	0,00063	1,58E-05	0,0004225
9,1	4,9	1,26E-05	0,00050	0,00050	1,26E-05	0,0003356
9	5	1E-05	0,00040	0,00040	1E-05	0,0002666
8,9	5,1	7,94E-06	0,00032	0,00032	7,94E-06	0,0002118
8,8	5,2	6,31E-06	0,00025	0,00025	6,31E-06	0,0001682
8,7	5,3	5,01E-06	0,00020	0,00020	5,01E-06	0,0001336
8,6	5,4	3,98E-06	0,00016	0,00016	3,98E-06	0,0001061
8,5	5,5	3,16E-06	0,00013	0,00013	3,16E-06	0,0000843
8,4	5,6	2,51E-06	0,00010	0,00010	2,51E-06	0,0000670
8,3	5,7	2E-06	0,00008	0,00008	2E-06	0,0000532
8,2	5,8	1,58E-06	0,00006	0,00006	1,58E-06	0,0000423
8,1	5,9	1,26E-06	0,00005	0,00005	1,26E-06	0,0000336
8	6	1E-06	0,00004	0,00004	1E-06	0,0000267
7,9	6,1	7,94E-07	0,00003	0,00003	7,94E-07	0,0000212
7,8	6,2	6,31E-07	0,00003	0,00003	6,31E-07	0,0000168
7,7	6,3	5,01E-07	0,00002	0,00002	5,01E-07	0,0000134
7,6	6,4	3,98E-07	0,00002	0,00002	3,98E-07	0,0000106
7,5	6,5	3,16E-07	0,00001	0,00001	3,16E-07	0,0000084
7,4	6,6	2,51E-07	0,00001	0,00001	2,51E-07	0,0000067
7,3	6,7	2E-07	0,00001	0,00001	2E-07	0,0000053
7,2	6,8	1,58E-07	0,00001	0,00001	1,58E-07	0,0000042
7,1	6,9	1,26E-07	0,00001	0,00001	1,26E-07	0,0000034
7	7	1E-07	0,00000	0,00000	1E-07	0,0000027